

БАКАЛАВРИАТ И СПЕЦИАЛИТЕТ

# БИОНЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. В. Егоров



[www.e.lanbook.com](http://www.e.lanbook.com)



**ЭБС  
ЛАНЬ**

В. В. ЕГОРОВ

# БИОНЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

*Учебное пособие*

Издание третье,  
стереотипное



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ  
МОСКВА · КРАСНОДАР  
2019

УДК 546

ББК 28.072я73

**Е 30** Егоров В. В. Бионеорганическая химия : учебное пособие / В. В. Егоров. — 3-е изд., стер. — Санкт-Петербург : Лань, 2019. — 412 с. : ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература). — Текст : непосредственный.

**ISBN 978-5-8114-4494-6**

Учебное пособие относится к разделу биохимии, посвященному химии и биологии элементов и их неорганических соединений. Особое место занимают медицинские аспекты.

Предназначено для студентов биологических, сельскохозяйственных и медицинских, в том числе ветеринарных вузов, обучающихся по направлениям подготовки и специальностям, входящим в УГС: «Биология», «Промышленная экология и биотехнологии», «Науки о здоровье и профилактическая медицина», «Ветеринария и зоотехния».

УДК 546

ББК 28.072я73

**Рецензенты:**

*Л. В. ТОПОРОВА* — доктор сельскохозяйственных наук, профессор Московской государственной академии ветеринарной медицины и биотехнологии им. К. И. Скрябина;

*С. Н. ПРЕОБРАЖЕНСКИЙ* — доктор ветеринарных наук, профессор Московской государственной академии ветеринарной медицины и биотехнологии им. К. И. Скрябина.

**Обложка**

*Е. А. ВЛАСОВА*

© Издательство «Лань», 2019

© В. В. Егоров, 2019

© Издательство «Лань»,  
художественное оформление, 2019

## ВВЕДЕНИЕ

Бионеорганическая химия как раздел биохимии — наука о месте и роли химических элементов и их неорганических соединений в организме. Часто ее понимают достаточно узко как биохимию координационных соединений металлов, но такое восприятие дисциплины снижает ее ценность для ученых и педагогов. Например, в этом случае не рассматриваются такие важные для организма соединения, как вода, пероксид водорода, соляная кислота, фосфаты и пр. В этой связи в данной работе будут обсуждаться все известные сегодня биогенные (эссенциальные), а также примесные элементы в организме и их биоактивные неорганические производные.

Основными задачами бионеорганической химии являются:

1) анализ места и функций элементов и неорганических соединений на их основе в природе и организме;

2) исследование влияния элементов, их неорганических соединений на организм;

3) изучение взаимодействия металлов с биолигандами, атомами и ионами неметаллов, моделирование биохимических процессов;

4) использование полученных результатов в медицине;

5) применение этих результатов в охране окружающей среды и агротехнике.

## Глава 1

### МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В ОРГАНИЗМЕ

#### 1.1. СОДЕРЖАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В ОРГАНИЗМЕ, ИХ РОЛЬ

Напомним, что любой живой организм состоит из воды, органических и неорганических соединений, в том числе газов. Так, в организме взрослого человека около 60–70% масс. воды, около 30% приходится на органические и порядка 5% — на неорганические вещества. Из 110 химических элементов, известных науке сегодня, 81 обнаружен в организме человека. Для них известен следующий закон.

**Биогеохимический закон В. И. Вернадского.** Содержание элемента в природе, в том числе биологической, уменьшается по мере увеличения его атомной массы.

Исключение составляют, например, железо у высших животных (так называемый железный пик), обеспечивающее, в первую очередь, связывание и транспорт кислорода, и магний у растений (так называемый магниевый пик), ответственный за фотосинтез.

Таким образом, если говорить о конкретных элементах, то их распространенность в живой и неживой природе существенно различается. Основным элементом во Вселенной — водород, а на Земле больше половины массы земной коры приходится на кислород, 20% — на кремний. Восемнадцать элементов (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, H, Ti, C, Cl, P, S, N, Mn, F, Ba) составляют 99,8% массы земной коры, причем на восемь из них (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg) приходится ее основная масса (98%). В живом организме преобладают шесть элементов-неметаллов: C, H, O, N, P, S, на долю которых приходится 97,4% массы всего организма. Эти элементы называются органогенами. Они образуют биомолекулы, т. е. являются строительными. Из металлов к биогенным относятся десять элементов. Это непереходные: Na, K, Mg, Ca и переходные металлы: Mn, Fe, Co, Cu, Zn и Mo.

Заметим, что элементный состав живого вещества сильно отличается от земной коры и ближе к составу морской воды (за исключением углерода и кальция). Дело в

том, что хотя приведенный закон Вернадского включает и биосферу, однако поступление и накопление отдельных элементов в конкретном живом организме имеет свои особенности, связанные и с организмом, и со средой.

**Правило аккумуляции.** Любое соединение поглощается организмом, если его концентрация в нем (так называемое биологическое сродство) может быть выше, чем в окружающей природе.

В основе своей живые организмы «предпочитают» соединения тех элементов, которые способны образовывать достаточно прочные, но лабильные связи, в том числе различной кратности. Именно поэтому все органические вещества — это соединения углерода. Водород и кислород гораздо менее лабильные атомы, образующие уникальную среду существования — воду. И вода, и сами указанные элементы, их ионы — участники кислотно-основных и окислительно-восстановительных реакций.

Неметаллы: азот, фосфор, сера и металлы: железо, медь, молибден, марганец отличаются особой лабильностью при образовании соединений. Если перечисленные неметаллы относятся к строительным элементам и входят в состав биомолекул (встречаются и в составе неорганических ионов), то металлы являются функциональными в организме и подчиняются следующему правилу.

**Правило Дж. Бернала.** Функциональными в организме являются элементы, встречающиеся в природе в различной степени окисления.

Действительно, они в большинстве способны проявлять разнообразные степени окисления ( $\text{Cu}^{+1,+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2,+3}$  и т. д.) и разные координационные числа и в природе, и в организме в составе его биомолекул, в первую очередь ферментов, но их количество здесь относительно невелико. В то же время элементы, имеющие в окружающей среде постоянную степень окисления (натрий, калий, кальций, магний), формируют стабильные системы в организме, такие как биологические жидкости и каркасные структуры (кости, панцирь и др.). Их содержание велико. Например, у человека весом 70 кг содержится кальция 1700 г, калия — 250, натрия — 70, магния — 42 г. Далее следуют железо — 5 г и цинк — 3 г.

Все элементы по их содержанию в организме условно делятся на макро-, микро- и ультрамикроэлементы. Макроэлементы — элементы, содержание каждого из которых превышает 0,005–0,001% массы тела. Это углерод, водород, кислород, азот. К ним часто относят фосфор, серу, кальций, хлор, фтор, калий, магний и натрий. В сумме макроэлементы составляют около 99% массы тела человека. Микроэлементы — те, содержание которых не превышает 0,005% для каждого отдельно взятого элемента. Это I, Cl, Fe, Na, Mg, Cu, Co, Zn. Часто к ним добавляют Mn, Mo, Se, Cr, Ni, Sn, Si, F, V, содержание которых еще меньше, но биологическая роль очевидна. Ультрамикроэлементы содержатся в организме в следовых количествах (содержание менее 0,00001%). К ним относят золото, уран, ртуть, свинец и другие, выяснение биологической роли которых — дело ближайшего будущего.

Макроэлементы встречаются в различных местах организма. Они, как отмечалось, образуют несущие ткани и обеспечивают свойства его среды, поддерживая определенные значения pH, осмотического давления, сохраняя солевой баланс и кислотно-основное равновесие, и т. п. Микроэлементы, в отличие от макроэлементов, как правило, концентрируются в определенных тканях (табл. 1), принимая участие в обеспечении их функций в составе катализаторов, кофакторов, гормонов, витаминов и пр.

*Таблица 1*

**Содержание некоторых микроэлементов в организме человека  
(в усл. ед.)**

Орган, ткань	Cu	Zn	Mn	Cr	Mo	Co
Аорта	97	1900	11	4,5	0–4	2–4
Мозг	370	820	20	0,8	0–4	0–2
Сердце	350	2800	23	3,4	0–4	2–3
Почки	270	4900	91	2,2	33	4–5
Печень	680	3800	130	1,5	81	4–5
Мышцы	85	4800	6	2,3	0–4	3–5
Яичник	130	1800	18	49	0–4	0–2
Поджелудочная железа	150	2400	110	3,7	0–4	1–3
Предстательная железа	110	9200	19	2,2	0–4	1–3
Кожа	120	1000	22	41	1–5	3–5

Содержание макроэлементов в организме достаточно постоянно, но даже сравнительно большие (временные) отклонения от нормы совместимы с жизнью. Так, содержание воды и, соответственно, водорода и кислорода может изменяться в пределах десятка процентов. Для микроэлементов, наоборот, незначительное отклонение от нормы вызывает тяжелые заболевания. Например, дефицит фтора вызывает кариес зубов, дефицит йода — эндемический зоб, избыток молибдена — эндемическую подагру. В результате можно сформулировать следующее правило.

**Правило.** Содержание макроэлемента в организме может варьироваться в определенных пределах, не приводя к нарушениям, а содержание микроэлемента — нет.

Анализ на содержание отдельных элементов, в том числе микроэлементов в органах и тканях, — чувствительный диагностический тест, позволяющий прогнозировать и лечить различные заболевания (табл. 2).

*Таблица 2*

**Характерные симптомы дефицита химических элементов  
в организме человека**

Элемент	Типичный симптом
Ca	Замедление роста скелета
Mg	Мышечные судороги
Fe	Анемия, нарушение иммунной системы
Zn	Повреждение кожи, замедление роста, замедление полового созревания
Cu	Слабость артерий, нарушение деятельности печени, вторичная анемия
Mn	Бесплодие, ухудшение роста скелета
Mo	Замедление клеточного роста, склонность к кариесу
Co	Злокачественная анемия
Ni	Учащение депрессий, дерматиты
Cr	Симптомы диабета
Si	Нарушение роста скелета
Se	Мышечная, в частности сердечная слабость
F	Кариес зубов
I	Нарушение работы щитовидной железы, замедление метаболизма



Так, снижение содержания цинка в плазме крови является следствием инфаркта миокарда, уменьшение лития в крови — показатель гипертонии, увеличение концентрации меди в спинномозговой жидкости свидетельствует о заболевании центральной нервной системы.

Содержание микроэлементов меняется с возрастом. Известно, что концентрация кадмия в почках и молибдена в печени повышается к старости. Максимальное количество цинка содержится в организме в период полового созревания, а минимальное — в старости. Содержание ванадия и хрома также значительно снижается с возрастом. Отсюда следует, что многие микроэлементы особенно важны детям в период интенсивного роста костей, мышц и внутренних органов организма (см. табл. 3, где данные требуется сравнивать с учетом массы тела взрослого и ребенка).

Таблица 3

**Суточное поступление химических элементов  
в организм человека**

Химический элемент	Суточное поступление, мг	
	взрослые	дети
K	2000–5500	530
Na	110–3300	260
Ca	800–1200	420
Mg	300–400	60
Zn	15	5
Fe	10–15	7
Mn	2,0–5,0	1,3
Cu	1,5–3,0	1
Mo	0,075–0,250	0,06
Cr	0,05–0,2	0,04
Co	Около 0,2 (витамин B <sub>12</sub> )	0,001
Cl	3200	470
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	800–1200	210
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10	—
I	0,15	0,07
Se	0,05–0,07	—
F	1,5–4,0	0,6

Роль макроэлементов, их неорганических соединений в организме хорошо известна. Например, основное количество кальция и фосфора находится у нас в костях в виде гидрофосфата кальция  $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ , а максимальное количество хлора — в желудочном соке в виде соляной кислоты. Функции многих микроэлементов также описаны. Следует заметить, что большинство из них — металлы, а из металлов больше половины являются переходными или *d*-элементами. Последние в организме образуют координационные соединения со сложными органическими молекулами. Так, установлено, что многие ферменты содержат ионы переходных металлов. Например, известно, что марганец входит в состав двенадцати различных ферментов, железо — в состав почти семидесяти, медь — около тридцати, а цинк — более ста. Микроэлементы называют жизненно необходимыми, если при их отсутствии или недостатке в пище нарушается нормальная жизнедеятельность организма. Характерным признаком такого элемента является куполообразный, или трехфазный, вид кривой «устойчивость организма — доза» (рис. 1).

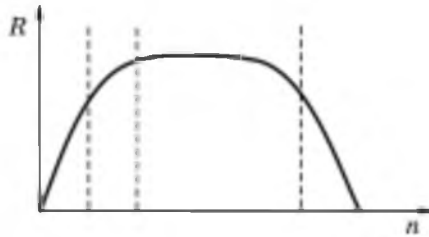


Рис. 1

*Зависимость устойчивости организма (R)  
от дозы жизненно необходимого элемента (n)*

При недостаточном поступлении и, как результат, снижении содержания данного элемента, как отмечалось, организму наносится существенный ущерб. Он функционирует на грани выживания (первая фаза — левая часть кривой на рис. 1). Часто это объясняется понижением активности ферментов, которыми управляет (кофермент) или в состав которых входит данный элемент. При повышении содержания элемента устойчивость организма возрастает и достигает нормы (плато — центральная часть кривой на рис. 1). При дальнейшем увеличении количест-

ва элемента проявляется его негативное действие (третья фаза, или снижение устойчивости, — правая часть кривой на рис. 1), а в пределе не исключается и летальный исход.

Например, недостаток в организме железа приводит к анемии, так как оно входит в состав гемоглобина крови (у взрослого человека в крови около 2,6 г железа). В процессе жизнедеятельности в организме происходят постоянный распад и синтез гемоглобина. Для восполнения потерь человеку необходимо поступление около 12 мг этого элемента в сутки. Однако избыток железа в организме тоже вреден. С ним связан сидероз глаз и легких — заболевания, вызываемые отложением соединений железа в тканях этих органов. Недостаток в организме меди приводит к деструкции кровеносных сосудов, патологическому росту костей, дефектам в соединительных тканях. Считают, что дефицит меди служит одной из причин раковых заболеваний. Однако избыток меди в организме приводит к нарушению психики и параличу некоторых органов (болезнь Вильсона). Нормальная концентрация ионов калия в межклеточной жидкости составляет 4–5 мМ. Повышение ее до 8 мМ вызывает аномалии в нервной системе, приводит к ослаблению сердечной деятельности и в пределе к смертельному исходу.

Если говорить о микро- и ультрамикрорезиентах, то многие из них, особенно тяжелые, в определенных, причем достаточно малых концентрациях являются ядами для организмов. В таблице 4 представлены эти элементы в соответствии с их положением в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Известно, что все они (исключение — бериллий и барий) образуют прочные сульфидные соединения. Поэтому полагают, что их токсическое действие часто связано с блокированием определенных функциональных белков путем модификации их заместителей, в частности, сульфгидрильных групп или же с вытеснением из ферментов ионов других металлов.

Кроме того, ряд элементов в организме считают примесными. Их функции пока непонятны, но сам факт их присутствия в организме в определенных концентрационных пределах должен насторожить, поскольку может быть связан с определенной их ролью в конкретных процессах, пока не открытых наукой.

Таблица 4

## Микроэлементы в организме

Период	Группа						
	I	II	III	IV	V	VI	VIII
2	—	Be	—	—	—	—	—
4	—	—	—	—	As	Se	Ni
5	Ag	Cd	—	—	Sb	Te	Pd
6	Au	Ba Hg	Tl	Pb	Bi	—	Pt

Диаграмму «устойчивость организма — доза» для ультрамикроэлементов часто представляют в виде второй и третьей фаз (рис. 1), как показано на рисунке 2. Это не вполне верно, так как понижение содержания таких элементов в организме ниже нормы, пусть и ничтожной, также может вызывать негативные явления.

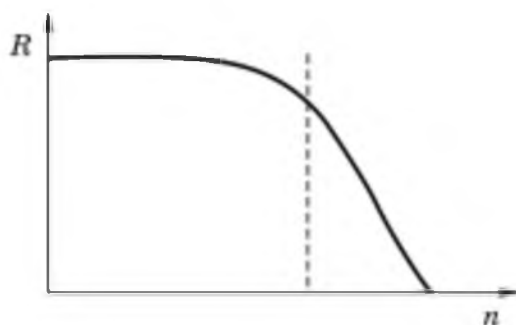


Рис. 2

*Зависимость ответной реакции (R) от дозы (n)  
для ультрамикроэлементов*

Из этих примеров видно, что концентрация элемента в организме играет весьма существенную роль. Среди так называемых примесных элементов имеются такие, которые в малых дозах обладают эффективными лечащими свойствами. Так, давно было замечено бактерицидное свойство серебра и его солей. Еще пример. Мышьяк — сильный яд, нарушающий сердечно-сосудистую систему, поражающий почки и печень, в небольших дозах полезен. Например, его прописывают для улучшения аппетита.

Два слова о химических соединениях. Изучением различных типов органических соединений, обнаруженных в

живых организмах, их структуры и свойств занимается биохимия. В зависимости от сложности структуры органические соединения можно условно разделить на простые — аминокислоты, сахара и жирные кислоты, более сложные — пигменты, гормоны, витамины и некоторые коферменты и самые сложные — белки и нуклеиновые кислоты. Свойства органических веществ определяются не только составом и строением молекул, но и их конформацией, а также характером взаимодействий с другими соединениями.

Неорганических (минеральных) соединений, как отмечалось, в организме меньше, чем органических, но они также жизненно необходимы. К ним относятся, во-первых, вода, а также газы, кислоты и их соли. Значительная часть последних встречается в растворенном состоянии. Другая часть в виде нерастворимых осадков образует костную ткань (фосфаты кальция), раковины моллюсков (карбонат кальция) и пр. Ряд элементов в виде солей, как отмечалось, встречается достаточно редко, как правило, в составе комплексов с органическими лигандами. Несмотря на это, они оказывают существенное влияние на активность и скорость большинства биохимических процессов. Например, без них невозможно нормальное усвоение пищи или синтез гормонов и других биологически активных соединений. При дефиците указанных веществ в организме возникают специфические нарушения, приводящие к характерным заболеваниям. Общее содержание минеральных веществ в тканях определяется по количеству золы после их минерализации, а отдельные элементы, их ионы — в результате ее анализа.

Говоря о движении элемента в биосфере, следует обратить внимание на следующий закон.

**Закон биогенной миграции атомов — закон цикличности (В. И. Вернадский).** В биосфере миграция (*циклическая*. — *Авт.*) химических элементов происходит при обязательном участии организмов.

Миграция химических элементов на земной поверхности и в биосфере в целом осуществляется или при непосредственном участии живого вещества (биогенная миграция), или же протекает в среде, геохимические особенности которой обусловлены живым веществом, как тем,

которое в настоящее время составляет биосферу, так и тем, которое существовало на Земле в течение всей геологической истории.

## 1.2. МЕТАЛЛЫ В ОРГАНИЗМЕ

### Классификация биометаллов

Химические элементы, из которых построены наиболее важные биополимеры (белки и нуклеиновые кислоты), называются органогенами. Их шесть: Н, О, N, С, Р, S. В этом ряду присутствуют все валентности от I до VI. Составом, строением и превращениями в организме сложных биополимеров, состоящих из этих шести элементов, как отмечалось, занимается биохимия и биоорганическая химия. Бионеорганическая химия — это раздел науки, в рамках которого до недавнего времени исследовался состав, строение и функции в основном металлсодержащих соединений в организме, но сегодня ее понимают шире как биохимию элементов и их неорганических соединений. Металлы, присутствие которых необходимо для нормального функционирования организма, называются жизненно необходимыми (эссенциальными). Таких биометаллов десять. Это непереходные: Na, K, Mg, Ca, Zn и переходные элементы: Mn, Fe, Co, Cu, Mo.

Характерный признак жизненно необходимых элементов — это колоколообразный вид кривой «доза металла — ответная реакция организма» (см. рис. 1). При малых содержаниях такого элемента в организме человека функционирование происходит на пределе выживания за счет компенсаторных механизмов. Это объясняется, в первую очередь, снижением активности ферментов, в состав которых входит данный элемент. При повышении дозы этого элемента ответная реакция организма возрастает, достигая нормы. Дальнейшее увеличение дозы приводит к снижению функции вследствие токсичного действия избытка элемента вплоть до летального исхода. Например, нормальная концентрация ионов калия в межклеточной жидкости составляет 4–5 мМ. Повышение ее до 8 мМ вызывает аномалии в нервной системе, приводит к ослаблению сердечной деятельности и смертельному исходу.

Примесными называются микроэлементы, при малом содержании которых организм может нормально функционировать. Токсичные металлы (Hg, Cd, Pb, As) оказывают в основном вредное воздействие на организм, и кривая доза — ответная реакция для них находится в основном в отрицательной области (см. рис. 2).

Известна также классификация металлов по их массовой доле в организме. Если масса человека составляет 70 кг, то в организме содержится 1,1–1,7 кг кальция, около 250 г калия, 70 г натрия, 20–40 г магния, 5 г железа, 3 г цинка, 0,2 г меди, остальных элементов меньше 0,1 г. Если массовая доля элемента в организме превышает  $10^{-2}\%$ , то это макроэлемент. Если она составляет  $10^{-5}$ – $10^{-3}\%$ , то это микроэлемент (см. табл. 4). Если содержание элемента ниже  $10^{-5}\%$ , его считают ультрамикроэлементом.

Поступают в организм металлы в основном с пищей и водой. Они существуют в нем в различных формах и степенях окисления (табл. 5).

Таблица 5

## Необходимые ионы металлов

Ион металла	Форма при pH 7	Содержание в организме человека *	Концентрация в плазме	Дневное потребление
Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	70–100 г	141 мМ	1–3 г
K <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	140–250 г	4 мМ	2–5 г
Mg <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	20–40 г	0,9 мМ	0,7 г
Ca <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	1,1–1,7 кг	1,3 мМ	0,8 г
Cr <sup>3+</sup>	Cr(OH) <sup>2+</sup>	6 мг	0,5 мМ	0,1 г
Mo <sup>2+</sup>	MoO	2–9 мг	—	0,3 г
Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	12 мг	1 мкМ	4 мг
Fe <sup>3+</sup>	Fe(OH) <sup>2+</sup>	4–5 г	20 мкМ	10–20 г
Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	4–5 г	20 мкМ	10–20 г
Co <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	1 мг	0,05 мкМ	3 мкг
Ni <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	10 мг	0,05 мкМ	—
Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	0,1–0,2 г	19 мкМ	3 мг
Zn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	1,5–3 г	46 мкМ	15 мг

Примечание. \* — данные разных литературных источников могут отличаться в пределах одного порядка.

При желании можно построить Периодическую систему с характеристикой биологической активности химических элементов по 9-балльной системе. Такая оценка основана на проявлении симптомов дефицита или избытка определенного элемента и учитывает следующие симптомы (в порядке возрастания эффекта): 1 — снижение аппетита, 2 — потребность в изменении диеты, 3 — значительные изменения состава тканей, 4 — повышенная повреждаемость одной или нескольких биохимических систем, 5 — недееспособность этих систем, 6 — субклинические признаки недееспособности, 7 — клинические симптомы недееспособности и повышенная повреждаемость систем, 8 — заторможенный рост, 9 — отсутствие репродуктивной функции или летальный исход. При такой оценке наиболее высоким баллом характеризуются жизненно необходимые элементы.

Бионеорганическая химия, как уже отмечалось, часто понимается как биокоординационная химия металлов, так как они находятся в организмах в виде комплексных (координационных) соединений [1], [2]. Ее надо понимать шире — как биохимию элементов и их неорганических соединений. Тем не менее, основное место и здесь отводится металлам. К биогенным относятся следующие 10 металлов: *s*-элементы Na, K, Mg, Ca; *3d*-элементы Mn, Fe, Co, Cu, Zn и один *4d*-элемент — Mo. Установлено, что и другие металлы проявляют биоактивность, но их роль пока до конца не выяснена. Так как металлы обладают различными свойствами, отвечающими их положению в Периодической системе, то и биологические функции и их распределение по органам и тканям должны быть различными (табл. 6).

Таблица 6

## Содержание важнейших ионов в клетках и биожидкостях

Биосреда	Катионы, ммоль/л				Анионы, ммоль/л		
	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Плазма крови	152	5	2,5	1,5	113	1	27
Спинномозговая жидкость	143	4	2,5	1,5	117	1	27
Клетка	14	157	—	13	—	38	10



Вместе с тем биосфера представляет собой среду с подвижным равновесием как на макро-, так и на микроуровне, т. е. указанное в таблице содержание — не константа.

Для элементов в организме характерно определенное распределение между внутри- или внеклеточным пространством. Внеклеточными элементами являются Na, Ca, Cu, Mo, Cl, Si, Al, а внутриклеточными — K, Mg, Fe, Co, Zn, Ni, Mn, S, P, Se. В этой связи они характеризуются определенными функциями (табл. 7). Так, ионы щелочных металлов, менее всего способные к образованию координационных связей, участвуют в создании электролитной среды организма, регулируют процессы всасывания веществ. Ионы  $\text{Ca}^{2+}$ , образующие малорастворимые соединения, служат основой «несущих» систем организма: скелета, хрящей. Металлы играют активную роль в 30% всех ферментативных систем (табл. 8). Причем катионы, соли которых легко гидролизуются ( $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ), участвуют в реакциях гидролиза; а ионы, проявляющие переменную валентность и переменное координационное число ( $\text{Cu}^{+1,+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2,+3}$ ), — в окислительно-восстановительных процессах.

Таблица 7

**Место и роль катионов  
в биологических системах**

$\text{Na}^+, \text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	Fe, Cu, Co, Mn, Mo (в виде $\text{M}^{n+}$ )
Носители заряда	Твердые структуры, «пусковые» устройства	Кислоты, катализаторы	Катализаторы окислительно-восстановительных реакций
Подвижные	Умеренно подвижные	Статичные	Статичные
Слабые комплексы	Комплексы умеренной устойчивости	Устойчивые комплексы	Устойчивые комплексы
Координация с атомами O	Координация с атомами O	Координация с атомами N	Координация с атомами N и S
Очень быстрый обмен	Умеренно быстрый обмен	Медленный обмен	Медленный обмен или его отсутствие

Таблица 8

**Функции некоторых металлов и металлоферменты**

Металлы	Белок, биолиганд
Na <sup>+</sup>	Активатор Na-специфичной АТФ-азы
K <sup>+</sup>	Активатор пируватфосфокиназы и K-специфичной АТФ-азы
Mg <sup>+2</sup>	Активатор фосфотрансферазы, фосфогидразы
Ca <sup>+2</sup>	Кальцитонин, аспартаты, глутаматы
Mn <sup>+2,+4</sup>	Пируваткарбоксилаза, аргиназа, холинэстераза, фосфоглюкомутаза, пероксидаза, аминофенол-оксидаза
Fe (гем) <sup>n+</sup>	Гемоглобин, пероксидаза, каталаза, цитохром P-450, триптофан, диоксигеназа, цитохром C
Fe (не гем) <sup>n+</sup>	Пирокатехаза, ферредоксин, гемэритрин, трансферрин, аконитаза
Co (B <sub>12</sub> коэнзим)	Глутаматмутаза, диолдегидраза, метионинсинтетаза
Co <sup>+2</sup> (нонкоррин)	Дипептидаза, рибонуклеотидредуктаза
Cu <sup>+2</sup>	Тирозиназа, аминоксидаза, лакказа, пероксидаза, аскорбатоксидаза, церулоплазмин, супероксид-дисмутаза, пластоцианин, метионинсинтетаза
Zn <sup>+2</sup>	Карбангидраза, карбоксипептидаза, алкоголь-дегидрогеназа
Mo <sup>+6</sup>	Альдегидоксидаза, ксантиндегидрогеназа, железосерные белки

**1.3. ОСНОВЫ КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ**

Как указывалось выше, присутствие и роль микроэлементов-металлов в организме связано главным образом с их участием в образовании комплексных или, что то же самое, координационных соединений с органическими и неорганическими лигандами (вода, галогенид-анионы и др.). Поэтому обратимся к этой области знаний, напомним ее основные положения. Итак, большинство металлов, за исключением основных, существует в организме в форме сложных химических соединений, в которых они являются комплексообразователями или центральными атомами. Это может быть одиночный атом или атомная группировка. Между центральным атомом металла в ком-

плексе и его ближайшим окружением — лигандами — существует два типа взаимодействий: ионное и ковалентное донорно-акцепторное. Число таких взаимодействий (связей) определяет дентатность лиганда. Прочность ионной связи определяется зарядом центрального иона и его размерами, а также зарядом лиганда и его способностью к поляризации. Прочность ковалентной связи определяется степенью взаимного перекрывания электронных орбиталей донорного атома лиганда, содержащего пару валентных электронов, с вакантной валентной орбиталью комплексообразователя, а также близостью их энергетических уровней.

Очень глубоко, т. е. близко к ядру, валентные энергетические уровни расположены в наиболее электроотрицательных атомах фтора и кислорода, несколько выше эти уровни у аминного азота и наиболее высоко в атоме серы сульфидов. Чем глубже расположен уровень, тем труднее смещаются электроны к центральному атому — комплексообразователю. По Пирсону, жесткие основания (основания Льюиса) — это лиганды, содержащие атомы неметаллов-доноров с высокой электроотрицательностью. В белковых молекулах это кислород и алифатический азот. Мягкие основания — это легко поляризуемые лиганды, например I-, RS-. Ароматический азот в белковых молекулах занимает промежуточное положение. К жестким кислотам (кислотам Льюиса) по концепции Пирсона относятся следующие ионы жизненно необходимых металлов:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Mo}^{+6}$ . К мягким кислотам относятся катионы *d*-элементов с невысоким положительным зарядом. Примером является  $\text{Cu}^{+2}$ . Катионы металлов  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$  и  $\text{Zn}^{+2}$  занимают промежуточное положение.

Геометрия расположения донорных атомов лигандов в комплексе зависит от строения наружной электронной оболочки иона металла, гибридизации его валентных орбиталей. Ионы металлов с заполненными электронными оболочками образуют окружения с высокой симметрией (октаэдр, тетраэдр и т. д.). Геометрия комплексов с выраженным ковалентным взаимодействием определяется типом акцепторных орбиталей, например незаполненных *d*-орбиталей. Так,  $\text{Cu}^{+2}$  имеет одну вакантную *d*-орбиталь, поэтому донорные атомы лигандов в этом случае распола-

гаются либо по вершинам квадрата ( $dsp^2$ -гибридизация), либо по вершинам тетрагональной пирамиды ( $sp^3$ -гибридизация).

### 1.3.1. Важнейшие биолиганды

#### Аминокислоты и их производные

В биологических системах присутствуют двадцать наиболее распространенных аминокислот. Кроме того, некоторые аминокислоты находятся лишь в отдельных белках, например оксилизин и оксипролин. Все эти аминокислоты представляют собой  $\alpha$ -аминокислоты (аминогруппа находится в молекуле в ближайшем, т. е. в  $\alpha$ -положении относительно карбоксильной) *L*-конфигурации, или левовращающие. У большинства из них аминогруппа — первичная. Исключение составляют пролин и оксипролин. В физиологическом диапазоне pH аминогруппа протонирована, т. е. заряжена положительно, а карбоксильная группа — ионизована, т. е. заряжена отрицательно. Поэтому аминокислоты называют цвиттерионами (здесь связанные противоионы). К взаимодействию с ионами металлов способны и аминогруппа (донор электронной пары азота), и карбоксильная группа (отрицательный заряд), а также многие группы, встречающиеся в боковых цепях, например —ОН в серине и тирозине, вторая группа  $\text{COO}^-$  в аспарагиновой и глутаминовой кислотах, —SH в цистеине, —S—S— в цистине, вторая азотсодержащая группа в аргинине или гистидине.

При взаимодействии с металлами для аминокислот характерно образование хелатов, при котором обе функциональные группы (бидентатный лиганд) образуют связи с одним атомом металла. Некоторые аминокислоты, имеющие в боковой цепи электронодонорную группу, например гистидин, способны играть роль тридентатных лигандов. Размер и форма боковой цепи определяют пространственные эффекты и влияют на форму полипептидных цепей.

В качестве лигандов могут выступать производные аминокислот, которые можно разделить на две группы: олиго- и полипептиды, являющиеся продуктами конденсации аминокислот, и другие производные, к которым относятся, например, гормоны и лекарства (адреналин — производное тирозина, пеницилламин — производное цистеина).

### **Олигопептиды (пептиды)**

Это продукты конденсации аминокислот — олигомеры с молекулярной массой до 5000. Аминокислотные остатки связаны друг с другом пептидной связью. Полипептидная цепь расположена нелинейно из-за пространственных эффектов боковых цепей и наличия целого ряда взаимодействий: электростатических, гидрофобных, а также образования водородных, донорно-акцепторных, дисульфидных и сложноэфирных связей. Олигопептиды являются полидентатными лигандами.

### **Белки**

Это высокомолекулярные природные соединения (полипептиды) — полимеры, состоящие из  $\alpha$ -аминокислот. Благодаря наличию значительного числа функциональных групп и высокой организации пространственной структуры (первичной, вторичной, третичной и в ряде случаев четвертичной) белки являются уникальными лигандами по отношению к металлам. Как правило они образуют внутренние комплексы.

### **Ферменты**

Это белки, обладающие каталитической активностью благодаря наличию в их структуре активных центров, высокоспецифичных к субстрату — веществу, подвергающемуся каталитическому воздействию. По химическому строению ферменты делятся на протеины (простые белки) и протеиды, активность которых зависит от групп небелковой природы — кофакторов (белковая часть протеида называется апоферментом). Кофакторами могут служить как металлы, так и органические молекулы, которые подразделяются на простетические группы (прочная связь с апоферментом, например гем) и коферменты (непрочная связь, в результате чего они легко отделяются от белковой части и могут существовать самостоятельно, например витамины).

### **Белки крови**

К ним относятся альбумины, благодаря которым поддерживаются постоянными осмотическое давление и pH, и глобулины, которые участвуют в процессах переноса веществ и свертывании крови, в том числе  $\gamma$ -глобулины,

которые играют важную роль в формировании иммунитета, связывая антигены и обезвреживая их.

### **Гормоны**

Это вещества, вырабатываемые эндокринными железами и участвующие в регулировании процессов в организме за счет взаимодействия с ферментами или изменения проницаемости мембран. Гормоны делят на три группы:

- 1) низкомолекулярные производные аминокислот и непредельные кислоты;
- 2) олигопептиды и белки;
- 3) стероиды.

### **Нуклеиновые кислоты и нуклеопротеиды**

*Нуклеиновые кислоты* — это полинуклеотиды, обеспечивающие хранение и передачу генетической информации. В состав их молекул входят: углевод (рибоза в РНК или дезоксирибоза в ДНК), азотистые гетероциклические основания (пуриновые и пиримидиновые) и остатки фосфорной кислоты. Связь углевода с фосфорной кислотой — сложноэфирная, а с азотистым основанием — гликозидная. При физиологических значениях pH фосфаты ионизованы, в результате чего полимер заряжен отрицательно. Это способствует образованию соединений нуклеиновых кислот с катионами металлов. Азотистые основания содержат несколько электронодонорных атомов азота и кислорода, которые участвуют в этом процессе. Как полагают некоторые ученые, атомы азота азотистых оснований не принимают участие в непосредственном образовании донорно-акцепторных связей с ионами металлов. Их связывание может осуществляться только через молекулы воды.

*Нуклеопротеиды* — это комплексы нуклеиновых кислот с белками, образующиеся за счет электростатического взаимодействия. Они необходимы для осуществления различных, например репродуктивных функций организма.

### **Углеводы, липиды, карбоновые кислоты**

В углеводах, являющихся лигандами в комплексах с металлами, донором электронной пары может быть ки-

слород спиртовых или кетонных групп. В организме человека углеводы играют роль источника энергии и ее хранителя. В карбоновых кислотах в образовании соединений с катионами металлов участвует карбоксильная группа, которая при нейтральном рН крови находится в ионизованной форме. Липидами называют дифильные органические соединения, формирующие бислой клеточных мембран. Существуют различные типы дифильных мембранообразующих соединений: триглицериды (жиры) и жирные кислоты; фосфатиды, фосфолипиды — диглицеридовые или алкиловые эфиры фосфорной кислоты; терпены (например, витамин А), стероиды (например, холестерин). Заметим, что дифильными являются пептиды и белки.

### **Вода и неорганические анионы**

Вода, как отмечалось, составляет 70% массы тела взрослого человека, из них 49% находится внутри клеток, 17% — в межклеточных жидкостях и 4% — в плазме крови. Катионы металлов в биологических жидкостях могут связывать молекулы воды с образованием комплексов или включать их в качестве лигандов в свои комплексы. Макромолекулы организма, например белки, не только включают воду в свой состав, в том числе ферменты в район активного центра, но и принимают благодаря ей определенную конформацию с гидрофильными группами на внешней и гидрофобными на внутренней поверхности.

Анионными лигандами являются карбонат-, фосфат-, сульфат-, галогенид-анионы, а также гидрокарбонат- и гидрофосфат-анионы.

### **1.3.2. Влияние металлов на ДНК**

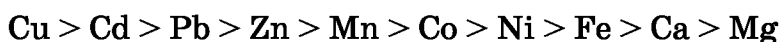
Тяжелые металлы, в том числе находящиеся в четвертой группе Периодической системы, выполняют ряд функций в организме, его клетках, одной из которых является поддержание конформации биомолекул, например ДНК.

Хорошо известно, что дезоксирибонуклеиновая кислота в организме выполняет функцию носителя генетической информации. В первую очередь в ней, ее генах (совокупность нуклеотидов) закодированы структуры белков, но имеются и так называемые функциональные гены. Со-

стоит молекула ДНК из гетероциклических азотистых оснований (пуриновых, пиримидиновых), соединенных с сахаром (дезоксирибозой), и эти фрагменты — нуклеозиды связаны между собой остатками фосфорной кислоты с образованием протяженных цепей, закрученных в виде двойной спирали.

Двойная спираль ДНК представляет собой полианион с высокой плотностью отрицательного заряда и поэтому способна взаимодействовать с катионами металлов, ее поддерживающих и тем самым определяющих ее макроструктуру и свойства. Но ионы металлов не только формируют третичную структуру ДНК, но и определяют равновесие между различными ее формами (переход спираль-клубок), участвуют в процессах биосинтеза, а также мутагенеза и канцерогенеза. Очевидно, что эти функции металлов определяются их природой. Здесь одни играют положительную, а другие — отрицательную роль, в частности заменяя первые в структуре комплекса с ДНК.

Местами связывания ионов металлов в молекуле ДНК являются атомы азота пуриновых и пиримидиновых оснований и кислорода их кетогрупп, анионы фосфорного остатка, а также гидроксильные группы сахара. По способности образовывать координационные связи в данном случае с азотистыми основаниями нуклеотидов двузарядные катионы металлов располагаются в следующий ряд (Эйхгорн):



Катионы многих металлов по механизму биологического действия, в данном случае на ДНК, подчиняются следующей закономерности, характерной, например, для меди: стабилизация при низких концентрациях (за счет взаимодействия с фосфатными группами) и дестабилизация при высоких (за счет взаимодействия с азотистыми основаниями и разрушения их водородных связей, стабилизирующих третичную структуру). Такую же закономерность в отношении ДНК проявляют серебро, железо, цинк, свинец и ртуть.

При относительно высоком содержании ( $10^{-5}$  М и выше) ионы металлов могут вмешиваться в процессы:

1) репликации ДНК, удерживая две цепи вместе и тем самым препятствуя их расплетанию;



2) считывания (репликация, транскрипция), соединяя два удаленных участка вместе, что несвойственно нативной структуре;

3) транскрипции, связывая нужный (магний) или посторонний (марганец) нуклеотид в комплекс с ДНК-полимеразой и полифосфатом (подобное наблюдается и в процессе трансляции при связывании тРНК и мРНК);

4) вызывая появление нарушений и разрывов (кадмий, никель), что приводит к мутациям и канцерогенезу. Например, механизм токсического действия свинца вызван связыванием его с ДНК посредством фосфатных групп и нуклеозидов (цитидин).

\*\*\*

В заключение этой главы обратим внимание на весьма важный вопрос о принципах отбора живой природой химических элементов, необходимых для организма. Несмотря на закон Вернадского, их распространенность в природе часто не является решающим фактором. Выше отмечались «пик железа» у высших животных и «пик магния» у растений. Причем здоровый организм сам способен регулировать содержание отдельных элементов. При наличии выбора пищи и воды животные инстинктивно могут вносить лепту в это регулирование. Возможности растений в данном случае ограничены. Поэтому сознательное регулирование человеком содержания микроэлементов в почве сельскохозяйственных угодий — одна из важных задач, стоящих перед исследователями.

## Глава 2

# ВОДОРОД

### 2.1. ХИМИЯ ВОДОРОДА

Химический элемент водород в природе представлен тремя изотопами (% масс.): протий  ${}^1_1\text{H}$  (99,985), дейтерий  ${}^2_1\text{H}$  (0,015), тритий  ${}^3_1\text{H}$  (радиоактивный изотоп, в природе не встречается). Водород, как отмечалось, это основной элемент во Вселенной. Его доля составляет около 75% по массе и 92% по числу атомов. Он родоначальник всех элементов, образовавшихся из него в результате ядерных реакций. Сегодня процесс превращения водорода в гелий на Солнце является источником его энергии, в том числе излучаемой в виде света. По данным геологической истории Земли (более 4 млрд лет), ее первоначальная атмосфера состояла в основном из водорода, аммиака, метана и паров воды. Сегодня на планете свободный водород практически отсутствует, за исключением природного газа, где он — источник опасности (следовые количества водорода встречаются в вулканических газах и в атмосфере — 0,00005% по объему). При вскрытии соответствующих полостей часто происходит взрыв смеси водорода с кислородом воздуха. Роль свободного водорода в экологии напрямую связана с содержащим его рудничным газом, опасностью его взрыва, а косвенно — с его реакциями на Солнце — источнике света.

По числу атомов водород занимает сегодня на планете второе место после кислорода, соответственно 17 и 52%. Это легчайший из всех газов. При нормальных условиях масса 1 л водорода равна 0,09 г, что в 14,4 раза легче воздуха. Водород малорастворим в воде: при 20°C растворяется 18 мл/л воды.

Касательно соединений водорода, их роль в биосфере чрезвычайно велика (содержание водорода в организме взрослого человека составляет около 10%, или порядка 7 кг на 70 кг массы тела). Начать следовало бы с органических соединений на основе углерода, водорода и кислорода, без которых жизнь на Земле невозможна, но их химией занимается органическая химия, а биологией — био-

химия. Неорганические соединения водорода в природе это, в первую очередь, вода (табл. 9), пероксид водорода, далее аммиак и его производные и, наконец, электролиты — кислоты, основания и кислые соли.

Таблица 9

**Содержание воды и рН некоторых органов,  
тканей и биожидкостей человека**

Ткань, орган, жидкость	Содержание воды, %	рН
Головной мозг	83	6,8–7,4
Спинной мозг	74,8	6,8–7,4
Почки	82	6,8–7,4
Сердце	79	6,8–7,4
Легкие	79	6,8–7,4
Мышцы	75	6,8–7,4
Кожа	72	6,2–7,5
Печень	70	6,4–7,4
Скелет	46	6,4–7,4
Желудочный сок	99,5	0,9–1,1 (до 1,6)
Слюна	99,4	6,35–6,85 (7,4–8*)
Плазма крови	92	7,4 (7,35–7,45)
Моча	83	4,8–7,5
Желчь	75	7,5–8,6
Слезы	99	7,4

*Примечание.* \* — данные других источников.

Определяемый содержанием в воде кислот и оснований водородный показатель рН является важнейшей характеристикой природных водоемов. Их подкисление, например в результате выпадения кислотных дождей, изменяет не только физико-химические показатели воды, но и ее состав. Растворение минералов в такой воде приводит к ее насыщению тяжелыми металлами, что повышает ее токсичность и может вызвать гибель ряда организмов.

Биологические жидкости также характеризуются определенными значениями рН (табл. 5). Его изменение, приводя к нарушению гомеостаза, отражается на функциях биосистем, что связано во многом с влиянием на ферменты, их реакции. Так, повышение или понижение кислотности желудка отражается на функциях его ферментативных систем, что может привести к серьезным заболеваниям (см. ниже).

Согласно современным представлениям, водород по своим свойствам (табл. 10) нельзя отнести к какой-либо группе, а следует считать первым элементом Периодической системы Д. И. Менделеева.

Таблица 10

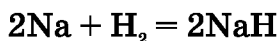
## Некоторые характеристики водорода

Валентные электроны	1s <sup>1</sup>
Степень окисления в соединениях	-1; +1
Относительная атомная масса, е. а. м.	1,008
Радиус атома, нм	0,78
Энергия ионизации, кДж/моль	1312,1
Энергия сродства к электрону, кДж/моль	72,76
Относительная электроотрицательность	2,20
Стандартный электродный потенциал, $E_{2H_+/H_2}^\circ$ , В	0
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,000089
Температура плавления, °С	-258,99
Температура кипения, °С	-252,72

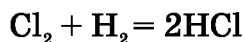
Основным методом получения водорода в промышленности сегодня является электролиз воды. Он протекает в присутствии NaOH или Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в соответствии с реакцией:



В обычных условиях водород представляет собой двухатомную молекулу H<sub>2</sub>. Энергия ковалентной связи составляет 436 кДж/моль, следовательно, разрушение такой молекулы возможно только при высоких температурах. Свободный водород способен активно взаимодействовать со многими элементами, реагируя и с восстановителями, и с окислителями, и проявляя при этом, соответственно, окислительные и восстановительные свойства. Так, например, в реакциях со щелочными и щелочноземельными металлами водород выступает в качестве окислителя:

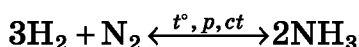


а по отношению к кислороду, сере, галогенам проявляет восстановительные свойства:



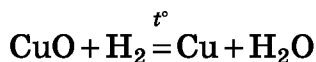
Восстановительные свойства водород проявляет и при взаимодействии с другими неметаллами, образуя соединения с ковалентной полярной связью. Эти свойства проявляются только при нагревании (за исключением реакций с фтором и хлором), что связано с большой энергией связи в молекуле водорода. Реакции с галогенами протекают по-разному. Фтор реагирует с водородом со взрывом в темноте. Взаимодействие с хлором происходит под действием ультрафиолетового облучения по цепному свободно-радикальному механизму. С бромом реакция протекает значительно медленнее, с йодом не идет до конца даже при высокой температуре, поэтому бромоводород и йодоводород получают косвенным путем.

При нормальных условиях водород не взаимодействует с кислородом, однако при пропускании искры или нагревании смеси из двух объемов водорода и одного объема кислорода (гремучий газ) реакция протекает со взрывом. При пропускании водорода через расплавленную серу образуется сероводород. При нагревании в присутствии катализатора губчатого железа водород обратимо реагирует с азотом с образованием аммиака, причем равновесие в реакции смещается вправо только при высоком давлении:



Эта реакция имеет практическую значимость для биологии, поскольку аммиак является исходным веществом для синтеза азотной кислоты, азотных удобрений, различных аминов и другой азотсодержащей органики.

Водород способен восстанавливать некоторые металлы из их оксидов, например:



Отдавая электрон, атом водорода переходит в элементарную частицу — протон. В водном растворе протон взаимодействует с кислородом воды по донорно-акцепторному механизму (кислород — донор пары валентных электронов, водород — их акцептор) с образованием катиона гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  (возможно образование и более сложных ионов):



Основными потребителями водорода в химической промышленности являются производства аммиака, хлороводорода и метилового спирта. Значительные объемы водорода расходуются в процессах гидрогенизации жиров и масел.

## 2.2. ВОДОРОД В БИОЛОГИИ

Водород содержится практически во всех пищевых продуктах, однако основное его количество попадает в организм в виде воды, меньшее — в виде органики. Еще раз отметим, что химия органических соединений на основе С, Н и О — это отдельная дисциплина. В аспекте бионеорганической химии нас будут в первую очередь интересовать неорганические соединения водорода в организме, главным из которых является вода (см. главу 3). Кроме того, это пероксид водорода (см. главу 4) и аммиак, его производные. Здесь же мы рассмотрим роль кислотности среды, определяемой катионом водорода  $H^+$  или протоном (точнее, гидроксонием), т. е. рН:

$$pH = -\lg[H^+]$$

Если основность среды организма определяется основаниями, например на основе аммиака или его производных — аминов, то ее кислотность связана с содержанием органических и неорганических кислот. Так, в желудке высших животных и человека она определяется содержанием свободной соляной кислоты:

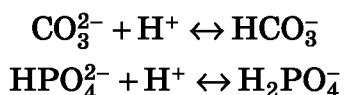


Это связано с тем, что гидролитические ферменты желудка (пепсин, трипсин и др.) активны только в кислой среде. Ее изменение, в первую очередь в сторону подщелачивания, снижает их активность, отражаясь на функциях желудочного сока. Это требует перорального введения соответствующих препаратов.

Среда ротовой полости, слюны или кишечника является слабощелочной, способствующей протеканию соответствующих реакций, в том числе ферментативных, а в кишечнике, кроме того, пригодной для жизнедеятельности его микрофлоры. Желчь, например, имеет рН 7,5–8,5, что необходимо для щелочного гидролиза жиров. Подкис-

ление отражается на пищеварительном процессе. Кислая среда в этом случае — источник гастритов, эрозий, язв и других патологий, что требует медикаментозного вмешательства.

Кровь, лимфа и некоторые другие биорастворы имеют значение рН, близкое к нейтральному (см. табл. 9). Основными механизмами поддержания рН в организме являются: респираторная (легочная) система регуляции, почечная (выделительная) система, буферные системы крови (белковая, гемоглобиновая, карбонатная, фосфатная). Последние образованы на основе угольной и ортофосфорной кислот, их солей (кровь человека содержит около 0,025 моль/л углекислого газа и столько же гидрокарбонат-анионов, которых у мужчин примерно на 5% больше, чем у женщин). Механизм буферного действия основан на равновесии в следующих реакциях:



Таким образом, кислотность среды организма зависит от содержания в ней определенных солей, в том числе кислых неорганических, диссоциирующих с образованием катиона водорода. Заметим, что в природных водоемах также присутствуют эти и подобные им буферные системы, поддерживающие определенное значение рН. Кислые соли неорганических кислот, растворенные в воде, поглощаются вместе с ней различными организмами, в первую очередь гидробионтами, что способствует движению этих солей по пищевым цепям.

Содержание органических и неорганических кислот и управление кислотностью в организме осуществляется следующими путями:

- выделение кислоты через желудочно-кишечный тракт, почки, легкие, кожу;
- нейтрализация кислоты с помощью минералов на основе кальция, магния, калия, натрия;
- накопление кислоты в тканях, прежде всего в мышцах.

Следует отметить, что с участием ионов водорода в организме происходит связывание катионов металлов в комплексы, протекают реакции осаждения (например, образо-

вание минеральной основы костной ткани) и гидролиза, например липидов, полисахаридов, пептидов. Кроме того, катион водорода, как полагают, избавляет наш организм от биливердина.

Особая роль в биологических жидкостях принадлежит водородным связям (донорно-акцепторное взаимодействие между водородом одной молекулы или группы в молекуле и сильно электроотрицательным элементом другой). Именно они определяют формирование ассоциатов молекул воды с ионами и полярными молекулами, а также между молекулами воды. Такие связи стабилизируют, например, вторичную структуру белка (альфа-спираль, бета-слой), которая напрямую связана с его свойствами. Благодаря водородным связям осуществляется копирование молекулы ДНК, которая передает генетическую информацию из поколения в поколение.

### 2.3. КИСЛОТНОСТЬ СРЕДЫ

При исследовании почвы водородный показатель pH, как отмечалось, является одной из наиболее важных ее характеристик. Разные почвы могут иметь значение pH от 4,5 до 10. По нему, в частности, можно судить о содержании в почве питательных веществ, а также о том, какие растения могут успешно расти на данной почве. Например, рост фасоли, салата, черной смородины затрудняется при pH почвы ниже 6,0, капусты — ниже 5,4, яблони — ниже 5,0, картофеля — ниже 4,9. Кислые почвы обычно менее богаты питательными веществами, поскольку хуже удерживают в составе природных комплексов катионы металлов, необходимые растениям. Например, попавшие в почву ионы водорода вытесняют связанные ионы  $\text{Ca}^{2+}$ . Вытесненные из глинистых (алюмосиликатных) пород ионы алюминия в больших концентрациях токсичны для сельскохозяйственных культур.

Для нейтрализации кислых почв используют их известкование (раскисление) — внесение веществ, постепенно связывающих избыток кислоты. Таким веществом могут служить природные минералы: мел, известняк, доломит, а также известь, шлак металлургических заводов. Количество внесенного раскислителя зависит от буферной емкости



почвы. Например, для известкования глинистой почвы требуется больше раскисляющих веществ, чем песчаной.

Большое значение имеет водородный показатель pH природной воды, зависящий от кислотности почвы и дождевой воды, которая может оказаться довольно кислой из-за присутствия в ней серной и азотной кислот. Эти кислоты образуются в атмосфере, в том числе под влиянием кислорода, из оксидов азота и серы (IV), которые выбрасываются с отходами многочисленных производств, транспорта, котельных и ТЭЦ. Известно, что кислотные дожди с низким значением pH (менее 5,6) губят растительность и живой мир водоемов. Поэтому постоянно ведется контроль pH дождевой воды.

### 2.3.1. Кислотность биологических растворов и тканей

Теперь обратимся к кислотности биологической среды и рассмотрим pH конкретных систем и жидкостей организма на примере человека (табл. 9).

#### Кожа

Для различных типов кожи pH меняется от 3,5 (кислая) для сухой кожи, до 5,5 для нормальной и 6 для жирной кожи. Кроме этого существует комбинированный тип, когда pH кожи различен на разных ее участках. Общепринятым считается, что косметические препараты должны иметь определенную кислотность, характеризующуюся величиной pH от 5,0 до 6,0. Единственным доводом в пользу такого утверждения является то обстоятельство, что верхний слой эпидермиса (кератиновые чешуйки) имеет указанную кислотность. Действительно, в процессе кератинизации клетка, образовавшаяся в нижнем (базальном) слое эпидермиса, постепенно перемещается в верхние слои кожи, теряя связь с питательными веществами плазмы крови и способность к делению, и превращается в кератиновую чешуйку, строение которой и определяет ее кислотный характер. Также кислотность поверхности кожи может определяться кислотным характером секрета сальных желез. Однако эти рассуждения касаются только наружного слоя эпидермиса. Чем глубже расположена клетка, тем в большей степени она подобна исходной полноценной клетке, способной к делению. Для

делящихся клеток известно, что оптимальное значение рН может меняться от 6,7 до 7,3.

### **Моча**

Если уровень рН мочи колеблется в пределах 6,0–6,4 утром и 6,4–7,0 вечером, то человеческий организм функционирует нормально. Результаты тестов мочи показывают, насколько хорошо организм усваивает минералы, такие как кальций, натрий, калий и магний. Эти минералы называют кислотными демпферами, так как они регулируют уровень кислотности в организме. Если кислотность слишком высокая, организм должен ее нейтрализовать. Для этого он начинает заимствовать минералы из различных органов, костей и др. Таким образом, происходит регулирование уровня кислотности.

### **Слюна**

Если в слюне отметка уровня рН остается между 6,4–6,8 в течение всего дня, это также свидетельствует о здоровье организма человека. Результаты тестирования слюны отражают активность ферментов пищеварительного тракта, особенно печени и желудка. Этот показатель дает представление о работе как всего организма в целом, так и отдельных его систем. Некоторые люди могут иметь повышенную кислотность как мочи, так и слюны, в таком случае мы имеем дело, как говорят, с «двойной кислотностью».

### **Кровь**

рН крови — одна из самых жестких физиологических констант организма. В норме этот показатель может меняться в пределах 7,36–7,42. Сдвиг этого показателя хотя бы на 0,1 может привести к тяжелой патологии. При сдвиге на 0,2 развивается коматозное состояние, на 0,3 — человек погибает. Снижение рН крови изменяет свойства белков и является угрозой их разрушения. Именно поэтому в организме человека существуют буферные системы для поддержания этого значения на строго определенном уровне (см. выше). Однако скорость образования кислот при напряженной работе может быть настолько высока, что буферные системы крови не успевают нейтрализовать закисление и оно может быть велико.

В частности после выполнения тяжелой работы у квалифицированных спортсменов рН крови может снизиться до 7,0. Если здоровому нетренированному человеку перелить такую кровь, это приведет к гибели. Одной из важных причин, позволяющих спортсменам выдерживать чрезвычайно высокую степень закисления крови, является появление у них видоизмененных белков, имеющих несколько иные физико-химические свойства, в частности устойчивость к низким рН.

### **Кости**

Есть данные о том, что люди, приверженные диете с излишним употреблением мясной и недостатком овощной пищи, при которой вырабатывается слишком много кислоты, подвергают риску свои кости. В организме обычно поддерживается уровень кислотности порядка 7,4. Почки избавляются от избытка кислоты, удаляя ее с мочой. Когда рН уменьшается до 7,38, организм для нейтрализации избыточной кислотности извлекает из костей и мышц карбонаты, фосфаты и соли аммония. Таким образом, кости являются своего рода складом минералов, нейтрализующих кислоту. При постоянном повышенном уровне кислотности кости становятся ломкими.

### **Половые органы**

В норме рН цервикальной слизи составляет 6,4–8,0. На подвижность сперматозоидов изменения рН оказывают большое влияние. Кислая среда делает сперматозоиды неподвижными, в то время как щелочная их активирует. Оптимальное рН 7,0–8,0 наблюдается в перiovуляторный период менструального цикла. Значительное снижение рН цервикальной слизи зачастую связано с бактериальными инфекциями. Большую часть эякулята составляет сперма. В норме она имеет желтоватый или палевый цвет и терпкий запах и рН от 7,2 до 8.

### **Желудочный сок**

Ферменты, как отмечалось выше, способны работать только в определенных пределах рН, а при выходе за эти пределы их активность может резко снижаться. Например, активность пепсина, который катализирует гидролиз белков, максимальна при рН около 2. Для нормального

пищеварения необходимо, чтобы желудочный сок имел значение рН 1,53–1,67. При язвенной болезни желудка рН понижается в среднем до 1,48, а при язве двенадцатиперстной кишки может доходить даже до 1,05. Если у человека понижена кислотность, необходимо назначать прием с пищей слабого раствора соляной кислоты, а при повышенной кислотности — гидроксиды магния или алюминия.

### **Клетки и межклеточная жидкость**

В клетках организма рН имеет значение около 7, во внеклеточной жидкости — 7,4. Нервные окончания, которые находятся вне клеток, очень чувствительны к изменению рН. При повреждениях тканей стенки клеток разрушаются и их содержимое попадает на нервные окончания. В результате человек чувствует боль, которую вызывают катионы водорода, причем с уменьшением рН раствора боль усиливается. Аналогично разными значениями рН тканей объясняется, почему при одних воспалениях человек чувствует боль, а при других нет.

### **Кишечник**

Пристеночная микрофлора кишечника препятствует проницаемости через слизистую оболочку болезнетворных микробов. Ее антибактериальная активность создается за счет синтеза органических кислот, в результате чего кислотность (рН) окружающей среды снижается до значений 4,0–3,8. Такая низкая кислотность тормозит рост и размножение болезнетворных и гнилостных микроорганизмов, которые живут в щелочной среде, возникающей при гниении и брожении в кишечном тракте.

#### **2.3.2. Повышенная кислотность в организме**

Дисбаланс рН организма у большинства людей проявляется в виде повышенной кислотности (ацидоз). В этом состоянии организм плохо усваивает минералы, такие как кальций, натрий, калий и магний, которые благодаря избыточной кислотности выводятся из организма. От недостатка минералов страдают жизненно важные органы. Алкоголь провоцирует ацидоз, который может возникать как осложнение диабета.

При ацидозе могут появиться следующие проблемы:

- заболевания сердечно-сосудистой системы, почек и мочевого пузыря, образование камней;
- прибавление в весе и диабет, общая слабость;
- снижение иммунитета, увеличение вредного воздействия свободных радикалов;
- хрупкость костей вплоть до перелома шейки бедра, а также другие нарушения опорно-двигательного аппарата, например образование остеофитов (шпор);
- появление суставных болей в мышцах, связанных с накоплением молочной кислоты.

Повышенная кислотность организма снижает активность живчиков, что приводит к мужскому бесплодию, а впоследствии и к импотенции. У женщин повышенная кислотность организма грозит развитием воспалительных процессов, избыточным весом и также приводит к бесплодию.

Ацидозом могут страдать и рыбы. Он возникает при их содержании в воде с кислой реакцией. Для предупреждения заболевания надо не допускать снижения кислотности воды ниже 5,5. При создании коллекции рыб, обитающих в мягких кислых водах, необходимо следить за тем, чтобы в аквариум не попали виды, для содержания которых требуется вода с нейтральным или слабощелочным показателем, так как они могут заболеть ацидозом.

### 2.3.3. Повышенная щелочность в организме

При повышенном содержании щелочи (алкалоз) или гидроксид-анионов  $\text{OH}^-$  в организме, также как при ацидозе, нарушается усвоение минералов. Пища перерабатывается гораздо медленнее, что позволяет токсинам проникать из желудочно-кишечного тракта в кровь. Повышенное содержание щелочи может являться результатом употребления лекарств, ее содержащих.

Алкалоз может спровоцировать следующие проблемы:

- проблемы с кожей и печенью, сильный и неприятный запах изо рта и от тела;
- активизацию жизнедеятельности паразитов;
- разнообразные аллергические проявления;
- обострение хронических заболеваний, запоры и другие проблемы с кишечником.

У рыб также возможен алкалоз. Чтобы предохранить их от этого заболевания, рН воды не должно превышать 8,5. Алкалозу наиболее подвержены представители подотряда харациформных, когда рН больше 7.

А теперь обратимся к признакам, которые позволяют заподозрить снижение кислотности желудка: дискомфорт в желудке после еды, тошнота после приема лекарств, метеоризм в тонком кишечнике, послабления стула или запор, непереваренные частицы пищи в стуле, зуд вокруг ануса, множественные пищевые аллергии, дисбактериоз или кандидоз, расширенные кровеносные сосуды на щеках и носе, угри, слабые, расслаивающиеся ногти, анемии из-за плохого всасывания железа.

## 2.4. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ

Заметим, что в медицине один из изотопов водорода (дейтерий) в качестве метки используется при исследованиях фармакокинетики лекарственных препаратов. Другой изотоп (тритий) применяется в радиоизотопной диагностике, при изучении биохимических реакций метаболизма ферментов и др.

Но начнем мы с экологических аспектов, связанных с поступлением водорода в организм. Дефицита свободного водорода как такового не бывает. Бывает лишь дефицит его соединений, например воды при ее недостаточном поступлении в организм или некомпенсированном ускоренном выведении. В этом случае наблюдают обезвоживание и чувство жажды, снижение тургора тканей, сухость кожи и слизистых оболочек, повышение вязкости крови, артериальную гипотензию. Избытка водорода как такового тоже не бывает, возможен избыток поступления его соединений. В этом случае наблюдают картину, характерную для конкретного соединения. Например, в случае избытка воды (гипергидратация) чаще всего наблюдают отеки. Таким образом, суточная потребность в водороде не нормируется.

Ученые относительно недавно начали понимать важность биологической роли водорода. В 1980-х гг. в журналах появились заметки о получении в процессе электролиза обычной воды на катоде так называемой «живой»

(катионит), насыщенной водородом восстановительной щелочной воды, а на аноде — кислой окислительной насыщенной кислородом «мертвой» воды (анионит). Катионит и анионит сегодня используются в медицине, например анолит — для обеззараживания посуды и оборудования.

В новом тысячелетии начались попытки использования естественного восстановителя — водорода в процессах врачевания. В 2007 г. была опубликована статья, в которой говорилось о том, что вдыхаемый водород действует на крыс как терапевтический антиоксидант, подавляющий действие кислородных радикалов. Отмечалось, что при недостатке водорода человеческий организм начинает страдать от избытка свободных радикалов, которые провоцируют снижение иммунитета, в то время как вдыхание газообразного водорода заметно подавляет оксидантный стресс благодаря его быстрому распространению через клеточные мембраны. В русле этого в отечественной медицине недавно появилось сообщение, что воду, обладающую восстановительными свойствами, т. е. антиоксидантным действием, можно получить насыщением ее газообразным водородом. Такая вода, якобы, подавляет в организме нарушения ДНК, поскольку обладающий антиоксидантной активностью водород восстанавливает свободные радикалы, их вызывающие. Однако вся эта информация требует тщательной проверки.

## Глава 3

### ВОДА

#### 3.1. ХИМИЯ ВОДЫ

Вода (оксид водорода) — одно из самых распространенных в природе веществ. Она занимает 2/3 поверхности Земли, находясь и в ее глубинах. Основная экологическая функция воды — осуществлять растворение и транспорт органических и неорганических соединений. В природной воде содержится около 60 химических элементов в виде ионов, а также газы — кислород, азот, углекислый газ и пр. Заметим, что вода находится также в почве и воздухе (в тропосфере). Причем, его влажность колеблется на Земле в широких пределах: от 90% в районе Амазонки до 20% и ниже в пустынях.

Вода уникальна тем, что на Земле находится сразу в трех агрегатных состояниях: жидком, твердом и газообразном. Ее особенностью является аномалия ряда физико-химических свойств, например увеличение объема и снижение плотности при замерзании (минимум при 4°C). Именно низкая плотность льда по сравнению с жидкой водой, т. е. его образование на поверхности водоемов, позволяет сохраниться водным растениям и животным в зимний период.

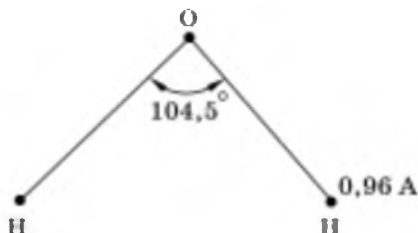
Еще одним важным свойством воды является высокая теплоемкость — в 3000 раз больше, чем у воздуха. Это означает, что при охлаждении одного объема воды на один градус выделяется количество тепла, достаточное для нагревания на один градус 3000 объемов воздуха. Таким образом, аккумулируя тепло, вода оказывает смягчающее влияние на климат (так называемый температурный демпфер), не позволяя резко изменяться температуре, например при переходе от дня к ночи.

В воде зародилась жизнь. Сегодня вода нужна растениям и многим простейшим для фотосинтеза, а любому организму — как растворитель и переносчик веществ, температурный демпфер, среда и участник многих процессов. Животным необходима газообразная влага, жидкость в составе пищи, а также питьевая вода. Она влияет



на процессы пищеварения и обмена (см. ниже). Вода во многом определяет рост, развитие, продуктивность и естественную резистентность животных.

Молекула воды имеет угловое строение, поскольку валентные электронные орбитали атома кислорода находятся в состоянии  $sp^3$ -гибридизации:



Связи Н–О — ковалентные полярные. Электронная плотность смещена к атому кислорода. Следствием такого строения является полярность всей молекулы воды.

Чистая вода представляет собой бесцветную прозрачную жидкость без запаха и вкуса. Стандартная энтальпия образования жидкой воды равна  $-285,83$  кДж/моль. При нормальном давлении ее температура плавления  $0^\circ\text{C}$ , температура кипения  $100^\circ\text{C}$ . Вода имеет наибольшую теплоемкость среди жидкостей, что объясняется образованием водородных связей между ее молекулами. Плотность воды максимальна при  $4^\circ\text{C}$  и равна  $1$  г/мл. При кристаллизации она уменьшается. Плотность обычного льда  $0,91$  г/мл.

Вода — универсальный растворитель, среда для протекания многих химических реакций. Она способна выполнять каталитические функции. Например, сухой хлороводород не реагирует с аммиаком или металлами, а металлический натрий не горит в сухом хлоре, но добавление воды вызывает бурную реакцию между ними. Вода вступает в химическое взаимодействие со многими простыми и сложными веществами. В частности, следует отметить реакции гидролиза. Наиболее важными для биосистем являются реакции гидролиза солей, входящих в состав биосред, а также полипептидов, липидов, АТФ и др.

Окислительно-восстановительные свойства воды связаны с окислительной способностью  $\text{H}^+$  и восстановительной  $\text{O}^{2-}$ . Еще одно важное свойство воды — ее донорная

способность, обусловленная наличием у кислорода неподеленных электронных пар. Вследствие этого катионы ряда переходных металлов в воде находятся в виде аквакомплексов, а протон (катион водорода) образует катион гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Поскольку в природе содержание воды огромно, то проблема ее химического получения не стоит, но есть вопросы ее очистки. Для этого на станциях водоочистки используется реакция гидролиза солей железа или алюминия с последующим осаждением образующихся гидроксидов металлов, в процессе которого захватывается и удаляется большинство примесей. Образующийся осадок отделяется фильтрацией через слой песка. Для более высокой степени очистки воды используются ионный обмен и диализация.

Следует отметить, что метаболическая вода образуется во многих биохимических реакциях — при реакциях нейтрализации, в результате биологического окисления, в процессах конденсации и др. В частности, в организме человека в сутки образуется около 200 г воды. Одной из важнейших реакций с выделением воды является образование пептидной связи в результате взаимодействия карбоксильной группы одной  $\alpha$ -аминокислоты с аминогруппой другой:



При увеличении количества воды (свободной!) в организме, его клетках эта реакция может идти в обратном направлении, вызывая деструкцию белков.

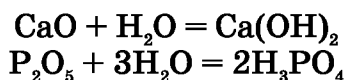
Химические свойства воды. Вода — природное амфотерное соединение, слабый электролит с константой диссоциации  $1,8 \cdot 10^{-16}$ . Диссоциация протекает в соответствии со следующей реакцией:



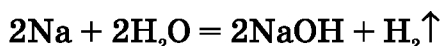
Полярность и малые размеры молекулы воды определяют ее гидратирующую способность. Кроме того, как отмечалось, вода проявляет каталитические свойства.

При обычных условиях вода взаимодействует с основными оксидами щелочных и щелочноземельных метал-

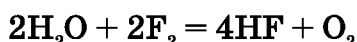
лов, а также с ангидридами кислот (кислотными солеобразующими оксидами), например:



Как окислитель вода активно взаимодействует со щелочными и щелочноземельными металлами при обычных условиях, например:



Как восстановитель вода вступает в реакцию с фтором:



### 3.2. ВОДА В ОРГАНИЗМЕ

Вода — основное вещество в организме (см. табл. 9). В теле новорожденного человека содержание воды составляет около 80%, у взрослого — 55–60%. У взрослых млекопитающих и птиц вода составляет порядка 65%, или 2/3 живой массы тела. Вода составляет от 60 до 90% животных тканей. Максимум — в слюне (около 100%), меньше в крови (около 90%), еще меньше в мышцах (70–80%) и костях (22%), а минимальное количество в составе зубов (менее 2%). Но вода есть везде. В частности, в клетках, их цитоплазме ее содержится около 90%, причем это не та вода, которая находится в водоемах или льется из крана. Вода в цитоплазме — это на 90% структурированная жидкость, связанная с биомолекулами и отличающаяся по свойствам от обычной (см. ниже).

Вода принимает участие в значительном числе биохимических реакций как исходное соединение (гидролиз, окисление, фотосинтез) и как продукт (конденсация, окисление), а также как катализатор. Она присутствует во всех физиологических и биологических процессах, например обеспечивая обмен веществ между организмом и внешней средой, между клетками и внутри клеток. Она придает биологическим растворам хорошую текучесть и смачивает трущиеся поверхности, обеспечивая скольжение. Вода является структурной основой клеток, необходимой для поддержания ими оптимального объема и давления (тургор). Она определяет пространственную структуру и функции

биомолекул. Высокая теплоемкость воды позволяет ей выступать в качестве терморегулятора в организме.

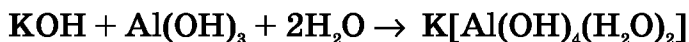
Вода в биологических средах, как правило, находится в виде ассоциатов с неорганическими ионами и биологическими молекулами — белками, углеводами и др., т. е. все биомолекулы окружены гидратной оболочкой. Вода в полисахаридах биомолекул называется связанной (100 г белка могут связать 20–50 г воды). Ее содержание составляет до 80% от общей массы воды в клетке. Остальная вода представляет собой ассоциированную за счет водородных связей подвижную структуру. Такая, называемая свободной, вода содержится в плазме крови, лимфе, спинно-мозговой жидкости, пищеварительных соках, моче. В межклеточном пространстве, где ее сравнительно мало, она удерживается за счет капиллярных сил. Свободная вода обеспечивает приток питательных веществ к тканям и удаление из них продуктов обмена.

Функции воды в организме как растворителя многочисленных соединений и их переносчика, среды и участника химических реакций, температурного демпфера и прочего хорошо известны. Так, вода обладает высокой удельной теплоемкостью и, вследствие медленного теплообмена с окружающей средой, обеспечивает поддержание постоянной температуры тела. При перегреве происходит испарение воды с поверхности тела. Из-за высокой теплоты парообразования воды этот процесс сопровождается затратами энергии, и температура тела понижается (на испарение 1 г воды затрачивается 2,26 кДж тепла). В водной среде за счет буферных систем организма (карбонатной, фосфатной и гемоглобиновой) поддерживается кислотно-основной баланс и pH (см. выше). Менее доступными и во многом спорными являются сведения о специфической энергетике воды («горение воды». — *Воейков*) и ее информационных свойствах (так называемая память воды). Нельзя также не отметить особые свойства дейтериевой, или так называемой тяжелой воды, являющейся токсичной для организмов.

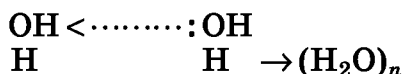
Полярность и химические свойства воды как слабого электролита:



а также окислителя (водород  $H^+$ ) и восстановителя (кислород  $O^{2-}$ ) чрезвычайно важны как в природных, так и в биологических системах. Особую роль играет способность воды выступать в роли лиганда в комплексах с катионами металлов (кислород воды — донор электронной пары, металл — ее акцептор), например:



Важнейшим свойством воды является ее способность к образованию ассоциатов. Именно ассоциаты молекул воды (простейший из 5 молекул), образованные, главным образом, посредством водородных связей (кислород — донор, водород — акцептор электронной пары):



определяют ее аномальные свойства, такие как высокая теплоемкость, завышенные температуры кипения и плавления и др. Отмечают, что  $n$  в ассоциате воды может достигать ста и выше (Бульенков).

Ассоциаты могут образоваться и в присутствии в воде различных соединений. Полярные гидрофильные вещества образуют в своей гидратной оболочке полислои из молекул воды, что способствует их растворению, а неполярные гидрофобные, разрушающие структуру воды с образованием клатратов, вытесняются ею в отдельную фазу. Дифильные, т. е. гидрофильно-гидрофобные соединения в результате удаления из воды гидрофобной части молекулы («хвоста») и ее экранирования гидрофильной «головкой» способны формировать собственные структуры в водном растворе — мицеллы, липосомы, а на ее поверхности — монослой. Последнее свидетельствует о поверхностной активности таких соединений (ПАВ — поверхностно-активные вещества).

Воду, находящуюся в организме, принято условно разделять на внеклеточную и внутриклеточную. Внеклеточная вода — это интерстициальная жидкость, окружающая клетки; внутрисосудистая жидкость (плазма крови) и трансцеллюлярная жидкость, которая находится в серозных полостях и полых органах.

Особое место принадлежит так называемой ассоциированной, или иммобилизованной, воде в клетке (*межфаз-*

ной воде. — Воейков, Поллак и др.). Здесь ее свойства существенно отличаются от природных (табл. 11). В частности, она не замерзает при 0°C, в ней плохо растворяются некоторые растворимые в обычной воде соединения. Гидратация биомолекул и иммобилизация воды различными структурами препятствуют ее вытеканию при рассечении тканей. Способностью молекул воды в цитоплазме к ассоциации, гидратации ионов Поллак объясняет трансмембранный транспорт (калий — внутрь, натрий — наружу), внутриклеточный транспорт веществ, динамические характеристики клеток, а также многие другие их свойства. Его гипотеза об исключительных свойствах воды в цитоплазме находит сегодня сторонников.

Таблица 11

**Физические характеристики чистой  
и внутриклеточной воды**

Характеристика	Чистая вода	Внутриклеточная вода
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,00	0,97
Спец. тепло, кал/кг	1,00	1,25 + 0,05
Коэффициент термического расширения, °C <sup>-1</sup>	$250 \cdot 10^{-6} \cdot (25^\circ\text{C})$	$300-700 \cdot 10^{-6}$
Адиабатический коэффициент сжатия, атм <sup>-1</sup>	$45 \cdot 10^{-6}$	$60-100 \cdot 10^{-6}$
Избыточная адсорбция звука, см <sup>-1</sup> ·с <sup>2</sup>	$7 \cdot 10^{-7}$	$\sim 35 \cdot 10^{-7}$
Теплопроводность, (кал/с)/см <sup>2</sup> /C/см	0,0014	$\sim 0,01-0,05$
Вязкость, сПуаз	0,089	2-10
Энергия активации ионной проводимости, ккал/моль	$\sim 4$	5-8
Частота диэлектрической релаксации	$19 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^9$
Температура замерзания, °C	0	-20

Следует отметить, что разрушение структуры надмолекулярных ассоциатов воды в клетке предшествует ее делению. Это характерно, например, для непрерывно делящихся раковых клеток.

Важно отметить, что с возрастом количество воды в организме убывает. Это приводит к синерезису коллоидов

цитоплазмы, в результате которого ткани теряют упругость, сморщиваются.

В таблице 9 приведены данные по содержанию воды у человека, а в таблице 12 — у млекопитающих. Сравнение показывает практически полное их соответствие, что достаточно очевидно. На это указывают и следующие данные. Многие животные, лишенные определенного количества воды, погибают через короткий срок. Собака выдерживает голодание до 100 дней при условии снабжения водой, а без воды — менее 10 дней, лошадь — менее 17 дней. Высшие животные, как и человек, могут обходиться без запаса жиров и 50% белков, но потеря 10% воды вызывает тяжелые патологические изменения, а 15–20% — смерть.

*Таблица 12*

**Среднее содержание воды в органах и тканях млекопитающих**

Орган, ткань	% от массы органа, ткани	% от общего кол-ва воды в организме	Орган, ткань	% от массы органа, ткани	% от общего кол-ва воды в организме
Скелет	46	12,5	Мозг	75	2,7
Мышцы	75	54,8	Кожа	72	6,6
Печень	70	2,8	Кровь	85	4,7
Почки	82	0,6	Кишечник	76	3,6
Сердце	80	0,8	Легкие	79	0,9

Очевидно, что потребности в воде и ее распределение в организме изменяются в зависимости от состава пищи, трудовой и другой продуктивной деятельности, условий среды, состояния организма и пр. Так, растительноядным требуется меньше питьевой воды, чем плотоядным животным. Мелкие, а также пустынные животные могут продолжительно обходиться без воды. Это связано с эндогенным образованием ее значительного количества в результате окисления, например 1 г углеводов (0,55 г воды), 1 г белков (0,41 г воды) или 1 г жиров (1,07 г воды).

Касательно потребности в воде, то в среднем на килограмм сухого корма корове требуется 4–6 л, овце — 2–3, свинье — 7–8, лошади — 2–3 л. В среднем на килограмм живой массы потребность в воде у животных в сутки 35–

40 г. У молодежи она несколько выше в связи с ростовыми процессами. Среди низших растений и животных есть формы, которые могут долго оставаться без воды и даже высыхать, не погибая (анабиоз). Это коловратки, бактерии, лишайники, некоторые насекомые. В случае повышения влажности они опять становятся активными.

Уже отмечалось, что вода — неперенный участник процессов обмена веществ, которые в организме происходят постоянно. Например, кукурузе в вегетативный период нужно около 3,5 млн л воды на гектар, а корова в течение 5 лет жизни потребляет около 100 тыс. л воды. Однако на синтез фитомассы у растений ее расходуется всего 0,5–1%, а на образование биомассы у животных — около 1%. Остальное идет на выделение и испарение.

Об обмене воды в организме необходимо сказать следующее. Вода поступает непосредственно или в составе корма. Часть ее, как отмечалось, образуется эндогенно. Из кишечника, где всасывается ее основное количество, вода поступает в печень, где некоторое количество задерживается как резерв, а остальное разносится кровью к органам и тканям (в межклеточное пространство соединительной ткани, кожи и др.). Из последних она снова возвращается в кровь. Водный обмен между кровью и тканями осуществляется за счет противоположно направленных сил: гидростатическим давлением в артериальной части кровеносной системы, создаваемым сердцем (вода идет к тканям), и онкотическим давлением между кровью и тканями (в крови оно ниже и вода идет в кровь). Перемещение жидкости в тканях усиливается за счет выделения ими воды в желудочно-кишечный тракт и обратного всасывания через стенки кишечника. Кроме того, ее потеря с калом (до 10%), мочой, потом, секретами, выдыхаемым воздухом должна компенсироваться поступлением извне. Причем первый поток несколько выше второго за счет эндогенного образования воды.

Потребность организма высших животных в воде регулируется чувством жажды, которое возникает в результате рефлекторного возбуждения определенных участков коры головного мозга при первых признаках сгущения крови. На поступление и выделение воды организмом влияют отдельные катионы: натрий — гидратация тка-



ней, калий и кальций — удаление воды, т. е. солевой баланс организма тесно связан с водным. В регуляции последнего участвуют и некоторые гормоны (вазопрессин, альдостерон).

### 3.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ

Как и по другим экологическим факторам, по количеству потребляемой воды у организмов существуют определенные пределы. Недостаток воды у растений приводит к нарушению обмена веществ, снижению скорости фотосинтеза, торможению роста и развития. Особенно это сказывается в критический период от выхода в трубку до цветения. В результате снижается урожайность, зерна становятся мелкими, отмечается пустоколосица, а в случае засухи — гибель.

У животных нехватка 10% воды вызывает эксикоз. Он выражается в общей слабости, вялости, сухости слизистых и кожи. Потеря организмом 20% воды (в течение 4–8 суток) приводит к гибели, главным образом в результате ослабления деятельности органов дыхания на фоне сгущения крови, нарушения водно-солевого баланса, расстройства пищеварения (подробнее см. ниже).

Потребность человека в воде составляет 1–1,5 мл на 1 кКал потребляемой пищи, т. е. при энергетической ценности рациона в 2000 кКал организму требуется от 2 до 3 л воды в сутки. Ее накопление в организме (гипергидратация) может сопровождаться увеличением содержания воды в межклеточном пространстве (отеки, потеря эластичности), в серозных полостях (водянка) и внутри клеток (набухание). Еще более серьезные последствия связаны с ее недостатком. Так, потеря человеком почти всего гликогена и жира или половины белка по своим последствиям для здоровья значат меньше, чем потеря всего 10% воды (потеря 20% воды приводит к смертельному исходу).

Уменьшение содержания воды в организме (дегидратация) сопровождается снижением тургора клеток, сухостью кожи и слизистых оболочек, гемоконцентрированием и гипотензией. Регулярный прием чистой питьевой воды (а не соков, чая и пр.) вовнутрь снижает вероятность многих заболеваний, в первую очередь вызванных ее недостатком (Батмангхелидж).

Избыток влаги также ухудшает рост и развитие, например растений, главным образом в результате нарушения ферментативных процессов в клетках. В частности, вместо синтеза органических молекул (полипептидов, полинуклеотидов) происходит их гидролиз, а также гидролиз так называемых запасных веществ, например полисахаридов. В результате резко увеличивается процент сахара внутри клеток и возрастает осмотическое давление, что отражается на их структуре и функциях. Это может вызвать осмотический шок и гибель клеток (подробнее см. ниже).

Увеличение влажности воздуха выше нормы у животных нарушает водообмен, что приводит к перегреву. При этом (после первичного повышения) резко снижается частота дыхания и скорость кровообращения. Это приводит к заболеваниям, в первую очередь кожным, а далее и к другим вплоть до гибели. Таким образом, любому организму требуется определенное количество воды, а нарушение ее обмена ведет к негативным последствиям. Здесь также проявляется закон оптимума.

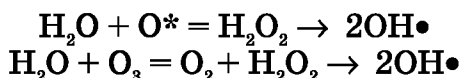
Количество воды в тканях повышается при заболевании почек, нарушениях сердечно-сосудистой системы, при белковом голодании, нарушении функций печени (цирроз). Обезвоживание организма наблюдается при недостатке вазопрессина, что приводит к увеличению диуреза, заболеванию несахарным диабетом. Оно отмечается также при снижении синтеза альдостерона в коре надпочечников.

## Глава 4

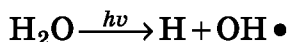
### ПЕРОКСИД ВОДОРОДА

#### 4.1. ХИМИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

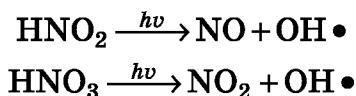
Пероксид водорода, его гидроксильный радикал  $\text{OH}\bullet$  присутствует в атмосфере. Он образуется в результате реакций воды с активным атомарным кислородом или озоном:



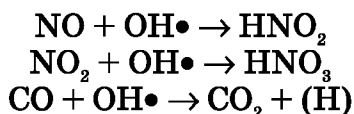
Еще одна реакция его образования наблюдается при гомолитическом распаде молекул воды под действием света:



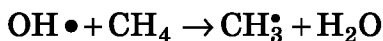
Кроме того, пероксид водорода может быть продуктом фотораспада молекул некоторых кислот:



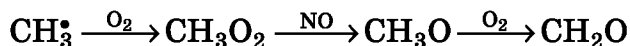
Роль гидроксильного радикала связана с его высокой окислительной активностью. В частности, с его участием в атмосфере протекают следующие каталитические реакции:



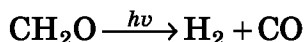
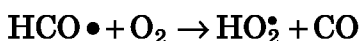
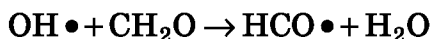
Кроме того, гидроксильный радикал активно окисляет органические соединения, в частности, углеводороды, появляющиеся в тропосфере, например метан:



Далее образующийся алкильный радикал в цепочке реакций превращается в токсичный формальдегид ( $\text{CH}_2\text{O}$ ):



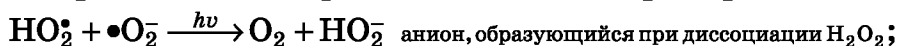
Таким образом, выброс углеводородов в атмосферу чреват самыми серьезными последствиями для организмов, причем не только вследствие появления альдегидов и других окисленных углеводородов, но и  $\text{CO}$ :



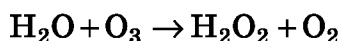
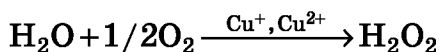
Такие реакции наблюдаются при фотохимическом или так называемом лос-анджелевском смоге при полном безветрии и высокой солнечной активности.

Растворяясь в капельках воды (туман, облака), гидроксильный радикал образует пероксид водорода, который выпадает в составе осадков на землю, где участвует в окислительно-восстановительных реакциях в почвенных водах и водоемах. В результате этого и других процессов природная вода, как правило, имеет положительную величину окислительно-восстановительного потенциала, т. е. является окислителем. Пероксид водорода появляется и накапливается в воде не только из атмосферы, но и в результате других естественных процессов:

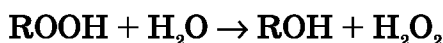
- радикальных процессов в воде, например:



- в процессе окисления самой воды озоном или кислородом, например:



- в результате фотохимических реакций с участием водорослей и других фотосинтезирующих организмов;
- вследствие превращений органических гидропероксидов в воде, например:



Содержание пероксида водорода в воде может достигать  $10^{-4}$  М, а суточные колебания его концентрации составляют около  $10^{-5}$  М. Максимум концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  в природной воде наблюдается около 6 ч утра, когда значительна активность солнца, инициирующая окислительные реакции, но еще не включились процессы распада пероксида водорода.

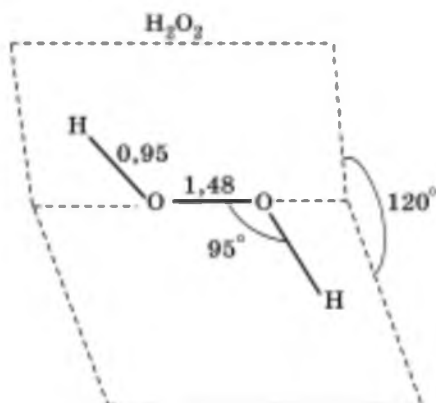
Важно отметить, что  $\text{H}_2\text{O}_2$  является активным участником процессов самоочистки воды в природе. Как восстановитель он снижает концентрацию активных окисли-

телей, а как окислитель — восстановителей. Кроме того, он снижает токсичность воды, повышая ее окислительную активность, что способствует выживанию рыб, в особенности молоди.

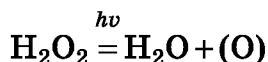
Существует несколько путей удаления  $\text{H}_2\text{O}_2$  из воды:

- каталитический распад с образованием воды и кислорода в результате реакции, где катализаторами служат катионы металлов — железа и меди, а также ферменты в составе водорослей (см. выше);
- реакции с восстановителями, например с сульфидными группами тиолов, продуцируемых цианобактериями. Заметим, эти бактерии «не любят» пероксид водорода, поскольку он подавляет их жизнедеятельность.

Пероксид водорода имеет угловое строение молекулы в результате  $sp^3$ -гибридизации валентных электронных орбиталей кислорода:

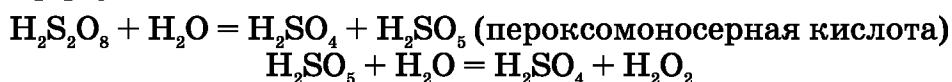


Кислород в пероксиде водорода находится в степени окисления  $-1$ , поэтому данное соединение является сильным окислителем, но может проявлять и восстановительные свойства. Пероксид водорода при обычной температуре представляет собой жидкость, которая неустойчива и при комнатной температуре на свету быстро разлагается по реакции

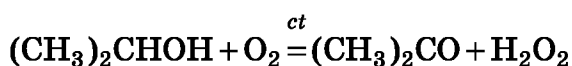


Поэтому пероксид водорода хранят в темной посуде в прохладном месте. В водных растворах его устойчивость повышается. Концентрированные растворы  $\text{H}_2\text{O}_2$  взрывоопасны.

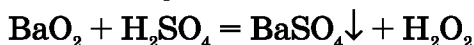
Для промышленного синтеза  $\text{H}_2\text{O}_2$  раньше использовали гидролиз пероксодвусерной (надсерной) кислоты  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (продукт электролиза серной кислоты):



Пероксид водорода отделяют от  $\text{H}_2\text{SO}_4$  перегонкой при пониженном давлении. Современное производство пероксида водорода основано на окислении алкильных производных гидрохинона воздухом. Используется также каталитическое окисление изопропанола:

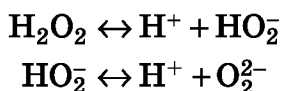


В лабораторных условиях пероксид водорода либо используют в виде продажного реактива (пергидроль — 30%-ный раствор перекиси водорода в воде), либо получают действием твердого пероксида бария на охлажденную до  $0^\circ\text{C}$  разбавленную серную кислоту с последующим отделением осадка  $\text{BaSO}_4$ :

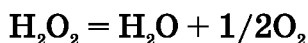


Жидкий пероксид водорода взрывоопасен и примерно в 1,5 раза тяжелее воды. Это полярное, хорошо растворимое в воде, а также в спирте и эфире соединение. Из воды выделяется в виде двуводных кристаллогидратов. Хороший растворитель, способный образовывать молекулярные ассоциаты за счет водородных связей. Участвует также в образовании донорно-акцепторных связей с металлами, выступая в качестве лиганда в комплексах.

Пероксид водорода в водных растворах проявляет свойства слабой кислоты с константой диссоциации  $K_a = 10^{-12}$ . Его диссоциация протекает в две ступени:

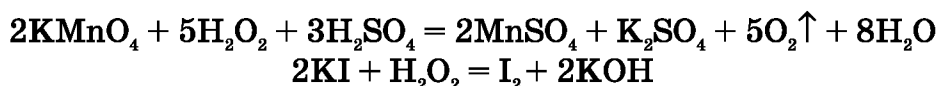


В разбавленных растворах пероксид водорода неустойчив и самопроизвольно диспропорционирует. Реакция диспропорционирования катализируется ионами переходных металлов и некоторыми белками:

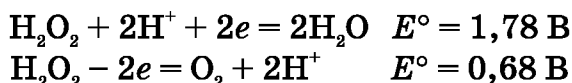


Однако чистый пероксид водорода устойчив.

Пероксид водорода, как отмечалось выше, за счет кислорода в степени окисления  $-1$  в окислительно-восстановительных реакциях может выступать как в роли окислителя, так и в роли восстановителя. Например, при взаимодействии с раствором перманганата калия  $\text{H}_2\text{O}_2$  проявляет восстановительные свойства, а с раствором  $\text{KI}$  — окислительные:

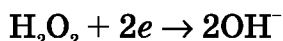


Окислительные свойства пероксида водорода выражены сильнее, чем восстановительные. Это видно по величине стандартного окислительно-восстановительного потенциала:

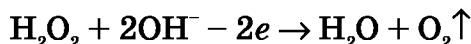


Он окисляет нитриты в нитраты, выделяет иод из иодидов металлов, окисляет и расщепляет ненасыщенные соединения по месту двойных связей.

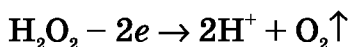
Отметим, что окислительные свойства пероксида водорода сильнее проявляются в кислой среде, а восстановительные — в щелочной. Проявляя окислительные свойства в щелочной среде,  $\text{H}_2\text{O}_2$  может превращаться в гидроксид-анионы:



В реакциях, где  $\text{H}_2\text{O}_2$  проявляет восстановительные свойства, в щелочной среде часто образуются молекулы воды и кислорода:



а в кислой среде — протоны и кислород:



Пероксидная группа  $[-\text{O}-\text{O}-]$  входит в состав многих веществ. Такие вещества называют пероксидами, или пероксидными соединениями. К ним относятся пероксиды металлов ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{BaO}_2$  и др.). Кислоты, содержащие пероксидную группу, называют пероксокислотами, например пероксомонофосфорная  $\text{H}_3\text{PO}_5$  и пероксодвусерная  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  кислоты.

## 4.2. ПЕРОКСИД ВОДОРОДА В БИОЛОГИИ

Пероксид водорода в высоких концентрациях токсичен, особенно в присутствии ионов металлов переменной валентности, когда образует гидроксильный радикал. В малых дозах пероксид водорода в организме является интоксикантом. Например,  $\text{H}_2\text{O}_2$  окисляет токсичный сульфит-ион до нетоксичного сульфат-иона.

Пероксид водорода участвует в процессе транспорта глюкозы через мембраны. Кроме того, ему принадлежит основная роль в механизме антибактериального действия лейкоцитов, которые, производя пероксид водорода, разрушают с его помощью различные патогенные организмы. Согласно профессору Неумывакину, пероксид водорода может помочь организму справиться с множеством болезней, даже таких опасных, как гангрена, гепатит, туберкулез, пневмония и пр. Однако, это мнение, как и его способ лечения оспариваются многими медиками (см. ниже).

Пероксид водорода относится к реактивным формам кислорода и при повышенном образовании в клетке вызывает оксидативный стресс. Показано, что он образуется при функционировании цитохрома Р-450 в микросомах. Некоторые ферменты, например глюкозооксидаза, образуют в ходе окислительно-восстановительной реакции пероксид водорода, который может играть защитную роль в качестве бактерицидного агента. Другие ферменты, например пероксидазы, используют его для окисления субстратов. В клетках млекопитающих нет ферментов, которые бы восстанавливали кислород до пероксида водорода. Однако, несколько ферментных систем (ксантинооксидаза, НАДФ-Н-оксидаза, циклооксигеназа и др.) продуцируют супероксид, который спонтанно или под действием супероксиддисмутазы превращается в пероксид водорода.

Еще одной из функций пероксида водорода и пероксидов вообще является окисление биомолекул, в частности, липидов в составе бислоя мембран. Этот процесс приводит к их разрушению, что является положительным для раковых клеток. В то же время в нормальных клетках это сугубо негативное явление, часто наблюдающееся при стрессе. Оно же, по мнению некоторых ученых, ускоряет процесс старения. Эти проблемы сегодня активно обсуж-



даются в медицинской и биологической литературе (см. работы по антиоксидантам).

По сообщению ученых из университета Южной Калифорнии, перекись водорода является метрономом нашего организма, приводя в действие клетки тела и заставляя их биться в едином ритме. Исследователи пришли к выводу, что пероксид водорода вырабатывается во всех живых клетках организма и служит «переключателем» между фазами активности и отдыха. В частности он играет заметную роль в дневной фазе циркадного биоритма, т. е. состояния активности. По мнению профессора Тауэра, пероксид водорода в живых организмах «работает» как системный сигнал, функцией которого является регулирование ритмов внутри клеток.

Еще несколько фактов. Пероксид водорода применяется для обесцвечивания волос и отбеливания зубов. Этот эффект основан на окислении, а следовательно, разрушении тканей, и потому такое применение (особенно в отношении зубов) не рекомендуется специалистами. В пищевой промышленности растворы пероксида водорода применяются для дезинфекции технологических поверхностей оборудования, непосредственно соприкасающихся с продукцией. Кроме того, на предприятиях по производству молочной продукции и соков растворы перекиси водорода используются для дезинфекции упаковки.

### 4.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ

В медицине перекись водорода нашла применение благодаря наличию у нее антисептического, дезодорирующего и кровоостанавливающего свойств. 3%-ный раствор пероксида водорода применяют для обработки ран, ссадин, царапин, остановки носовых и других небольших капиллярных кровотечений, в виде полосканий при ангине, стоматите.

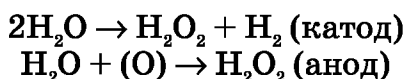
Применение как наружного бактерицидного средства основано на окислительной способности  $H_2O_2$  и безвредности продукта его восстановления — воды.

Хотя разбавленные растворы пероксида водорода применяются для небольших поверхностных ран, исследования показали, что этот метод, обеспечивая антисептиче-

ский эффект и очищение, также удлиняет время заживления. Более того, пероксид водорода может мешать тому же заживлению и способствовать образованию рубцов из-за разрушения образующихся клеток кожи. Однако, в качестве средства для очистки глубоких ран сложного профиля, гнойных затеков, флегмон и других гнойных ран, санация которых затруднена, пероксид водорода остается предпочтительным препаратом. Он обладает не только антисептическим эффектом, но и создает большое количество пены при взаимодействии с ферментом пероксидазой. Это в свою очередь позволяет размягчить и отделить от тканей некротизированные участки, сгустки крови, гноя, которые будут легко смыты последующим введением в полость раны антисептического раствора.

Не так давно много шума наделала книга Неумывакина «Перекись водорода. Мифы и реальность». Автор книги предлагает «лечебную» методику по употреблению перекиси водорода внутрь. Однако, во-первых, учеными установлено, что такое применение перекиси водорода усугубляет ишемическое повреждение мышцы сердца и увеличивает риск развития атеросклероза. А внутривенное введение сыворотки крови, обработанной перекисью водорода, у здоровых животных вызывает рак молочной железы. Во-вторых, при разложении перекиси водорода помимо кислорода образуются свободные радикалы, обладающие повреждающим действием. С действием свободных радикалов ученые связывают причины и механизмы развития многих заболеваний, начиная от аллергии и заканчивая раком. Кроме того, свободные радикалы вызывают старение всего организма, что заметнее всего сказывается на коже. В-третьих, раствор перекиси водорода способен вызвать ожог слизистых желудочно-кишечного тракта даже в минимальных разведениях и убить полезную микрофлору кишечника, вызвав трудно поддающийся лечению дисбактериоз. В-четвертых, даже если перекись водорода всосется в желудочно-кишечном тракте (что маловероятно, так как большая ее часть уйдет на окисление слизистых), то ее контакт с кровью способен привести к эмболии — закупорке сосудов кислородом, что может привести к летальному исходу.

А вот что достоверно: в недавних работах (Егоров, Найденский) показано, что биоактивность электроактивированной воды — католита и анолита, полученных из дистиллированной воды, определяется содержанием именно пероксида водорода. Он может образоваться в процессе электролиза воды у катода и анода в соответствии со следующими реакциями:



При этом, как отмечалось, в кислой воде (анолит) перокись водорода преимущественно окислитель, а в щелочной (католит) — восстановитель. Если католит может найти применение в качестве биостимулятора, то анолит сегодня используется в медицине как дезинфицирующее наружное средство.

Кроме того, 3% -ный раствор пероксида водорода применяется аквариумистами для оживления задохнувшейся рыбы, а также для очистки аквариумов и борьбы с нежелательной флорой и фауной в них.

## Глава 5

### МЕТАЛЛЫ ПОДГРУППЫ IA

#### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Элементы литий (Li), натрий (Na), калий (K), рубидий (Rb), цезий (Cs) и франций (Fr) составляют подгруппу IA Периодической системы Д. И. Менделеева. Групповое название этих элементов — щелочные металлы. Свое название они получили потому, что образуют соединения, большинство из которых хорошо растворимы в воде и гидролизуются с образованием щелочной среды.

Все щелочные металлы имеют отрицательные значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов (табл. 13). Это характеризует их как очень сильные восстановители. Химическая активность закономерно увеличивается с ростом радиуса атома в ряду Li–Cs (особенность лития см. ниже). На валентном электронном уровне у атомов щелочных металлов содержится по одному электрону. Вследствие этого в соединениях они проявляют только одну степень окисления +1. Из-за незначительного поляризующего действия (устойчивая электронная конфигурация, большие размеры, малый заряд ядра) комплексообразование для ионов щелочных металлов нехарактерно. Тем не менее, они способны образовывать комплексные соединения с некоторыми биологическими лигандами (см. ниже).

Таблица 13

Некоторые характеристики щелочных металлов

Характеристика	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Валентные электроны	$2s^1$	$3s^1$	$4s^1$	$5s^1$	$6s^1$	$7s^1$
Степени окисления в соединениях	+1	+1	+1	+1	+1	+1
Относительная атомная масса	6,94	22,99	39,10	85,47	132,91	223,02
Радиус атома, нм	0,155	0,189	0,236	0,248	0,268	0,28

Продолжение табл. 13

Характеристика	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Энергия ионизации, кДж/моль	513,3	495,8	418,8	403,0	375,7	400
Относительная электроотрицательность	0,98	0,93	0,91	0,82	0,79	0,70
Электродный потенциал, $E_{\text{Э}^+/\text{Э}}^\circ$ , В	-3,045	-2,714	-2,924	-2,925	-2,923	-2,9
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,534	0,971	0,862	1,532	1,873	2,44
Температура плавления, °С	180,69	97,96	63,8	39,2	28,55	27
Температура кипения, °С	1347	983,1	774	688	678,6	677

Практически все соли щелочных металлов хорошо растворимы в воде. Они являются сильными электролитами. Растворимость солей возрастает от Li к Cs. Малорастворимы LiF, NaF, CsI, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KClO<sub>4</sub> и некоторые другие.

В литоосфере ионы Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup> встречаются всегда вместе и их разделение представляет непростую задачу. Однако в биосфере эти ионы распределяются по разные стороны клеточных мембран, так как натрий относится к внеклеточным, а калий — к внутриклеточным катионам. Эти ионы движутся по ионным каналам (натрий-калиевый насос) против градиента концентраций, т. е. из области меньших концентраций в сторону больших. Этот процесс протекает за счет энергии гидролиза АТФ (см. ниже).

## Глава 6

### ЛИТИЙ

#### 6.1. ХИМИЯ ЛИТИЯ

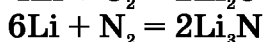
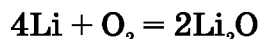
Литий достаточно широко распространен в земной коре (0,02% масс.). В природе он состоит из двух изотопов (% масс.):  ${}^6_3\text{Li}$  (7,5) и  ${}^7_3\text{Li}$  (92,5). Для лития известен ряд минералов, например сподумен  $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$  и амблигонит  $\text{LiAl}(\text{PO}_4)\text{F}$ .

Литий, имеющий один валентный электрон и очень малый атомный радиус, характеризуется низким значением энергии ионизации. Его получают электролизом расплава смеси  $\text{LiCl} + \text{KCl}$ :

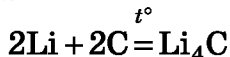


Литий, как и другие щелочные металлы, проявляет металлические свойства, хорошо проводя электрический ток и тепло. Он имеет более высокую температуру плавления по сравнению с другими щелочными металлами.

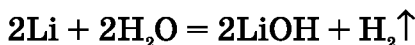
Литий обладает высокой химической активностью. С кислородом и азотом он реагирует уже при комнатной температуре, поэтому на воздухе быстро окисляется с образованием продуктов взаимодействия — оксида и нитрида:



В атмосфере хлора и фтора литий самовоспламеняется при обычных условиях. При нагревании он непосредственно реагирует с серой, углеродом, водородом и другими неметаллами. В отличие от других щелочных металлов, при высокой температуре взаимодействует с углеродом с образованием карбида:



Литий взаимодействует с водой с выделением водорода:



По химической активности литий уступает многим щелочным металлам несмотря на то, что его стандартный окислительно-восстановительный потенциал имеет минимальное значение (см. табл. 13). Это обусловлено большей

энергией гидратации ионов  $\text{Li}^+$  в водном растворе по сравнению с ионами других щелочных металлов, что обеспечивает смещение равновесия  $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + e^-$  вправо в значительно большей степени, чем это имеет место у остальных членов подгруппы IA. Однако в расплавах электродный потенциал лития выше, чем у остальных щелочных металлов, что характеризует его более низкую химическую активность.

Металлоорганические соединения лития используются в органическом синтезе. Получение и свойства гидроксида и солей лития аналогичны соединениям других щелочных металлов (см. ниже).

## 6.2. ЛИТИЙ В ОРГАНИЗМЕ

Литий относится к элементам, необходимым организму человека, хотя и в небольших количествах. Животные и человек получают его из воды, особенно минеральной; из морской и обычной соли. В растениях он тоже есть, но это зависит от места их произрастания, климатических и погодных условий, времени года и т. д. Поэтому в растениях, принадлежащих к одному семейству, содержание лития может быть разным, причем в наземных частях его обычно больше, чем в корнях. Много лития в картофеле, помидорах и других пасленовых, а также в гвоздичных и розовых. Из продуктов животного происхождения им богаты мясо и рыба, молочные продукты и яйца. Больше всего способность накапливать литий присуща бурым и красным водорослям.

Получая литий, организм усваивает столько, сколько ему нужно, а остальное выводит, так что получить избыток этого элемента при естественном потреблении невозможно. Взрослый человек в сутки получает примерно 100 мкг лития, который легко попадает в клетки всего организма. Сколько лития нужно нам в сутки, ученые пока не выяснили и летальная доза тоже неизвестна; зато определена токсическая доза — 92–200 мг. В организме взрослого человека лития немного — около 70 мг, или около  $10^{-4}\%$ , но при его нехватке развивается множество хронических заболеваний, особенно нервных и психических. Литий есть в плазме крови, но в малых количествах.

Больше всего его в лимфоузлах и легких, гораздо меньше в печени, крови, надпочечниках, кишечнике, печени, сердце, щитовидной железе и других органах и меньше всего в мозге, но «работает» этот элемент везде.

В организме литий принимает участие во многих важных процессах:

- снижает нервную возбудимость;
- участвует в жировом и углеводном обменах;
- предупреждает возникновение аллергии;
- поддерживает работу иммунной системы.

### 6.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ

Биохимики и медики считают литий очень ценным элементом. В середине XX в. было замечено, что он помогает в лечении психических заболеваний. Его использовали для лечения экземы и подагры, а в 1970-е гг. его психотропные свойства были признаны официально. Оказалось, что в тех регионах, где литий содержится в питьевой воде, психические заболевания возникают гораздо реже. Однако его передозировка вызывает негативные последствия — серьезно нарушается обмен веществ, поэтому лучше всего получать литий из естественных, природных источников.

Позже были выявлены другие лечебные свойства лития: он может предупреждать развитие атеросклероза и сердечно-сосудистых заболеваний, уменьшает вероятность развития гипертонии и диабета, но для этого ему необходимо взаимодействие с другими минералами и витаминами, так как любые вещества усваиваются только при их сбалансированном поступлении в организм. Литий можно использовать при лечении лейкозов. Благодаря лечебному воздействию этого элемента на систему кроветворения можно помочь большому количеству людей.

Сегодня в медицине соединения лития применяются в основном для лечения психических расстройств, профилактики и лечения аффективных психозов. Препараты лития стабилизируют состояние больных, предотвращают развитие депрессии и различных маний, снижают вероятность рецидивов при склонности к суициду. Это объясняется тем, что литий регулирует работу ферментов, перено-



сящих в клетки мозга ионы калия и натрия из межклеточной жидкости. При этом ионы лития тоже оказывают на ионный баланс клеток определенное влияние. Есть мнение, что у пациентов с депрессией в клетках слишком много натрия, а вот у тех, кто страдает различными маниями, этого элемента не хватает; литий выравнивает это состояние и тем самым помогает пациентам в обоих случаях. К тому же литий замедляет передачу нервных импульсов и возбудимость снижается, что тоже положительно сказывается на состоянии многих пациентов.

Препараты на основе лития используют для профилактики и лечения аффективных нарушений у пациентов с хроническим алкоголизмом, мигрени, синдрома Меньера, сексуальных расстройств, лекарственной зависимости. Такие препараты могут применяться при депрессии в комбинации с антидепрессантами. Побочными эффектами (или при передозировке) препаратов лития являются: рвота, сонливость, тремор рук, нарушение функции щитовидной железы (проявления гипотиреоза), нарушение функции почек — возникновение полиурии (повышенное мочеотделение) и полидипсии (повышенное употребление воды).

Отметим, что при инфарктах, болезни Альцгеймера и других заболеваниях нервной системы литий улучшает общее состояние. Он нейтрализует воздействие алкоголя, солей тяжелых металлов и радиации.

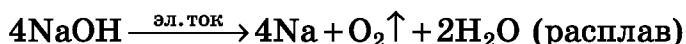
## Глава 7

### НАТРИЙ

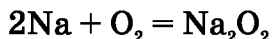
#### 7.1. ХИМИЯ НАТРИЯ

Натрий относится к наиболее распространенным элементам на Земле. Его атомы составляют 2% от числа всех атомов земной коры. Присутствие его установлено также в атмосфере Солнца и в межзвездном пространстве. Из отдельных минералов натрия важнейший — поваренная соль ( $\text{NaCl}$ ) — входит в состав морской воды, а на отдельных участках земной поверхности образует залежи каменной соли. Натрий также входит в состав мирабилита, или глауберовой соли,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , криолита  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , буры  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и других минералов.

Натрий получают электролизом расплава  $\text{NaCl}$ , реже  $\text{NaOH}$ :

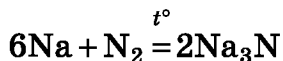
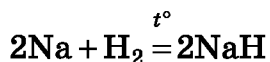


По своим свойствам натрий похож на литий, являясь активным металлом. В частности, имея больший атомный радиус по сравнению с литием, он проявляет более сильные восстановительные свойства. Для натрия характерно образование перекисных соединений. Так, на воздухе он окисляется с образованием пероксида натрия:



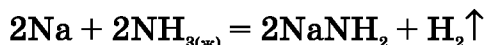
Для натрия известны также и другие малоустойчивые соединения с кислородом: озонид  $\text{NaO}_3$  и надпероксид  $\text{NaO}_2$ .

При обычной температуре натрий самовоспламеняется в атмосфере фтора и хлора, а при небольшом нагревании активно взаимодействует с бромом и йодом. При температуре 300–400°C натрий окисляется водородом и азотом:

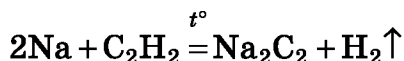


При нагревании до 250°C натрий реагирует с серой и фосфором, образуя сульфид и фосфид натрия.

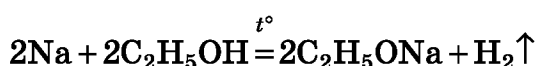
Натрий, как и другие щелочные металлы, реагирует с жидким аммиаком с образованием амидов:



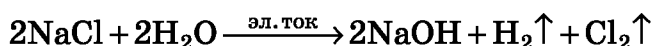
Ацетилен реагирует при нагревании с натрием (и другими щелочными металлами), образуя ацетиленид натрия и выделяя водород:



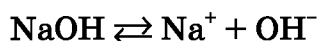
При реакции натрия со спиртами также выделяется водород и образуются алкоголяты металлов:



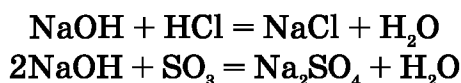
Гидроксид натрия (едкий натр, или каустическая сода) получают электролизом водных растворов NaCl:



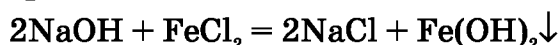
Гидроксид натрия — сильный электролит. В воде он практически полностью диссоциирован на ионы:



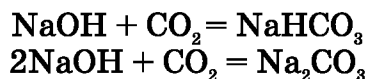
Для него характерны все свойства оснований, т. е. реакции с кислотами и кислотными оксидами, например:



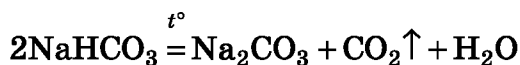
Гидроксид натрия, как и другие щелочи, вступает в реакции ионного обмена с растворимыми солями при условии образования нерастворимых гидроксидов или солей, например:



Кристаллический гидроксид натрия, а также его водные растворы активно поглощают  $\text{CO}_2$ :



Практически все соли натрия хорошо растворимы в воде. Они являются сильными электролитами. Галогениды натрия, как и других щелочных металлов, термически устойчивы. Однако некоторые соли натрия разлагаются при нагревании, например:



Гидроксид натрия — важнейшее сырье в химической промышленности. Его используют для получения солей натрия, мыла, целлюлозы, красителей и искусственного волокна; как осушитель газов и др. Кроме этого, применяются: NaF — для защиты древесины, дезинфекции, фторирования воды; NaCl — как пищевая добавка, источник для получения натрия, хлора, карбоната натрия, гидроксида натрия, гипохлорита и хлората натрия; NaI — для получения растворов иода; NaBr — в медицине как успокаивающее средство;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  — для смягчения воды;  $\text{NaHCO}_3$  — в пищевой промышленности и медицине (снижение кислотности желудочного сока).

## 7.2. НАТРИЙ В ОРГАНИЗМЕ

Содержание натрия в теле взрослого человека составляет около 0,08% по массе. Около 40% его находится в костной ткани, остальное — во внеклеточной жидкости. В организм человека натрий поступает ежедневно в основном в виде NaCl (около 12–15 г соли или 4–6 г натрия в сутки), а в организм животных — с кормом и водой. Ионы натрия быстро и полностью всасываются на всех участках желудочно-кишечного тракта, но основная масса — в тонком кишечнике. Далее они быстро разносятся кровью по организму, обнаруживаясь во всех органах и тканях (табл. 14). Заметим, что они также легко проникают через кожу и легочный эпителий. Обычно концентрация натрия у новорожденных и молодежи больше, чем у взрослых. Самая высокая его концентрация в плазме крови (120–130 моль/л). Много натрия в почках (70–170 моль/л), костях скелета и хрящах (75–130 моль/л). При этом более 95% натрия выводится через почки.

Катион натрия в организме выполняет внеклеточные функции, среди которых поддержание осмотического давления — тургора и водно-солевого баланса. Так, при недостатке натрия в кормах животных наблюдается обезвоживание и как следствие — потеря аппетита, вялость.

Животные облизывают окружающие предметы. У них становится тусклой и взъерошивается шерсть, ухудшается усвоение пищи и падает продуктивность.

Таблица 14

**Содержание натрия и калия в организме  
крупного рогатого скота, г/кг**

Элемент	Печень	Почки	Волосы	Скелет	Кровь	Кровь*	Сыворотка
Натрий	2,7	9,0	10,0	6,0	10,0	260	325
Калий	10,7	11,0	3,02	0,14	2,51	40	17

*Примечание.* \* — мг/100 мл.

Натрий участвует в поддержании рН среды, формировании мембранного потенциала путем обмена с ионами калия, транспорте углекислого газа, гидратации белков и органических кислот. Натриевые соли фосфорной и органических кислот поддерживают кислотно-основное равновесие рН в биологических жидкостях. Кроме того, натрий влияет на скорость роста организма, а также на общий удой и жирность молока коров и овец.

В тканях натрий необходим для поддержания нейромышечной возбудимости, т. е. ионы натрия нужны для мышечной деятельности и участвуют в работе сердечной мышцы, расслабляя ее между мышечными сокращениями, а в клетках — для работы «натрий-калиевого насоса», обеспечивающего регуляцию клеточного обмена, в частности транспорт в клетку таких метаболитов, как аминокислоты, углеводы и пр. По этому поводу важно отметить, что в организме, его клетках натрий и калий функционируют вместе. Скорость диффузии их ионов через мембрану в покое мала. Вместе с тем разность концентрации калия и натрия вне клетки и внутри ее должна была в конечном итоге выровняться, если бы не существовало специального механизма, который обеспечивает активное выведение из протоплазмы проникающих в нее ионов натрия и введение ионов калия. Этот механизм получил название «натрий-калиевого насоса» (см. ниже).

Для того чтобы сохранялась ионная асимметрия, такой насос должен совершать определенную работу. Непосредственным источником энергии для работы насоса является расщепление богатых энергией фосфорных соеди-

нений, например АТФ (и других макроэргов), которое происходит под влиянием фермента — аденозинтрифосфатазы, локализованной в мембране и активируемой ионами натрия и калия. Торможение активности этого фермента, вызываемое некоторыми веществами, приводит к нарушению работы насоса. Интересно, что по мере старения организма градиент концентрации ионов калия и натрия на границе клетки снижается.

В норме содержание катионов натрия вне клетки примерно в 15 раз больше, чем внутри. От них, как отмечалось, зависит транспорт аминокислот, сахаров, различных неорганических и органических анионов через мембраны клеток. Важно отметить, что многие ферментативные процессы в митохондриях и ядре могут происходить только при наличии натрия. Например, его ионы активируют амилазу, холинэстеразу и тормозят фосфорилазу.

Обмен натрия в организме находится под контролем щитовидной железы. Избыток натрия в организме, как и его недостаток, вызывают серьезные нарушения, в первую очередь обмена веществ, в основе которого лежит угнетение ряда ферментативных реакций. Одним из признаков повышенного содержания натрия в организме является хрупкость сосудов, а также гидратация тканей, их отечность.

Из неорганических соединений натрия в медицине применяют изотонический раствор  $\text{NaCl}$  (0,9%) и гипертонические растворы  $\text{NaCl}$  (3–10%). Гидрокарбонат натрия (сода питьевая) используют при различных заболеваниях, сопровождающихся повышенной кислотностью — ацидозом. Глауберову соль  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  применяют в качестве слабительного средства. Бура — тетраборат натрия  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  — применяется как антисептическое средство.

### 7.3. «НАТРИЙ-КАЛИЕВЫЙ НАСОС»

Одна из проблем бионеорганической химии — перенос полярных молекул и ионов через липидные мембраны клеток, которые по своей природе непроницаемы для большинства таких веществ. Это свойство мембран имеет большое биологическое значение, так как предотвращает

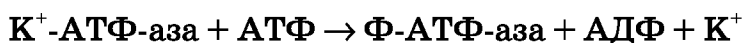
диффузию из клеток внутриклеточных полярных метаболитов. Однако необходим обмен ионами между клеткой и межклеточной жидкостью путем их переноса, который может быть пассивным и активным.

*Пассивный перенос* осуществляется из области большей в область меньшей концентрации. При этом энтропия системы растет, а свободная энергия уменьшается. Такой перенос происходит самопроизвольно в любом направлении. Если в пассивном переносе участвуют транспортные системы, фиксированные в мембране, то такой перенос называется *пассивным опосредованным*.

*Активный перенос* — это перенос против градиента концентрации, при этом энтропия уменьшается, а свободная энергия растет. Такой перенос не может идти самопроизвольно. Системы активного переноса характеризуются строгой направленностью (или в клетку, или из клетки) и очень важны, так как поддерживают стационарные концентрации веществ в клетках даже при возможном их изменении в окружающей среде.

Как отмечалось, ионы калия находятся преимущественно внутри клеток, а ионы натрия — во внеклеточной жидкости. Эта особенность организма противоречит законам термодинамики. Между тем избыток ионов натрия постоянно удаляется из клеток через мембраны, а ионы калия поступают в клетку. Этот процесс требует постоянной затраты энергии и объясняется действием ионного «натрий-калиевого насоса» (ионофорный механизм его работы см. в главе 8). Рассмотрим его.

В мембране клетки имеется фермент класса гидролаз — АТФ-аза, который образует более прочный комплекс с ионами калия, чем натрия в качестве кофактора. Связав калий,  $K^+$ -АТФ-аза проходит через мембрану внутрь клетки, где освобождается от его ионов за счет фосфорилирования фермента по аминокислоте серину при взаимодействии с АТФ по схеме:



Внутри клетки фосфорилированный фермент Ф-АТФ-аза связывает ионы натрия и выводит их через мембрану наружу. При этом АДФ вновь фосфорилируется, переходя в АТФ. Гидролиз АТФ до АДФ обеспечивает энергией

ионный насос (свободная энергия гидролиза пирогосфатной связи составляет 36,1 кДж/моль). Например, «натрий-калиевый насос» эритроцитов человека потребляет 1 моль АТФ при внесении в клетку 2 моль ионов калия и выведении из клеток 3 моль ионов натрия.

Таким образом, с помощью ионного насоса поддерживается неравномерное распределение концентраций ионов щелочных металлов в процессе активного переноса. Этот баланс обеспечивает поддержание необходимого осмотического давления жидкостей, которое является движущей силой процессов всасывания и выведения; сохранение присущего каждому органу и ткани значения рН; поддержание и восстановление клеточного потенциала после его изменения при прохождении нервных импульсов.

## 7.4. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ

### 7.4.1. Гипонатриемия

Содержание натрия в организме, в первую очередь в плазме крови, может быть как избыточным (гипернатриемия), так и недостаточным (гипонатриемия).

Вода удерживается в организме в следующих случаях, когда возможна гипонатриемия:

- сердечная недостаточность;
- низкий уровень секреции тиреоидных гормонов и кортизола;
- цирроз печени;
- нефроз;
- большинство случаев психологической полидипсии (ненасытной жажды). При этом помогает ограничение потребления воды.

Гипонатриемия может вызвать перераспределение воды из плазмы крови в клетки организма, включая клетки мозга. Типичные симптомы в этом случае включают головокружение, рвоту, головные боли и общее недомогание. По мере углубления гипонатриемии могут возникнуть путаница мыслей, оцепенение и кома. Поскольку головокружение само по себе является стимулом для экскреции антидиуретического гормона, существует возможность возникновения цикла самоусиления эффекта (положительная обратная связь).



В большинстве случаев гипонатриемия связана со снижением осмолярности плазмы крови. Подавляющее большинство случаев гипонатриемии у взрослых связано с повышенной активностью антидиуретического гормона (АДГ). Это соединение регулирует баланс воды в организме, но не соли. Следовательно, пациента с гипонатриемией можно рассматривать как организм с повышенной активностью АДГ. Например, при потере определенного объема воды или жидкости (например, крови) секреция АДГ повышена, поскольку сокращение объема крови является естественным стимулом для его секреции. Вследствие этого почки удерживают воду и выделяют очень концентрированную мочу. Лечение состоит в восстановлении объема крови пациента и таким образом выключении сигнала экскреции антидиуретического гормона.

У некоторых пациентов с гипонатриемией объем крови является нормальным. У них повышенный уровень активности АДГ и последующее удержание воды может быть связано с физиологическими причинами удержания этого гормона, такими как боль или головокружение. Другой возможной причиной является синдром неадекватной секреции АДГ. При этом синдроме гормон выделяется постоянно, с уровнем существенно выше нормы. Наиболее часто это является побочным эффектом некоторых лекарственных средств, проблем с легкими (таких как пневмония или абсцесс), болезнью мозга или определенных типов рака (наиболее часто это мелкоклеточный рак легкого).

Часть пациентов с гипонатриемией характеризуется наличием периферических отеков. Жидкость в отечной ткани не участвует в циркуляции и застаивается. В результате свободный объем крови уменьшается, что приводит к экскреции АДГ. Отдельно нужно рассматривать пациентов, потребляющих диуретики. Эти лекарства повышают выделение жидкости с мочой и как следствие уменьшают объем крови, что является стимулом для повышения активности АДГ и удержания воды почками.

Современный всплеск смертности от гипонатриемии связан с избыточным потреблением воды под воздействием «экстази». Интересно, что врачи обнаружили легкую гипонатриемию у 13% бегунов во время марафона и угрожающую жизни (уровень натрия в крови ниже 120 ммоль/л) —

у 0,6%. Наибольшему риску подвергаются бегуны, прибавляющие в весе во время забега из-за избыточного потребления воды. Сильная гипонатриемия может быть также следствием нескольких часов интенсивной физической нагрузки при высокой температуре окружающей среды, такой как бег или ходьба по пустыне, или физических упражнений на выносливость без соответствующего потребления спортсменом электролитов.

#### 7.4.2. Гипернатриемия

*Гипернатриемия* — это состояние, связанное с потерями организмом свободной воды, которые преобладают над потерями натрия. Обычно гипернатриемия является результатом удаления свободной воды из организма при недостаточном ее поступлении из внешней среды. Это связано с избыточным выведением свободной воды вместе с мочой или увеличением внепочечного ее выделения.

Потеря воды может наблюдаться в результате следующих причин:

- чрезмерное потоотделение;
- ожоги;
- рвота;
- понос (диарея);
- избыточное мочеотделение вследствие употребления диуретиков, болезни Аддисона, церебрального синдрома солевой недостаточности и других болезней почек;
- синдром неадекватной секреции АДГ;
- при некоторых случаях психогенной полидипсии (ненасытной жажды).

О развитии гипернатриемии свидетельствует рост концентрации натрия в сыворотке крови до уровня выше 145 ммоль/л.

Особенно часто гипернатриемия развивается у пожилых больных. Ее выявляют у 43% пациентов старше 60 лет. Наиболее частыми причинами гипернатриемии у пожилых больных являются:

- неспособность стариков обслуживать себя;
- угнетение чувства жажды;
- низкая концентрационная способность почек вследствие осмотического диуреза при гипергликемии и

других патологических состояниях, побочного действия петлевых диуретиков, потери нефронов в результате заболеваний почек и старения;

- рост потерь свободной воды в результате лихорадки.

По мере старения растет секреция антидиуретического гормона в ответ на увеличение осмоляльности внеклеточной жидкости и плазмы крови, но снижается реакция усиления высвобождения аргининвазопрессина на дефицит объема внеклеточной жидкости и недостаточное наполнение артериального русла.

*Ятрогенная гипернатриемия* — это следствие недостаточного поступления воды во внутреннюю среду посредством интенсивной и поддерживающей терапии. Она чаще всего развивается у больных, которым производят искусственное парентеральное и энтеральное питание. Нередко данное патологическое состояние обмена воды и натрия развивается у больных в коматозном состоянии.

Гипернатриемия часто вызывается поступлением во внутреннюю среду натрия без потерь свободной воды. Это может наблюдаться у больных с нарушениями умственных функций и у детей, когда плохой уход обуславливает недостаточное потребление свободной воды с пищей и напитками. Гипернатриемия характеризует центральный несахарный диабет, являясь следствием недостаточных секреции и действия антидиуретического гормона.

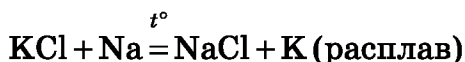
Выделение больших объемов гипотоничной мочи является признаком центрального, или нефрогенного, несахарного мочеизнурения. Нефрогенный несахарный диабет может быть врожденным или развиваться вследствие побочного действия ингаляционных анестетиков, амфотерицина В, карбоната лития. Преходящее нефрогенное несахарное мочеизнурение связано с беременностью. Состояние ареактивности нефронов по отношению к действию антидиуретического гормона может быть следствием осмотического диуреза, потери концентрационной способности почек вследствие патологических изменений их паренхимы, гипокалиемии, гиперкальциемии и др.

## Глава 8

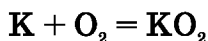
### КАЛИЙ

#### 8.1. ХИМИЯ КАЛИЯ

Калий — один из самых распространенных химических элементов. В природе его 1,1% от общего числа элементов земной коры. Наиболее важными минералами калия являются: сильвинит  $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$  и карналлит  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Природный калий состоит из двух стабильных изотопов (% масс.):  $^{39}_{19}\text{K}$  (93,26) и  $^{41}_{19}\text{K}$  (6,73) и одного радиоактивного  $^{40}_{19}\text{K}$  (0,01). Современное промышленное получение калия основано на следующих реакциях:



По физическим свойствам калий напоминает натрий и литий. Это химически активный элемент-восстановитель. На воздухе калий мгновенно окисляется с образованием, как правило, надпероксида калия:



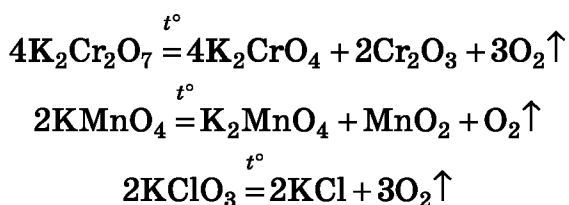
В атмосфере фтора и хлора он при обычных условиях самовоспламеняется. Взаимодействие с жидким бромом сопровождается сильным взрывом. С йодом калий взаимодействует при небольшой температуре. При нагревании он также взаимодействует с серой, водородом и другими неметаллами.

В электрохимическом ряду напряжений металлов калий расположен в самом начале. В противоположность Li и Na, при взаимодействии которых с водой выделение водорода не сопровождается самовоспламенением, у калия последнее имеет место.

Гидроксид калия — это бесцветное очень гигроскопичное вещество. Оно получается аналогично гидроксиду натрия, подобно ему возгоняется при нагревании без разложения, а также хорошо растворяется в воде с выделением большого количества тепла. В водных растворах гид-

роксид калия ионизирован практически полностью, т. е. является сильным основанием. Для него характерны все свойства щелочей, а именно реакции с кислотами, кислотными оксидами, солями.

Отметим способность некоторых солей калия к разложению при нагревании с выделением кислорода, например:



Говоря о применении соединений калия, отметим, что его пероксид используется для репарации кислорода на подводных лодках. Гидроксид калия используется для получения солей, жидкого мыла, целлюлозы, красителей и др., а KCN — в органическом синтезе для получения кислот. Большое значение для сельского хозяйства имеют калийные удобрения. Это растворимые соли калия — хлориды, сульфаты, нитраты, карбонаты. Кроме того, используются сложные смешанные удобрения, содержащие нитрат калия: аммофоска, нитроаммофоска, нитрофоска и др.

## 8.2. КАЛИЙ В БИОЛОГИИ

Содержание калия в организме взрослого человека около 0,23% от массы тела, куда он поступает с пищей. Много калия содержится в молочных продуктах, абрикосах, бананах, картофеле. Взрослый человек в день потребляет 2200–3000 мг калия. Животные получают его с кормом и водой. Соли калия легко всасываются на протяжении всего кишечника, но больше всего в тонком отделе. Калий быстро выводится из организма через почки с мочой (до 90%), а также с потом и через желудочно-кишечный тракт.

Концентрация калия в разных тканях неодинакова и отличается от натрия (табл. 5). Количество калия в организме взрослого больше, чем у молодежи. Основные функции калия в организме: поддержание постоянного состава клеточной и межклеточной жидкости, поддержание ки-

слотно-щелочного равновесия, обеспечение биоэлектрической активности клеток, поддержание нервно-мышечной возбудимости и проводимости, участие в нервной регуляции сердечных сокращений, роль катализатора при обмене углеводов и белков, поддержание нормального уровня кровяного давления, участие в обеспечении выделительной функции почек.

Калий является основным внутриклеточным катионом. Его содержание в клетке примерно в 10 раз выше, чем во внеклеточной жидкости. Главными функциями калия в клетке являются обеспечение внутриклеточного осмотического давления — тургора, формирование трансмембранного потенциала и распространение нервного импульса (изменения потенциала) по клеточной мембране путем обмена с ионами натрия. Ионы калия вместе с натрием участвуют в передаче нервного импульса с нерва на иннервируемый орган, а также между нейронами. Они обеспечивают образование медиаторов (ацетилхолина) на нервных окончаниях, а также формирование реакции иннервируемой ткани на медиатор. К важнейшим свойствам калия относится активация ферментов, таких как пируваткиназа, фруктокиназа, фосфофруктокиназа и др. В целом ионы калия повышают скорость аэробного окисления и угнетают анаэробное окисление углеводов. Калий необходим также для активации ферментов, катализирующих заключительные стадии синтеза белка. Так, растения и бактерии могут использовать аммиак в этих целях только при наличии достаточного количества калия и фосфора.

\*\*\*

Натрий и калий — это макроэлементы, распределенные по всему организму. В организм человека они, как отмечалось, попадают из растительной пищи (фруктов и овощей). Хотя распространенность этих металлов в земной коре почти одинакова, растения содержат калия примерно в десять раз больше, чем натрия, поэтому из-за дефицита натрия в растительной пище поваренная соль является необходимой частью рациона питания человека. Оба щелочных металла задерживаются почками, выводятся с мочой в виде солей фосфорной, серной и некоторых органических кислот, например мочевой и молочной.

Рассмотрим функции указанных щелочных металлов в комплексе:

- ионы натрия совместно с ионами калия, кальция и магния отвечают за передачу нервных импульсов;
- ионы щелочных металлов поддерживают постоянное осмотическое давление клеток организма;
- хлориды натрия и калия служат источником соляной кислоты, входящей в состав желудочного сока и являются компонентами буферных растворов в виде кислых солей угольной и фосфорной кислот;
- ионы натрия и калия участвуют в стабилизации активности ферментов;
- ионы натрия и калия участвуют в транспорте ионов через мембраны клеток.

Ионы натрия связывают четыре молекулы воды в ближайшей координационной сфере, а ионы калия — четыре или шесть молекул за счет ион-дипольных взаимодействий. Сходство свойств ионов натрия и калия обуславливает синергизм их действия в ферментативных реакциях. Однако различные радиусы ионов (0,098 нм для  $\text{Na}^+$  и 0,133 нм для  $\text{K}^+$ ) и разные потенциалы ионизации (5,14 эВ для Na и 4,34 эВ для K) приводят к антагонизму их действия, например ионы натрия являются конкурентными ингибиторами калий-зависимого фермента аденозинтрифосфатазы.

Для катионов натрия и калия нехарактерно образование координационных соединений, но установлена возможность образования в организме их комплексов с мышечным белком миозином.

### 8.2.1. Ионотворный механизм «натрий-калиевого насоса»

В соответствии с предлагаемым, так называемым «ионотворным» механизмом работы «натрий-калиевого насоса» ионы  $\text{K}^+$  попадают в центральную полость липидной мембраны, имеющую около 1 нм в диаметре и вмещающую гидратированный ион  $\text{K}^+$ . Полипептидная спираль, образующая эту полость, имеет электростатический заряд, способный удержать количество ионов  $\text{K}^+$ , отвечающее концентрации около 2 моль/л. После этого центральная полость сжимается сверху и превращается в узкий канал, пропускающий только дегидратированные ионы  $\text{K}^+$ . Этот канал-

фильтр имеет 4 места связывания  $K^+$  за счет пептидных групп  $C=O$ , где координационное число  $K^+$  равно 8. В этих же условиях ионы  $Na^+$  не связываются, что обеспечивает избирательность полости по отношению к  $K^+$  в 10 тыс. раз. Отметим, что ионы  $Rb^+$  и  $Cs^+$  могут также связываться карбонильными группами в полости мембраны, что позволяет использовать их в качестве зондов при изучении каналов клеточных мембран. При связывании  $K^+$  изменяется внутренний заряд полости и она сначала сжимается, а потом раскрывается, выпуская ионы  $K^+$  из клетки.

### 8.2.2. Ионофоры — комплексообразователи щелочных металлов

*Ионофоры* — это соединения с молекулярной структурой, которая обуславливает их способность переносить небольшие ионы через липидные барьеры. Природные ионофоры способны изменять проницаемость мембран при метаболических процессах, а их искусственные аналоги придают мембране селективную проницаемость и электрические свойства биологических мембран. Ионофоры имеют либо изначально макроциклическую структуру, либо способны образовать макроциклы при помощи водородных связей. Их молекулярная масса изменяется от 200 до 2000. Ионофоры содержат большое число атомов кислорода, регулярно распределенных в молекулярном остове, и включают в себя несольватированный катион. Гидрофобная наружная поверхность ионофоров позволяет транспортировать комплекс ионофора с металлом через липидную мембрану.

Нейтральные ионофоры не содержат протонов, способных к диссоциации. Валиномицин — первое природное соединение, признанное ионофором. Он содержит макроцикл из 36 атомов и состоит из остатков D- и L-валина, L-лактазы и D-изовалериата. Валиномицин отличается выраженной селективностью по отношению к иону калия по сравнению с натрием.

*Депсипептиды* — это нейтральные ионофоры, образованные чередующимися остатками карбоновых и аминокислот. Например, в 18-членном макроцикле — энниатине щелочной металл связан с шестью атомами кислорода пептидных и сложноэфирных групп. Селективность энниатина



меньше, чем валиномицина, так как в растворе его конформация меняется в зависимости от диаметра катиона. Дегидратированный катион металла связан с атомами кислорода лиганда ион-дипольным взаимодействием.

*Макролиды* — это нейтральные ионофоры, образованные сочетанием нескольких оксикислот и содержащие только сложноэфирный кислород. Например, нонактин состоит из четырех остатков нонактиновой кислоты. Селективность данного ионофора по отношению к щелочным ионам зависит от природы растворителя и энергии десольватации катиона.

Синтетические ионофоры сыграли значительную роль в развитии бионеорганической химии. Исследование комплексообразования синтетических ионофоров с ионами металлов позволило изучить механизм селективности их природных аналогов. В частности, на примере синтетических нейтральных ионофоров краун-эфиров и криптандов было показано, что низкая донорность эфирных кислородов, уже принявших участие в образовании макроцикла, является предпосылкой того, что связывание иона металла эффективно лишь при условии его многоцентровой координации. Такая координация достигается при наличии геометрического соответствия иона гостя и донорных центров хозяина. Замена атомов кислорода краун-эфиров и криптандов на азот привела к появлению нового класса рецепторов, в частности аза-краун-эфиров. Наличие «мягких» донорных атомов приводит к сродству к «мягким» ионам металлов, в частности к ионам переходных металлов. Закономерности комплексообразования аза-краун-эфиров аналогичны таковым для протопорфиринов, являющихся основой гемов.

### 8.2.3. Ионные ионофоры

#### Карбоксилатные ионофоры

Эти соединения содержат концевую карбоксильную группу, которая замыкает макроцикл с помощью водородной связи с гидроксильными группами другого конца молекулы. В результате получают комплексон более селективный к иону натрия, чем к иону калия (например, моненсин). В отличие от нейтральных ионофоров, действие карбоксилатных ионофоров зависит от pH. Комплекс

сы таких ионофоров со щелочными металлами являются цвиттер-ионами.

### Каликсарены

С помощью фенолформальдегидной конденсации был осуществлен синтез нового класса ионных ионофоров — каликсаренов. Основным отличием каликсаренов от краун-эфиров и криптанов является наличие пространственно-организованной гидрофобной полости в конформации типа «ваза», состоящей из  $n$  ( $n = 3-8$ ) фенольных фрагментов. В отличие от гидрофобной полости, создаваемой молекулой криптанда, гидрофобная полость каликсарена обладает  $\pi$ -донорностью. Таким образом, каликсарены являются эффективными молекулами-хозяевами для положительно заряженных ионов металлов.

Незамещенные каликсарены относятся к ионным ионофорам, поскольку комплексообразование с ионами металлов сопровождается отщеплением протонов и переходом фенольного «обода» в фенолятную форму. Незамещенные каликсарены, в частности каликс-[4]-арены способны к селективному связыванию ионов щелочных металлов. Однако селективность связывания определяется не только соответствием размеров иона металла и гидрофильного «обода», но и эффективностью сольватации участвующих в комплексообразовании частиц и образующегося комплекса. Введение сульфонатных групп по верхнему «ободу» каликсаренов является не единственным, но наиболее распространенным и хорошо изученным способом получения водорастворимых каликсаренов.

Наиболее интересным отличием комплексообразующих свойств водорастворимых каликсаренов от их более липофильных производных является возрастание вклада гидрофобных взаимодействий в энергию комплексообразования. Это в свою очередь приводит к изменению их селективности, в частности к увеличению сродства к гидрофобным фрагментам ионов-гостей. Было также показано, что водорастворимые каликсарены довольно селективно связывают аминокислоты в водных растворах. Еще одной чертой водорастворимых каликсаренов является их способность к внешнесферной координации ионов металлов, обусловленная реализацией гидрофобных взаимодействий

между лигандами в окружении иона металла и гидрофобной полостью каликсарена. Таким образом, с помощью ионофоров осуществляется перенос щелочных металлов через липидные мембраны клеток.

### 8.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ

#### 8.3.1. Гипокалиемия

В природе калия много и недостатка его у животных и человека раньше не наблюдалось. Однако сегодня отмечается как его недостаток (гипокалиемия), так и избыток в организме (гиперкалиемия). Гипокалиемия развивается вследствие действия следующих факторов:

- уменьшение поступления калия с пищей;
- перемещение калия внутрь клеток;
- усиленное выведение калия.

Снижение поступления калия редко является единственной причиной гипокалиемии, поскольку за счет реабсорбции в дистальном отделе нефрона экскреция калия с мочой может уменьшаться до 15 ммоль/сут. Количество же калия, поступающее в организм с пищей, в большинстве случаев превышает эту величину. Исключение составляют горожане с низким уровнем жизни и лица, придерживающиеся особых диет. Однако недостаточное поступление калия может усугубить гипокалиемию, обусловленную потерями калия через желудочно-кишечный тракт или почки. Одна из редких причин, приводящих к гипокалиемии, — поедание глины (геофагия), поскольку она связывает ионы калия и железа. Геофагия раньше была широко распространена среди негров США.

Перемещение калия в клетки временно снижает концентрацию калия в плазме, не влияя на его общее содержание в организме. Независимо от причины перемещения калия в клетки изменение его концентрации при этом относительно мало — не более 1 ммоль/л. Однако, как и недостаточное поступление калия с пищей, перемещение калия в клетки может усугублять гипокалиемию.

Гипокалиемию вызывают метаболический алкалоз (вследствие перераспределения калия и потерь через почки и желудочно-кишечный тракт), гипергликемия (вследствие осмотического диуреза), введение больших доз ин-

сулина при диабетическом кетоацидозе, повышение уровня катехоламинов, назначение бета-адреностимуляторов (вследствие перемещения калия в клетки и повышения секреции инсулина), рост новых клеток (например, при назначении витамина  $B_{12}$  при болезни Аддисона — Бирмера), переливание размороженных и отмытых эритроцитов (поскольку замороженные эритроциты при хранении теряют до половины калия).

Гипокалиемия также наблюдается при семейном гипокалиемическом периодическом параличе — редком заболевании, которое проявляется приступами мышечной слабости или паралича. Потоотделение приводит к гипокалиемии как непосредственно, так и вследствие вызванного гиповолемией повышения уровня альдостерона и экскреции калия.

В норме при объеме стула 100–200 мл потери калия с ним составляют 5–10 ммоль/сут.

Гипокалиемия вследствие потерь калия через желудочно-кишечный тракт возникает при ворсинчатом полипе, поносе (чаще секреторном) и злоупотреблении слабительными. Гиповолемия стимулирует секрецию альдостерона, а метаболический алкалоз приводит к бикарбонатурии и повышению отрицательного заряда жидкости в собирательных трубочках (отфильтровавшийся бикарбонат не может полностью реабсорбироваться в проксимальных канальцах). Оба эти механизма повышают выведение калия с мочой.

Симптомы гипокалиемии обычно появляются, когда концентрация калия в плазме становится менее 3 ммоль/л. Больные жалуются на утомляемость, слабость в ногах, миалгию. В тяжелых случаях наблюдаются парезы и параличи, нарушения дыхания, динамическая кишечная непроходимость. Все эти симптомы возникают из-за гиперполяризации мышечных клеток.

При гипокалиемии вследствие замедления реполяризации желудочков возникают изменения на ЭКГ. При умеренной гипокалиемии наблюдаются уплощение или инверсия зубца Т, повышение амплитуды зубца U, депрессия сегмента ST и удлинение интервала QT (QU), в тяжелых случаях — удлинение интервала PQ, расширение комплекса QRS (редко). Однако четкой связи между

изменениями ЭКГ и тяжестью гипокалиемии нет. Возможны желудочковые аритмии, особенно у больных с ишемией миокарда и гипертрофией левого желудочка. Гипокалиемия способствует гликозидной интоксикации.

В эпидемиологических исследованиях показана связь между недостаточным поступлением калия с пищей и артериальной гипертонией. Найдено также, что прием препаратов калия снижает артериальное давление при гипертонической болезни. Причина повышения артериального давления при гипокалиемии неизвестна. Возможно, это связано с усилением реабсорбции натрия и хлора в дистальных отделах нефрона.

Гипокалиемия часто сочетается с нарушениями кислотно-щелочной реакции. Во-первых, многие расстройства приводят одновременно и к гипокалиемии, и к нарушениям такой реакции. Во-вторых, при гипокалиемии развивается внутриклеточный ацидоз, усиливается реабсорбция бикарбоната в проксимальных извитых канальцах нефрона, секреция ионов водорода в дистальных канальцах и амминогенез. Все это приводит к метаболическому алкалозу. Гипокалиемия может быть причиной нефрогенного несахарного диабета. Вследствие нарушения секреции инсулина и развития инсулинорезистентности при гипокалиемии часто нарушается толерантность к глюкозе.

Лечение направлено на прекращение потерь калия и устранение его дефицита. Прием калия внутрь безопасен. Концентрация калия в плазме недостаточно точно отражает его общее содержание в организме. Так, снижение концентрации калия в плазме до 3 ммоль/л может соответствовать дефициту от 200 до 400 ммоль калия. Если концентрация калия в плазме ниже 3 ммоль/л, то его дефицит часто достигает 600 ммоль. При перемещении калия из клеток (в частности, при диабетическом кетоацидозе) дефицит калия можно недооценить. В связи с этим необходимо постоянно следить за концентрацией калия в плазме.

### 8.3.2. Гиперкалиемия

Это заболевание наблюдается, когда концентрация калия в сыворотке крови более 5,5 ммоль/л. Оно развивается

в результате избыточного содержания общего калия в организме или вследствие аномального движения калия из клеток. Частой причиной является нарушение почечной экскреции, что может наблюдаться при метаболическом ацидозе, как и в случае неконтролируемого диабета. Клинические проявления обычно нервно-мышечные, характеризующиеся мышечной слабостью и кардиотоксичностью, которая при тяжелом течении может привести к фибрилляции желудочков или асистолии. Диагностика основана на определении уровня К в плазме или сыворотке. Лечение заключается во введении катионитов, в экстренных случаях глюконата кальция, инсулина и диализе.

Основные причины гиперкалиемии — перераспределение калия из внутриклеточного пространства во внеклеточное и задержка его в организме. Вместе с тем следует упомянуть о так называемом ложном повышении калия в крови, которое выявляют при гемолизе эритроцитов, высоком лейкоцитозе (числе лейкоцитов выше 200 тыс. в 1 мкл крови) и тромбоцитозе. Гиперкалиемия в этих случаях вызвана выходом калия из клеток крови.

Перераспределение калия из внутриклеточного пространства во внеклеточное наблюдают при развитии ацидоза, недостаточности инсулина и введении бета-адреноблокаторов. Быстрый выход калия из клеток с развитием выраженной гиперкалиемии возникает при тяжелых травмах, краш-синдроме. Химиотерапия лимфом, лейкозов, миеломной болезни сопровождается повышением уровня калия в сыворотке крови. Перераспределение калия может быть вызвано также алкогольной интоксикацией и введением лекарственных препаратов, изменяющих соотношение калия между клеткой и средой. К таким препаратам относят сердечные гликозиды, деполяризующие миорелаксанты (сукцинилхолин). Гиперкалиемию может вызвать тяжелая острая или длительная физическая нагрузка.

Гиперкалиемия вследствие задержки калия почками — одна из самых частых причин нарушения баланса калия при нефрологических заболеваниях. Выделение калия почками зависит от количества функционирующих нефронов, адекватной доставки натрия и жидкости к дистальным отделам нефрона, нормальной секреции альдо-

стерона и состояния эпителия дистального канальца. Сама по себе почечная недостаточность не приводит к развитию гиперкалиемии до тех пор, пока СКФ не будет ниже 15–10 мл/мин или диурез не снизится до значений менее 1 л/сут. В этих условиях гомеостаз поддерживается за счет повышенной секреции калия в оставшиеся нефроны. Исключение составляют больные интерстициальным нефритом и гипоренинемическим гипоальдостеронизмом. Эта ситуация наиболее часто проявляется у лиц пожилого возраста, больных сахарным диабетом, при употреблении препаратов, прямым или опосредованным (через ренин) способом блокирующих синтез альдостерона (индометацин, гепарин натрия и др.).

Основные причины гиперкалиемии почечного генеза — олигурическая почечная недостаточность (острая и хроническая), минералокортикоидная недостаточность (болезнь Аддисона, гипоренинемический гипоальдостеронизм), препараты, нарушающие почечную экскрецию калия (спиронолактон, триамтерен, амилорид, гепарин натрия). Быстрое развитие гиперкалиемии при острой и хронической почечной недостаточности может быть обусловлено сниженным поступлением жидкости в дистальный отдел нефрона, прямым повреждением дистальных канальцев при остром канальцевом некрозе.

Альдостерон стимулирует секрецию калия в кортикальном отделе собирательных трубок и повышает его захват клетками. Недостаточность альдостерона вне зависимости от причины ее развития предрасполагает к развитию гиперкалиемии. Гипоальдостеронизм может быть результатом первичного поражения надпочечников (болезнь Аддисона) или развиваться как результат наследственных дефектов биосинтеза альдостерона. При болезни Аддисона наряду с гиперкалиемией часто выявляют солевое истощение и общее снижение тонуса организма.

Симптомы гиперкалиемии проявляются нарушениями сердечного ритма: на электрокардиограмме выявляют повышенный зубец Т, расширение комплекса QRS, удлинение интервала P–R и в дальнейшем появляется сглаженность двухфазной волны QRS–Т. Кроме того, могут возникать нарушения ритма (суправентрикулярная тахикардия, синоатриальная блокада, атриовентрикулярная дис-

социация, фибрилляция желудочков и/или асистолия). При периферическом параличе гиперкалиемия обычно протекает бессимптомно до развития кардиотоксичности. Изменения на ЭКГ появляются при уровне калия плазмы более 5,5 ммоль/л и характеризуются укорочением интервала QT, высокими, симметричными, пикообразными зубцами Т. Уровень калия более 6,5 мэкв/л вызывает узловые и желудочковые аритмии, широкий комплекс QRS, удлинение интервала PR, исчезновение зубца Р. В итоге может развиваться желудочковая фибрилляция, или асистолия.

Определение причины гиперкалиемии включает проверку препаратов, определение уровня электролитов, азота мочевины крови, креатинина. При наличии почечной недостаточности необходимы дополнительные исследования, включающие УЗИ почек для исключения обструкции и др. Лечение гиперкалиемии требует ориентирования в содержании калия в сыворотке крови и данные электрокардиографии. Выраженная гиперкалиемия с сопутствующими изменениями на электрокардиограмме представляет угрозу жизни. В этой ситуации необходимо выполнить срочную интенсивную коррекцию электролитных нарушений, проводя сеансы гемодиализа, способные вывести избыток калия из крови.



## Глава 9

### РУБИДИЙ, ЦЕЗИЙ, ФРАНЦИЙ

В природе как спутники других щелочных металлов в весьма незначительных количествах, например в минеральных источниках, встречаются рубидий (0,004%) и цезий (0,00009%). Франций получен искусственно и в природе не встречается.

Рубидий в природе представлен двумя изотопами (% масс.):  $^{85}_{37}\text{Rb}$  (72,15) и  $^{87}_{37}\text{Rb}$  (27,85). Цезий состоит из одного изотопа  $^{133}_{55}\text{Cs}$ . Франций радиоактивен.

Рубидий и цезий получают методами металлотермии и термическим разложением их соединений. Франций выделяют из продуктов радиоактивного распада элементов ряда актиния. По физическим характеристикам они напоминают остальные металлы подгруппы IA. По химическим свойствам все эти элементы представляют собой типичные щелочные металлы. Так, например, цезий и рубидий воспламеняются на воздухе с образованием пероксидов и надпероксидов. Гидриды этих металлов — малоустойчивые соединения. Их оксиды можно получить только косвенным путем.

Взаимодействие с водой рубидия и цезия сопровождается взрывом. Гидроксиды цезия и рубидия самые сильные из известных оснований. Соединения франция малоизвестны.

По содержанию в организме человека и животных рубидий ( $10^{-5}\%$ ) и цезий ( $10^{-4}\%$ ) относятся к микроэлементам. Биологическая роль их не установлена. Радиоактивные изотопы  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{87}\text{Rb}$  используются в радиотерапии злокачественных новообразований.

## Глава 10

### МЕТАЛЛЫ ПОДГРУППЫ IV

#### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

В подгруппу IV входят благородные металлы: медь (Cu), серебро (Ag) и золото (Au). Все они имеют электронную конфигурацию внешнего валентного уровня  $(n-1)d^{10}ns^1$ . Хотя элементы подгруппы IV имеют один  $s$ -электрон на внешнем энергетическом уровне, как и элементы подгруппы IA, их свойства отличаются от свойств щелочных металлов и гораздо ближе к свойствам платиновых металлов. Так, они обладают низкой химической активностью, что объясняется очень маленькими радиусами атомов и проникновением внешнего  $s$ -электрона внутрь предвнешней  $d$ -оболочки. В результате медь, серебро и золото имеют высокие значения первого потенциала ионизации, относительной электроотрицательности и стандартного электродного потенциала (табл. 15).

Таблица 15

#### Некоторые характеристики металлов подгруппы IV

Характеристика	Cu	Ag	Au
Валентные электроны	$3d^{10}4s^1$	$4d^{10}5s^1$	$4f^{14}5d^{10}6s^1$
Степени окисления в соединениях	+1, +2	+1	+1, +3
Относительная атомная масса	63,55	107,87	196,97
Радиус атома, нм	0,1280	0,1442	0,1440
Энергия ионизации, кДж/моль	745,4	731,0	890,2
Относительная электроотрицательность	1,9	1,93	2,3
Электродный потенциал $E_{\text{э}^+/\text{э}}^\circ$ , В	+0,521	+0,799	+1,691
Плотность, г/см <sup>3</sup>	8,96	10,5	19,3
Температура плавления, °С	1083	960,5	1063
Температура кипения, °С	2567	2212	2807

Кроме низкой активности элементы подгруппы меди отличаются от щелочных металлов тем, что могут проявлять степени окисления от +1 до +3, что объясняется недостаточной стабильностью валентного *d*-подуровня. Для них характерна также высокая склонность к комплексообразованию.

Химическая активность элементов, в первую очередь восстановительная, в подгруппе сверху вниз снижается. Об этом свидетельствует закономерное возрастание положительных стандартных электродных потенциалов (см. табл. 15).

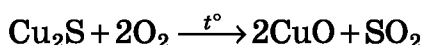
## Глава 11

### МЕДЬ

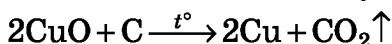
#### 11.1. ХИМИЯ МЕДИ

Металлы подгруппы меди мало распространены в природе. Содержание меди в земной коре составляет  $3 \cdot 10^{-3}\%$  масс. Она чаще находится в виде сульфидов, например  $\text{Cu}_2\text{S}$  — медный блеск. Реже встречаются другие соединения меди, в частности  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  — малахит. Встречается медь и в самородном виде, в том числе вместе с другими металлами подгруппы.

При получении меди из сульфидных руд их сначала обжигают:



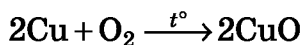
Затем оксид меди восстанавливают углем:



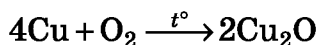
Эту же реакцию используют для восстановления меди из ее кислородсодержащих соединений. Полученную «черновую медь» очищают с помощью электролиза.

Медь представляет собой металл красного цвета. Ее плотность, температура плавления и температура кипения приведены в таблице 15. Указанные температуры у меди, как и у других металлов подгруппы IB, гораздо выше, чем у щелочных металлов, что объясняется участием в образовании металлической связи не только  $s$ -, но и  $d$ -электронов. Медь характеризуется высокой пластичностью. Она превосходит многие металлы, за исключением серебра, по тепло- и электропроводности.

С кислородом медь реагирует при температуре красного каления ( $300^\circ\text{C}$ ):



При более высоких температурах образуется оксид меди (I):

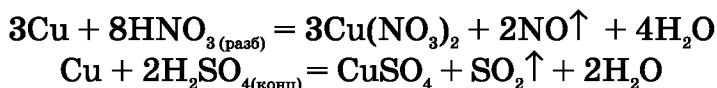


Под действием кислорода воздуха, содержащего влагу и углекислый газ, медь покрывается серо-зеленой пленкой основного карбоната меди:



С галогенами и серой медь взаимодействует только при нагревании, но с водородом, как и другие металлы подгруппы IB, не реагирует.

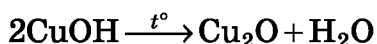
Поскольку медь расположена в ряду стандартных электродных потенциалов правее водорода, она взаимодействует только с кислотами-окислителями. Так, медь растворяется в азотной и концентрированной серной кислотах, например:



В отсутствии окислителей медь устойчива по отношению к щелочам. В присутствии кислорода она растворяется в водных растворах аммиака, имеющих слабощелочную реакцию, с образованием комплексов:



**Основной оксид  $\text{Cu}_2\text{O}$**  можно получить осторожным нагреванием гидроксида меди (I):



При попытке получения гидроксида меди (I) путем обменных реакций выделяется оксид:



Степень окисления +1 у меди в растворах устойчива только в присутствии лигандов, например ионов  $\text{CN}^-$ . В их отсутствии следующее равновесие смещается вправо:

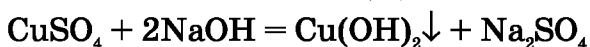


Большинство соединений меди (I) легко окисляется кислородом воздуха, переходя в устойчивые производные Cu (II):



Соли Cu (I) в большинстве своем нерастворимы в воде.

**Соединения Cu (II)** в целом более устойчивы, чем соответствующие производные Cu (I). Амфотерный оксид меди (II)  $\text{CuO}$  получается при нагревании меди на воздухе. Ему соответствует гидроксид меди (II), который получают действием щелочей на соли меди (II):



Серо-голубой гидроксид меди (II) при нагревании разлагается с выделением черного оксида. Гидроксид меди (II) растворяется в щелочах, давая комплексные соли — купраты, имеющие синюю окраску:

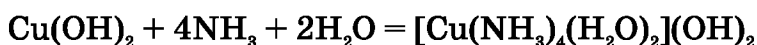


При растворении оксида меди (II) и гидроксида меди (II) в кислотах образуются соли меди (II), растворы которых имеют голубую окраску вследствие образования аквакомплекса, например



Такую же окраску имеет большинство кристаллогидратов, например  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Гидроксид меди (II) растворяется в растворе аммиака с образованием ярко-синего комплекса:



Медный купорос  $\text{CuSO}_4$  широко применяется в сельском хозяйстве как микроудобрение, а также для борьбы с вредителями при протравливании зерна. В медицине его используют при малокровии и как дезинфицирующее средство.

## 11.2. МЕДЬ В БИОЛОГИИ

Медь — необходимый микроэлемент для живых организмов. Она относится к жизненно важным элементам, играющим роль в регуляции окислительно-восстановительных, нейроэндокринных процессов, перекисном окислении липидов, в формировании соединительной ткани и кроветворении. В последнем случае она не может быть заменена другими элементами, поскольку участвует в эритропоэзе. Это связано с ее влиянием на активность цитохромоксидазы, обеспечивающей указанный процесс энергией. Кроме того она участвует в превращении железа в форму, доступную для синтеза гемоглобина.

Медь содержится во всех тканях животных и растений, но в разной концентрации. Общая масса меди в организме взрослого человека 70–80 мг. Больше всего ее в печени (до 5 мг%, или 10–20 мг у молодежи, у взрослых меньше), почках, сердце, мышцах и мозге. В крови ее содержится до 0,1 мг%, в сыворотке крови — 11–24 мкмоль/л. Ежедневно

человеку требуется 2,5–5 мг меди. Она поступает через желудочно-кишечный тракт и всасывается в верхнем отделе тонкого кишечника — около половины полученного количества, а остальное выделяется с калом. На усвоение меди оказывает влияние присутствие в пище других микроэлементов, в большинстве тормозящих этот процесс. Лучше усваиваются органические соединения меди.

Медь всасывается в кишечнике, поступает в печень, где связывается с синтезируемым печенью церулоплазмином (соединение белка с 6 атомами меди), циркулирующим в сыворотке крови (более 90% меди плазмы связано с церулоплазмином, а в эритроцитах 60% меди связано с супероксиддисмутазой). Церулоплазмин является  $\alpha$ -2-глобулином — оксидазой с фероксидазной активностью. Медь избирательно захватывается органами, которые в ней нуждаются, а экскретируется с желчью. Желчь — главный физиологический путь экскреции меди из печени. У здорового взрослого человека выделение меди с желчью составляет 1,2–1,7 мг/сут. Незначительная часть меди находится в крови в ионизированной форме в виде лабильного комплекса с альбумином и выделяется с мочой. В процессе кроветворения обмен железа тесно связан с обменом меди.

В организме медь функционирует в степенях окисления +1 и +2. Ионы  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$  входят в состав «голубых» белков, выделенных из бактерий. Эти белки имеют сходные свойства и называются азуринами. Они играют роль переносчиков электронов. Другие содержащие медь белки являются переносчиками и хранителями запасов молекулярного кислорода. Так, гемоцианин играет роль переносчика кислорода в крови моллюсков и членистоногих, а церebroкупреин содержит запасы кислорода в тканях мозга. В растительных организмах медь усиливает фотосинтез и углеводный обмен. Недостаток меди в почве вызывает нарушение метаболизма растений.

Медь входит в состав ферментов, участвующих в иммунных реакциях. Она находится в составе цитохромоксидазы, тирозиназы, уратоксидазы, полифенолазы и других аэробных дегидрогеназ. В крови она обнаружена в составе церулоплазмينا, эритрокупреина, в печени — в составе гепатокупреина. Он является депо меди в организме, из

которого она выделяется и используется для синтеза цитохромоксидазы и других ферментов. У рыб медь входит в состав дыхательного фермента крови гемоцианина.

Все растворимые производные меди ядовиты. Их токсическое действие обусловлено тем, что ионы меди как комплексообразователи взаимодействуют с тиольными ( $-SH$ ) и аминогруппами ( $-NH_2$ ). В результате белки становятся нерастворимыми и теряют ферментативную активность. Такой же механизм лежит в основе действия лекарственных препаратов меди.

### 11.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ

#### 11.3.1. Дефицит меди в организме

Медь играет важную роль в качестве простетического элемента, необратимо связанного с определенными белками. У человека имеется около десятка медьсодержащих белков. В норме в организме должно быть достаточно меди, чтобы она могла включаться в специфические апоферменты в количестве, обеспечивающем синтез этих белков. Практически все нарушения обмена меди состоят либо в дефиците одного или нескольких необходимых медьсодержащих белков, либо в том, что в тканях и органах присутствует больше меди, чем они могут связать. Как синтез специфических медьсодержащих белков, так и баланс меди регулируются генетическими механизмами. В норме концентрация меди в плазме постоянна.

При недостатке в организме меди может развиваться медьдефицитная анемия, при которой нарушается нормальное развитие соединительных тканей и кровеносных сосудов. Изменяются также структура и свойства эластина сосудов, что может приводить к разрывам стенки аорты. При недостатке меди в организме развивается анемия, остеопороз, а у телят и ягнят — рахитоподобное заболевание. При этом минерализация костей не нарушается, но изменяется их органический матрикс. Недостаток меди сопровождается нарушением развития головного мозга, у самок прерывается беременность, у овец снижается количество шерсти за счет превращения сульфгидрильных групп белков в дисульфидные, нарушается образование пигментов (поседение шерсти и волос). Многие из этих



нарушений усугубляются при недостатке в организме кобальта.

Медь способствует депонированию в печени железа, использованию его для синтеза гемоглобина и таким образом стимулирует кроветворную функцию костного мозга. Поэтому в результате недостаточности меди в организме уменьшается всасывание и использование железа, ведущее к гипохромной и микроцитарной анемии.

Наиболее частыми причинами дефицита меди являются неадекватное питание, а также загрязнение окружающей среды кадмием, молибденом, марганцем, цинком, передозировка гормональных и цинксодержащих препаратов, фруктозы и витамина С. Молибден, цинк, марганец, а также кадмий и свинец при поступлении в больших количествах могут нарушать усвоение и биологические функции меди. Соотношение  $\text{Cu/Zn}$  — одна из важнейших констант в организме человека. Дефицит меди встречается при нефротическом синдроме, болезни Вильсона, тяжелом поносе с нарушением всасывания, состояниях, сопровождающихся повышенной экскрецией или сниженным синтезом церулоплазмина.

Дефицит меди отрицательно сказывается на кроветворении (нарушение всасывания железа и образования красных кровяных телец). Развитие анемии, лейкопении (снижение числа лейкоцитов в крови) может быть фактором риска для возникновения пороков сердца, диабета. У девочек может препятствовать половому созреванию, создавать предпосылки для возникновения гинекологических заболеваний (дисфункция яичников, воспалительные процессы и т. д.). Дефицит меди может приводить к психоэмоциональному истощению, витилиго (нарушение пигментации кожи), другим заболеваниям кожи, болезням соединительной ткани, костей (сколиоз, остеопороз и др.), аллергическим заболеваниям, в том числе риниту, астматическим осложнениям при бронхитах и прочему, нарушению синтеза гормона щитовидной железы тироксина (риск снижения функции щитовидной железы). Встречается дефицит меди при демиелинизирующих заболеваниях, задержке психоречевого и моторного развития, судорожном синдроме (эпилепсии) у детей, генетиче-

ских заболеваниях (синдром Марфана, синдром «курчавых волос», или болезнь Менкеса).

У недоношенных детей, получающих недостаточное количество меди с пищей, снижаются концентрации церулоплазмينا и меди в сыворотке, развиваются анемия, остеопения, депигментация кожи и волос, происходит задержка психомоторного развития. У больных, получающих полное парентеральное питание, дефицит меди сопровождается анемией и нейтропенией.

При болезни Вильсона — Коновалова отмечается недостаточность фермента, осуществляющего включение меди в активный центр церулоплазмينا в печени. В результате медь не присоединяется к церулоплазмину, переходит в кровь и соединяется с аминокислотами. Комплексы меди с аминокислотами являются плохо растворимыми соединениями и откладываются в ряде тканей: чечевидном ядре мозга, клетках печени, селезенки, сетчатки и роговице глаза (кольцо Кайзера — Флешнера), а также определяют повышенное выделение меди с мочой. Обнаруживается увеличение абсорбции меди в кишечнике, при этом в 95% случаев выявляется снижение синтеза церулоплазмينا и экскреции меди с желчью. Снижение или отсутствие активности церулоплазмينا нарушает поступление достаточных количеств меди к ферментам тканевого дыхания, кроветворным органам. Свободная медь, накапливающаяся в тканях, блокирует SH-группы многих ферментов. Возникают дегенеративные изменения в органах.

Складывается парадоксальная ситуация: нарушение биологических процессов из-за недостаточного количества меди и накопление меди в тканях с симптоматикой интоксикации металлом. Несмотря на важную роль церулоплазмينا в патогенезе гепатолентикулярной дегенерации, у 5% больных имеется нормальный уровень церулоплазмينا в сыворотке крови. Содержание церулоплазмينا не всегда хорошо коррелирует с длительностью и выраженностью заболевания. Биопсия печени у больных с гепатолентикулярной дегенерацией и нормальным содержанием церулоплазмينا позволяет обнаружить избыточное количество меди даже на доклинической стадии.

### 11.3.2. Избыток меди в организме

Основным источником меди являются продукты питания. Отклонения в обмене меди имеют в основном внутреннее происхождение (нарушение биохимических процессов в организме). Однако проживание вблизи предприятий цветной металлургии, гальванических, радиотехнических, по производству электрооборудования, минеральных удобрений, контакты с медной посудой, использование медных изделий и украшений, купание в бассейнах с водой, обработанной сульфатом меди, избыточное потребление богатых медью продуктов и передозировка медьсодержащих лекарств могут также приводить к повышению содержания меди в организме. Хроническая интоксикация медью и ее солями на производстве может приводить к функциональным расстройствам нервной системы, печени и почек, аллергодерматозам.

Медь обладает прямым гемолитическим действием. Попадание избытка меди в организм с пищей или водой, а также при гемодиализе сопровождается тошнотой, рвотой, поносом. Впоследствии развиваются гемолитическая анемия, почечная недостаточность, неврологические нарушения, характерные для болезни Вильсона.

Концентрация меди в плазме повышается при инфаркте миокарда, лейкозах, опухолях, инфекциях, циррозе печени, гемохроматозе, тиреотоксикозе, коллагенозах, хотя клиническое значение этого неясно. У женщин избыток меди может быть связан со злоупотреблением гормональными контрацептивами, а также с применением внутриматочной спирали на основе меди. Повышенное содержание меди в волосах (помимо заболеваний печени) может быть свидетельством склонности к гипертонической болезни (у мужчин после 40 лет — инфаркт миокарда), повышению уровня холестерина в крови, новообразованиям (особенно в гинекологической сфере у женщин), аутоиммунным заболеваниям, экземе, мигрени, эпилепсии, а также наличия воспалительных заболеваний суставов и сосудов, системным заболеваниям соединительной ткани, пигментации кожи. Избыток меди часто встречается у холериков, лиц творческих профессий, профессиональных спортсменов и у людей, злоупотребляющих спиртными напитками.

Болезнь курчавых волос (синдром Менкеса) — врожденное нарушение обмена меди, наследуемое Х-сцепленно рецессивно. При этом всасывание меди в кишечнике не нарушено. Ее содержание в кишечнике, почках и фибробластах кожи в норме или повышено, а в сыворотке, печени, головном мозге и, возможно, в сосудах снижено. Концентрация церулоплазмина в сыворотке и активность некоторых медьсодержащих ферментов (например, аминоксидаз соединительной ткани) снижены. Нарушение синтеза коллагена и эластина приводит к образованию расслаивающихся аневризм, разрыву миокарда, эмфиземе легких и остеопорозу.

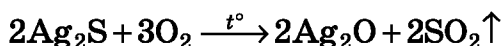
В заключении раздела отметим, что комплексы меди с тиосемикарбазонами и Шиффовыми основаниями применяются в качестве бактерицидных средств.

## Глава 12

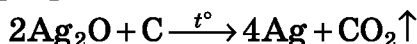
### СЕРЕБРО

#### 12.1. ХИМИЯ СЕРЕБРА

Серебро мало распространено в природе. Содержание его в земной коре составляет  $6 \cdot 10^{-6}\%$  масс. Важнейшей серебряной рудой считается аргентит (серебряный блеск) —  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Примеси серебра содержатся в медных и свинцовых рудах. Серебро встречается также в самородном состоянии. При получении серебра из сульфидных руд их сначала обжигают:

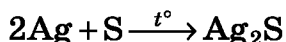


а затем оксид серебра восстанавливают:

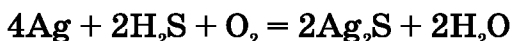


Серебро — металл белого цвета. Оно характеризуется исключительной пластичностью. Серебро отличается от других элементов подгруппы IB не только цветом, температурами плавления и кипения, но и тем, что оно проявляет в большинстве соединений единственную степень окисления +1 (табл. 15).

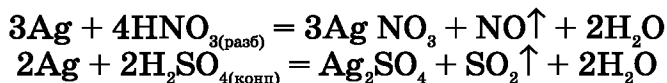
Из неметаллов серебро реагирует непосредственно только с серой:



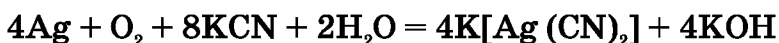
Черный налет  $\text{Ag}_2\text{S}$  на серебре образуется при наличии сероводорода в воздухе:



Поскольку серебро расположено в ряду напряжений металлов после водорода, оно взаимодействует только с кислотами-окислителями. Так, серебро растворяется в азотной и концентрированной серной кислотах:



В отсутствие окислителей серебро устойчиво по отношению к щелочам, но в присутствии кислорода оно растворяется в растворах цианидов щелочных металлов:

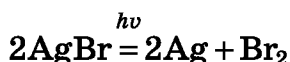


Основной оксид  $\text{Ag}_2\text{O}$  черного цвета можно получить осторожным нагреванием гидроксида серебра (I). Сам

гидроксид  $\text{AgOH}$  неустойчив. При попытке его получения путем обменных реакций выделяется оксид:



Из солей серебра наибольшее практическое значение имеют галогениды ( $\text{AgCl}$  и  $\text{AgBr}$ ), которые разлагаются под действием света, на чем основано их использование в фотографии:



## 12.2. СЕРЕБРО В БИОЛОГИИ

Серебро — примесный микроэлемент в биологии. Его содержание в организме взрослого человека около 1 мг. Есть предположения о том, что серебро играет важную роль в обеспечении процессов, связанных с высшей нервной деятельностью и функциями периферической нервной системы человека. Вместе с тем вопрос о биологической роли серебра изучен недостаточно.

Серебро относят к потенциально-токсичным и потенциально-канцерогенным элементам. Токсическая доза для человека 60 мг. Летальная доза для человека 1,3–6,2 г. Предельно допустимая концентрация серебра для воды 50 мкг/л, нормируется по санитарно-токсикологическому признаку вредности (класс опасности 2 — высокоопасные). Известно, что в организме серебро образует соединения с белками, может блокировать тиоловые группы ферментов, угнетать тканевое дыхание. В плазме крови серебро связывается с глобулинами, альбуминами и фибриногеном. При длительном контакте с серебром этот элемент может накапливаться в печени, почках, коже и слизистых оболочках. Установлено, что лейкоциты могут связывать серебро и доставлять его к очагам воспаления.

Серебро обладает выраженным бактерицидным, антисептическим, противовоспалительным, вяжущим действием. Серебро — естественный бактерицидный металл, эффективный против 650 видов бактерий, которые не приобретают к нему устойчивости, в отличие от практически всех антибиотиков. Серебро действует антибиотически против многих простейших и даже вирусов. Предполагают, что серебро подавляет ферменты, контролирующие энергетический обмен инфекнтов.

Серебро, как и золото, — клеточный яд, ксенобиотик. Ионы серебра замещают ионы микроэлементов в ферментах, например Со, ответственных за метаболизм и размножение. Это приводит к нарушению функции клетки и ее гибели. При постоянном употреблении ионы серебра будут накапливаться, создавая его переизбыток в организме, что приведет к серьезным нарушениям обмена веществ, депрессии, вялости и прочим негативным последствиям. Так, длительное употребление серебра даже в малых дозах может вызвать хроническое заболевание, связанное с повышенным содержанием серебра в организме, — аргирию (аргентоз).

С точки зрения применения серебра для дезинфекции питьевой воды в системах водоподготовки этот метод ничем не отличается от использования в тех же целях хлорирования, йодирования, бромирования и других химических методов обеззараживания. При выборе фильтрующих систем следует отдавать предпочтение тем, в которых серебро надежно закреплено в волокнах ионнообменного материала, где катионы серебра угнетают развитие бактерий, но покинуть фильтр не могут, не вымываются и не попадают в очищенную воду. Так как серебро обладает бактерицидными свойствами, эту воду рекомендуют пить как профилактическое средство при простудных заболеваниях, для общего оздоровления организма, однако использование серебра в качестве бактерицида в любой концентрации в воде, предназначенной для детского питания, запрещено законодательно.

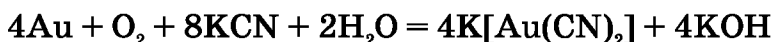
Все растворимые производные серебра ядовиты. Токсическое действие соединений серебра обусловлено тем, что, как отмечалось, ионы серебра взаимодействуют с тиольными группами ( $-SH$ ) белков. В результате белки теряют растворимость и ферментативную активность. Такой же механизм лежит в основе действия лекарственных препаратов серебра. С давних времен используют антисептические свойства серебра и его соединений. В медицине применяют нитрат серебра (ляпис) и его водные растворы, а также препараты коллоидного серебра: протаргол (8% Ag) и колларгол (70% Ag). Препараты серебра являются противовоспалительными, антисептическими и вяжущими средствами.

## Глава 13

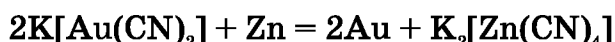
### ЗОЛОТО

#### 13.1. ХИМИЯ ЗОЛОТА

Золото чрезвычайно мало распространено в природе. Его содержание в земной коре составляет  $4 \cdot 10^{-7}\%$  масс. (в 20 раз меньше, чем серебра). Золото встречается главным образом в самородном виде. Его примеси содержатся в сульфидных рудах цинка, свинца и меди. Для отделения золота от пустой породы его растворяют в растворе цианида натрия или калия. Затем оно окисляется кислородом воздуха и при этом переходит в комплексное соединение:



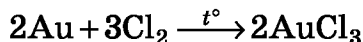
Из полученного раствора золото восстанавливают цинком:



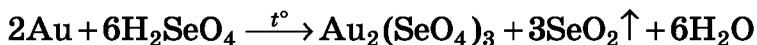
Для отделения элемента от пустой породы используют также растворение золота в жидкой ртути с последующей разгонкой его полученного ртутного раствора — амальгамы.

Золото — металл желтого цвета. Оно характеризуется пластичностью, высокой тепло- и электропроводностью. Характерная степень окисления +3.

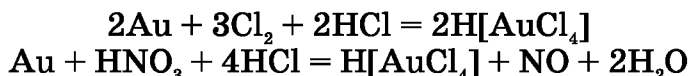
С кислородом и большинством других неметаллов золото напрямую не взаимодействует. Оно реагирует лишь с хлором при  $200^\circ\text{C}$ :



Золото растворяется только в одной кислоте — селеновой (при нагревании):



Лучшими растворителями для золота являются насыщенный хлором раствор соляной кислоты и царская водка (смесь соляной и азотной кислот):



В отсутствие окислителей золото устойчиво по отношению к щелочным растворам, однако, в присутствии кис-



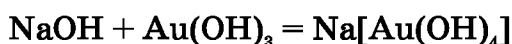
лорода оно растворяется в растворах основных цианидов. Это применяется для его отделения от пустой породы.

Соединения золота (I) очень неустойчивы. Известен основной оксид  $\text{Au}_2\text{O}$ , а также некоторые соли. Соединения золота (I) легко окисляются даже кислородом воздуха, переходя в устойчивые производные Au (III). В растворах катионы золота в степени окисления +1 устойчивы только в составе комплексов, например с лигандами  $\text{CN}^-$ . Если такие комплексы не образуются, то следующее равновесие смещается вправо:

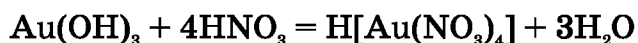


Соли Au (I) в большинстве своем нерастворимы в воде.

Черно-бурый оксид  $\text{Au}_2\text{O}_3$  и красно-коричневый гидроксид золота (III)  $\text{Au}(\text{OH})_3$  — амфотерные соединения с преобладанием кислотных свойств. Так,  $\text{Au}(\text{OH})_3$  легко растворяется в щелочах, образуя тетрагидроксоаураты:



Его растворение в кислотах происходит с образованием комплексных кислот:



Особая склонность Au (III) к образованию комплексных анионов проявляется и при гидролизе его галогенидов.

## 13.2. ЗОЛОТО В БИОЛОГИИ

Присутствие золота в качестве микроэлемента в организме давно доказано, но механизм его биологического действия до конца не известен. О суточной потребности организма в этом микроэлементе информация отсутствует. Известно, что золото присутствует в листьях и зернах кукурузы. Поступление золота в организм и его распределение зависят от растворимости его соединений. Так, в организме человека содержится около 10 мг золота, примерно половина которого сконцентрирована в костях. Информация о содержании золота в организме основывается на изучении биосубстратов — волос, крови и др. Растворимые соединения золота чаще всего встречаются в почках, а коллоидные соединения — в печени.

Золото оказывает воздействие на различные процессы в организме:

- взаимодействует с протеазами, которые гидролизуют коллаген, а также с эластазами и другими активными компонентами соединительных тканей;
- способно усиливать бактерицидные свойства серебра, оказывая антисептическое действие на бактерии и вирусы;
- участвует в иммунных процессах организма;
- участвует в процессах связывания гормонов в тканях.

Симптомами избытка золота в организме являются состояние возбуждения, металлический вкус во рту, слюнотечение, колики в кишечнике и понос, рвота, кожные сыпи, выделение белка с мочой, боли в костях и суставах, снижение массы тела и др.

Некоторые соли золота обладают токсичным действием, сходным с действием ртути, и могут накапливаться в почках, печени, гипоталамусе, селезенке. Это может привести к дерматиту, стоматиту и тромбоцитопении. Токсическое действие соединений золота обусловлено тем, что его ионы взаимодействуют с тиольными группами ( $-SH$ ) белков. В результате каталитические белки теряют ферментативную активность. Такой же механизм лежит в основе действия лекарственных препаратов золота. Следует отметить, что токсичность соединений увеличивается в ряду  $Cu$ ,  $Ag$ ,  $Au$ , что является общим правилом для тяжелых металлов одной подгруппы. Отравление золотом является очень редким, это происходит только при длительном приеме препаратов, содержащих золото.

В народной медицине разных стран в качестве антисептика находит применение так называемая «святая вода». Она получается при хранении обычной воды в золотой посуде или при выдерживании в ней золотых вещей. Антисептическое или обеззараживающее действие такой воды связывают с содержанием в ней в ничтожном количестве ( $10^{-12}$  моль/л и ниже) катионов золота, как отмечалось, токсичных для микроорганизмов. В то же время высшие животные и человек, по-видимому, способны переносить такие концентрации свободных ионов золота

в воде. В частности они постоянно поступают в организм тех, кто носит золотые коронки.

Лечение препаратами золота, называемое хризотерапией, было известно еще до нашей эры в Китае. В фармакологии соединения золота нашли применение с 1920-х гг. как средства для борьбы с туберкулезом, артритам, волчанкой и болезнями, связанными с иммунной системой и костями. Действие препаратов начинается с того, что вводимые внутривенно комплексы диссоциируют в плазме крови и свободные ионы  $\text{Au}^+$  связываются с тиоловыми ( $-\text{SH}$ ) группами белков крови и разносятся по организму. Считают, что ионы  $\text{Au}^+$  блокируют избыточные сульфгидрильные группы, но могут и действовать по-другому, например ингибируя активные формы радикалов  $\text{OH}\cdot$  и  $\cdot\text{O}_2^-$ . Главным недостатком препаратов  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$  является плохая переносимость желудком.

Металлическое золото применяется в зубоврачебном деле. Сегодня препараты золота используют в медицине как противовоспалительные средства (кризанол, коллоидное золото и др.).

## Глава 14

### ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ IIA

#### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Подгруппа IIA Периодической системы объединяет *s*-элементы: бериллий (Be), магний (Mg), кальций (Ca), стронций (Sr), барий (Ba) и радий (Ra). Все эти элементы — типичные металлы, кроме амфотерного бериллия. Они на внешнем энергетическом уровне имеют по два электрона и являются сильными восстановителями. Электронная конфигурация валентного уровня атомов всех элементов этой подгруппы в невозбужденном состоянии  $ns^2$ . При возбуждении один *s*-электрон переходит на *p*-подуровень, т. е. оба электрона становятся неспаренными, поэтому валентность элементов равна 2, а степень окисления в соединениях +2. В подгруппе сверху вниз металлические свойства и восстановительная активность усиливаются (табл. 16).

Таблица 16

#### Некоторые характеристики металлов подгруппы IIA

Характеристика	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Валентные электроны	$2s^2$	$3s^2$	$4s^2$	$5s^2$	$6s^2$	$7s^2$
Степени окисления в соединениях	+2	+2	+2	+2	+2	+2
Относительная атомная масса	9,013	24,32	40,08	87,63	137,36	226,05
Радиус атома, нм	0,105	0,160	0,197	0,215	0,221	0,230
Энергия ионизации, кДж/моль	899,5	737,7	589,80	549,5	502,8	509,3
Относительная электроотрицательность	1,6	1,3	1,0	1,0	0,9	0,9
Стандартный электродный потенциал $E_{\text{Э}^{2+}/\text{Э}}^\circ$ , В	-1,97	-2,36	-2,84	-2,89	-2,92	-2,92
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,85	1,74	1,55	2,54	3,59	5,0
Температура плавления, °С	1278	649	839	769	729	700
Температура кипения, °С	2970	1090	1484	1384	1637	1340

В природе эти элементы встречаются только в виде соединений. В отношении химической активности они лишь немного уступают щелочным металлам. Подобно последним они довольно быстро окисляются на воздухе и могут вытеснять водород из воды. Однако бериллий при комнатной температуре с водой практически не взаимодействует, а магний взаимодействует очень медленно. Остальные четыре металла реагируют с водой значительно энергичнее.

Элементы кальций, стронций и барий получили название щелочноземельных металлов. Это связано с тем, что гидроксиды этих металлов обладают щелочными свойствами. Многие соли щелочноземельных металлов, особенно с дву- и более зарядными противоионами, мало растворимы в воде. К ним относятся карбонаты, сульфаты, фосфаты и др.

Первые члены подгруппы, кроме бериллия, — биогенные элементы. Они встречаются и в биологических жидкостях, и в тканях, и в составе биомолекул. Причем катионы  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  не проявляют ингибирующего влияния на ферменты.

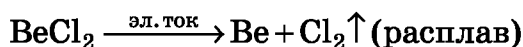
## Глава 15

### БЕРИЛЛИЙ

#### 15.1. ХИМИЯ БЕРИЛЛИЯ

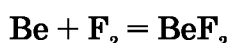
Бериллий чаще всего встречается в виде минерала берилла  $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ . Хризоберилл  $\text{BeAl}_2\text{O}_4$  и его разновидность александрит, а также содержащие бериллий изумруд и аквамарин являются драгоценными камнями.

Бериллий получают электролизом расплавов его солей:

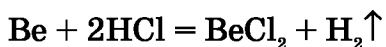


С этой же целью может быть применено магнийтепмическое восстановление фторида бериллия.

Бериллий — металл серебристо-белого цвета. На воздухе он покрыт тонким слоем оксида, предохраняющим от коррозии. При комнатной температуре бериллий взаимодействует только с фтором:

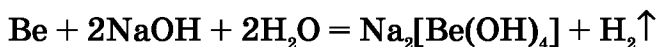


При более высоких температурах (200–400°C) бериллий реагирует и с другими неметаллами, образуя соответствующие бинарные соединения — оксиды, сульфиды, нитриды и пр. В отличие от остальных элементов подгруппы ПА, бериллий не реагирует с водородом. Как типичный металл-восстановитель бериллий взаимодействует с кислотами-неокислителями, например:



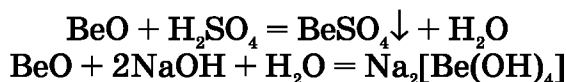
На бериллий не действуют холодные концентрированные кислоты-окислители, так как он покрывается оксидной пленкой.

Как амфотерный металл бериллий взаимодействует с водными растворами щелочей с образованием комплексных соединений, например:



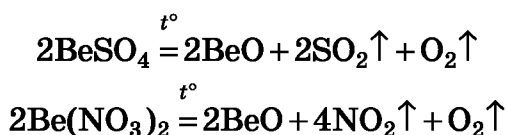
Оксид бериллия  $\text{BeO}$  получают термическим разложением гидроксида, сульфата, нитрата или гидрокарбоната бериллия. Это бесцветное кристаллическое вещество, амфотерный оксид. Он взаимодействует с кислотными и

основными оксидами (при нагревании), а также с кислотами и водными растворами щелочей, например:



Гидроксид бериллия  $\text{Be}(\text{OH})_2$  получают осаждением из растворов солей. Для этого используют слабые основания, например гидроксид аммония, поскольку сильные основания переводят его в раствор в виде комплексных солей. Это бесцветное кристаллическое вещество, нерастворимое в воде. Гидроксид бериллия амфотерен. Свежеосажденный  $\text{Be}(\text{OH})_2$  реагирует и с кислотами, и с основаниями, образуя продукты, аналогичные оксиду (см. выше).

Соли бериллия — это твердые кристаллические вещества. Галогениды, нитрат и сульфат бериллия хорошо растворимы в воде. Карбонат и фосфат труднорастворимы. Многие соли бериллия термически неустойчивы:



## 15.2. БЕРИЛЛИЙ В БИОЛОГИИ

Бериллий присутствует в тканях многих растений (в золе его около 0,0002%). Обычно в почве содержится 0,0002–0,001% бериллия. Его накапливают ягоды брусники, кора лиственницы, горичвет амурский. Индикатором повышенного содержания бериллия в почве служит сосна Стеллера карликовая, при этом у молодежи вместо обычных ветвей образуются уродливые.

Бериллий обнаруживается в организме животных и человека в малых количествах и считается примесным ультрамикрэлементом. У животных бериллий находится во всех органах и тканях; в золе костей его содержится от 0,0005 до 0,007%. Около 50% усвоенного животным бериллия выделяется с мочой, около 30% поглощается костями, 8% обнаруживается в печени и почках. В организме взрослого человека содержится от 0,4 до 40 мкг бериллия. Он обнаруживается в легких, лимфатических узлах, печени, сердечной мышце, костной ткани. Основной путь поступления в организм человека и животных — через

дыхательные пути. Поступление с пищей и водой очень незначительно, около 0,01 мг. Бериллий содержат продукты животного происхождения: мясо, легкие, печень.

Биологическая роль бериллия в основном определяется участием в обмене Mg и P в костной ткани. В малых концентрациях бериллий тормозит активность щелочной фосфатазы и АТФ-азы. При избытке в рационе бериллия и недостатке фосфора у животных развивается не излечиваемый витамином D бериллиевый рахит, причиной которого, по-видимому, служит преимущественное связывание в кишечнике ионов фосфорной кислоты с образованием растворимого фосфата бериллия, что способствует ослаблению костей.

В большинстве соединения бериллия токсичны и могут стать причиной воспалительных процессов кожи и органов дыхания. Бериллий обладает ярко выраженным аллергическим и канцерогенным действием. Известно, что бериллий может заменять магний в составе некоторых ферментов, что приводит к нарушению их функций. Соединения бериллия вызывают ряд заболеваний (бериллиевый рахит, бериллиоз и др.). При кратковременном вдыхании большого количества растворимых соединений бериллия возникает острый бериллиоз, иногда сопровождающийся отеком легких и удушьем. Для хронического бериллиоза характерны значительные функциональные нарушения организма. Допустимые пределы содержания бериллия в воздухе — 0,001 мг/м<sup>3</sup>, а в воде — 0,0002 мг/л. Бериллий относится к I классу опасности (особо опасные вещества).



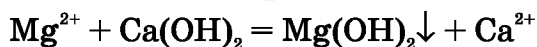
## Глава 16

### МАГНИЙ

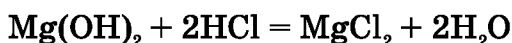
#### 16.1. ХИМИЯ МАГНИЯ

Магний в больших количествах встречается в виде карбоната, образуя минералы магнезит  $\text{MgCO}_3$  и доломит  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ . Сульфат и хлорид магния входят в состав калийных минералов ( $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ).

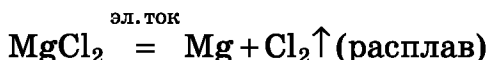
Магний получают электролизом расплава  $\text{MgCl}_2$ . Для получения магния часто используют морскую воду. Вначале его осаждают в виде гидроксида магния:



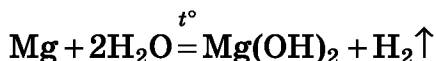
Далее гидроксид превращают в хлорид:



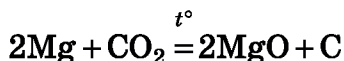
Полученный раствор выпаривают, прокаливают и далее полученную соль подвергают электролизу:



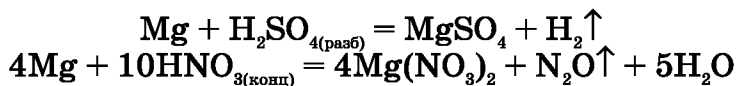
Магний — серебристо-белый металл, пластичный, тускнеющий на воздухе в результате окисления. В химическом отношении он активен и по свойствам близок к щелочноземельным металлам. При нагревании магний реагирует с кислородом, галогенами, серой, азотом, фосфором и углеродом. Он не взаимодействует с водой на холоде, но реагирует при нагревании:



Раскаленный магний горит в атмосфере углекислого газа, восстанавливая его до углерода:

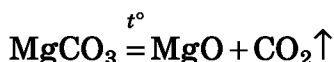


Как типичный металл-восстановитель он реагирует с кислотами, например:

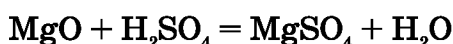


Оксид магния  $\text{MgO}$  в природе встречается в виде минерала периклаза, обычно окрашенного в зеленый цвет из-за

содержания примесей FeO. Его получают из карбоната, гидроксида или сульфата магния прокаливанием, например:

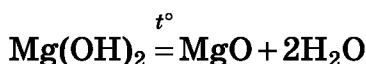


MgO — белый, тугоплавкий порошок (жженая магнезия). Как типичный основной оксид он реагирует с водой при нагревании, образуя гидроксид магния. Он также взаимодействует с кислотами и кислотными оксидами, например:

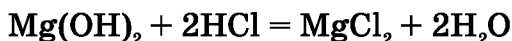


Гидроксид магния  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  встречается в природе в виде мягкого минерала брусита. Он получается в виде малорастворимого осадка при действии щелочей на растворимые соли магния. Это белый порошок, который растворяется в кислотах, но не в щелочах.

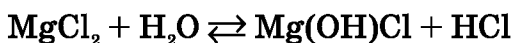
При нагревании выше  $900^\circ\text{C}$   $\text{Mg}(\text{OH})_2$  превращается в оксид магния:



Как типичное основание он взаимодействует с кислотами и кислотными оксидами, например:



Все растворимые соли магния способны к гидролизу, например:

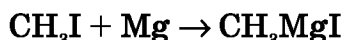


Их растворы имеют кислую реакцию. Бинарные соединения магния (сульфид, нитрид, фосфид и силицид) также легко гидролизуются с образованием соответствующих газов. При действии соды на растворимые соли магния получается смесь основных карбонатов, которая применяется в медицине под названием белой магнезии, например:



Большое практическое значение имеет реакция между металлическим магнием и органическими галогенопроизводными. При этом образуется магнийорганическое со-

единение (реактив Гриньяра). Например, с иодистым метилом образуется иодид метилмагния:



Такие реактивы широко используются в органическом синтезе.

## 16.2. МАГНИЙ В БИОЛОГИИ

По присутствию в организме человека магний (21–28 г), наряду с кальцием, натрием и калием входит в первую четверку минералов, а по содержанию внутри клетки занимает второе место после калия. Около 60% от всего его количества содержится в костях и зубах (около 0,8% масс.), причем из этого количества примерно треть может быть оперативно мобилизована для нужд организма. 20% всего магния находится в мышцах, 19% — в других энергоемких органах организма (мозг, сердце, печень, почки и др.) и 1% — во внеклеточной жидкости. В крови 60–75% содержащегося в ней магния находится в ионизированной форме в виде ионов  $\text{Mg}^{2+}$ . Кроме того, в организме он находится в составе комплексов с белками, нуклеиновыми кислотами и другими органическими соединениями. Магний — участник терморегуляции, деятельности нервно-мышечного аппарата и т. п.

Магний — внутриклеточный катион, где его в десять раз больше, чем во внеклеточном пространстве. От концентрации ионов  $\text{Mg}^{2+}$  зависит устойчивость рибосом. Он обеспечивает сохранность структуры митохондрий, управляя в них сопряжением окисления с фосфорилированием. Он входит в состав около 300 металлоферментов, например катализирующих гидролиз АТФ или синтез протеинов. Комплекс магния с АТФ входит в состав субстрата фермента киназы, отвечающей за перенос фосфатных групп (киназы управляются кальмодулином и другими белками и являются основой сигнальной системы у высших организмов). Магний — активатор таких ферментов, как ацетилхолинэстераза, фосфатаза, карбоксилаза, лецитиназа и др. В частности, магний активирует АТФ-азу мышц и играет роль мостика между АТФ и миозином, а также совместно с ионами К, Na, Са способствует образованию полисом и конденсации аминокислот на них.

Без магния не может быть усвоен кальций. Магний уравнивает его поступление в организм, в низких концентрациях препятствуя, а в высоких способствуя его выведению. Магний — антагонист кальция. При длительном поступлении в организм солей магния наблюдается усиленное выделение кальция из костной ткани и некоторых белков с потерей свойств. В силу своей биоактивности магний для организма может быть даже важнее кальция. Так, магний влияет на вход кальция в клетку (управление кальциевыми каналами). Именно в этом отношении магний выступает как физиологический антагонист кальция, препятствуя излишней функциональной активности клеток. Например, он предупреждает избыточное сокращение мышечных клеток (мышечные спазмы, спазмы сосудов при гипертонии и болях в сердце, спазмы бронхов при бронхиальной астме, спазмы кишечника и др.). Кроме того, магний защищает нервную систему от разрушительных стрессов и психоэмоционального напряжения. Он является тормозом проведения нервного импульса, избыточного его прохождения.

Кроме перечисленного следует отметить и другие многочисленные биофункции магния:

- поддерживает клеточный и гуморальный иммунитет, оказывает противовоспалительное и противоаллергическое действие;
- поддерживает соли мочи в растворенном состоянии, препятствуя их осаждению;
- подавляет камнеобразование в почках, ионы магния связывают в моче до 40% щавелевой кислоты;
- предотвращает осаждение соединений кальция;
- снижает абсорбцию оксалатов в кишечнике и его мочевую экскрецию;
- участвует в процессах обезвреживания токсинов в печени;
- защищает от радиации;
- защищает от попадания тяжелых металлов в организм (например, свинца) и выводит их из обмена веществ;
- необходим для укрепления костной ткани, зубов, волос и ногтей.

Магний, как никакой другой элемент, важен для протекания многих метаболических процессов в организме. Заметим, что из-за недостатка магния (а его запасы истощаются гораздо быстрее, чем полагали ранее) кальций начинает порождать болезни. Таким образом, магнию отводится важная роль в здоровье человека, особенно при употреблении в виде цитрата.

### **Влияние на активность ферментов**

Магний, как и ионы других металлов этой подгруппы, может выступать как в роли ингибитора, так и активатора ферментов. Чаще всего ингибирующий эффект линейно связан с достаточно высокой концентрацией металла. В случае же активации этот процесс имеет более сложную зависимость от относительно низкой концентрации ионов металлов. Прежде всего, увеличение каталитической активности наблюдается в небольшом интервале концентраций, не превышающем обычно 10–15 раз. Максимальная каталитическая активность проявляется лишь иногда при определенной концентрации металла (эффектора). В отдельных случаях имеет небольшое плато. Отклонение концентрации от оптимальной приводит к уменьшению каталитической активности фермента вплоть до уровня контроля. Например, установлено двойственное влияние ионов металлов на активность холинэстеразы: активирующее действие при малых концентрациях и ингибирующее при больших. Даже такие катионы, как  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  при высоких концентрациях не увеличивают ее каталитическую активность.

#### **16.2.1. Магний как прооксидант**

В последние годы повреждение клеток эндотелия связывают с высоким уровнем гомоцистеина (аминокислоты, образующейся в организме при метаболизме метионина), который контролируется ионом магния. Гомоцистеин является независимым фактором риска возникновения атеросклероза и атеротромбоза за счет активации свободно-радикальных окислительных процессов, ведущих к дисфункции эндотелия, активации адгезии тромбоцитов и коагуляционных факторов крови (атерогенез и тромбообразование). Дефицит магния играет решающую роль в разви-

тии оксидативных нарушений при метаболическом синдроме. Недостаток магния действует как прооксидант, вызывая образование свободных радикалов и снижая уровень антиоксидантов и их активность.

Многие повреждения, вызываемые свободными радикалами, связаны с повреждением эндотелия. Нарушение функций эндотелия приводит к гиперхолестеринемии, тромбозу, увеличению адгезии лейкоцитов к сосудистой стенке — факторам, способствующим развитию атеросклероза и сужению сосудов (диабет, старение и т. п.). Известен факт, что эндотелиальные клетки, поврежденные свободными радикалами, сами вырабатывают их. У животных с дефицитом магния увеличивается чувствительность к оксидативному стрессу, т. е. способность тканей к окислению. При этом накопление продуктов окисления играет важную роль в старении клеток, а основными мишенями свободных радикалов являются ненасыщенные жирные кислоты мембран клеток, аминокислоты белков и нуклеиновые кислоты. Окисление белков в клетке отмечается при недостатке магния и способствует повреждению тканей и нарушению их функций, которые наблюдаются на более поздних стадиях дефицита магния. Эти изменения способствуют старению.

Длительное воздействие оксидативного стресса на изолированные клетки нарушает инсулинзависимый метаболизм глюкозы, разрешая инсулиновые рецепторы и активируя фермент протеинкиназу. То есть оксидативный стресс вызывает резистентность к инсулину, которая, как и сахарный диабет, возникает из-за активации протеинкиназы. Этот фермент также влияет на кальцийзависимую констрикцию сосудов, особенно при дефиците магния. Именно инсулин регулирует уровень внутриклеточного свободного магния, в первую очередь в сердце, вероятно, через активацию протеинкиназы, тем самым предотвращая индуцируемое адренергической системой его снижение.

Таким образом, данные исследований свидетельствуют о том, что низкий уровень магния является одним из основных факторов в патогенезе развития нарушений углеводного и липидного обмена, артериальной гипертензии и ожирения у пациентов с метаболическим синдромом.

### 16.2.2. Фотосинтез

Известно, что комплексные соединения магния играют огромную роль в жизнедеятельности растительных организмов. Так, ион  $Mg^{2+}$  является комплексообразователем в пигменте зеленых растений — хлорофилле — соединении, играющем роль катализатора в процессе фотосинтеза. В растительном мире  $Mg^{2+}$  входит в координационные центры двух ключевых ферментов, управляющих таким глобальным процессом, как фотосинтез, который состоит в превращении  $H_2O$  и  $CO_2$  в углеводы и  $O_2$  под действием световой энергии. На стадии фотосинтеза, которая может протекать в темноте (так называемая «темновая стадия»), магний является центром фермента — рибулозодифосфат-карбоксилазы, который называют «рубиско». Этот фермент очень распространен в биосфере. Он управляет связыванием атмосферного  $CO_2$  ( $\sim 10^{11}$  т/год) и созданием биомассы.

В первоначальной форме фермента ион  $Mg^{2+}$  с координационным числом 6 октаэдрически координирует карбоксилатные группы остатков глутаминовой и аспарагиновой кислот, 3 молекулы воды и карбамат из остатка лизина. Причем карбамат образуется при реакции первоначальной порции внешнего  $CO_2$  с терминальной аминогруппой лизина, т. е. изначально присутствующий  $CO_2$  как бы «запускает» механизм фотосинтеза. В каталитическом цикле («цикл Кальвина») рибулоза-1,5-дифосфат-карбоксилат замещает 2 молекулы воды в октаэдрическом комплексе магния с образованием собственно «рубиско», а далее в присутствии протонов включает дальнейшие порции  $CO_2$  в рибулозный фрагмент с образованием новой связи C—C. В этой окислительно-восстановительной реакции  $CO_2$  в итоге восстанавливается до глюкозы.

На «световой» стадии фотосинтеза другой фермент, в центре которого также находится ион  $Mg^{2+}$ , фотохимически возбуждается и с участием железосерных белков восстанавливает  $CO_2$ . Дальнейшие стадии фотосинтеза включают целую серию окислительно-восстановительных реакций с участием молекул АДФ, АТФ, производных хинона, комплексов  $Mn^{2+}$  и  $Mn^{4+}$ , в результате чего  $H_2O$ , входящая в координационную сферу магния, окисляется до  $O_2$ .

Недостаток магния в почве как микроэлемента вызывает заболевания растений (хлороз, «мраморность» листьев и др.). Магниевым микроудобрением служит доломит  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ .

### 16.2.3. Хлорофилл

*Хлорофиллы* — это группа пигментов, содержащихся в живых организмах и способных к фотосинтезу. Они распространены в растениях. Эти вещества сильно поглощают видимый свет и действуют как фоторецепторы на начальных стадиях превращения световой энергии в процессе фотосинтеза. Число хлорофиллов в природе невелико. Наиболее широко распространенным представителем этого класса пигментов является хлорофилл *a*. Он найден во всех растениях, образующих кислород в процессе фотосинтеза. Этот пигмент являлся объектом наиболее интенсивных исследований.

Хлорофилл является существенной частью биологического аппарата использования энергии света. Отличие хлорофилла от гема заключается прежде всего в том, что это комплексное соединение магния. Кроме того, в молекуле хлорофилла к порфириновому циклу присоединен еще и высокомолекулярный спирт — фитол. Известно несколько видов хлорофилла, но основной порфириновый каркас сохраняется во всех его видах.

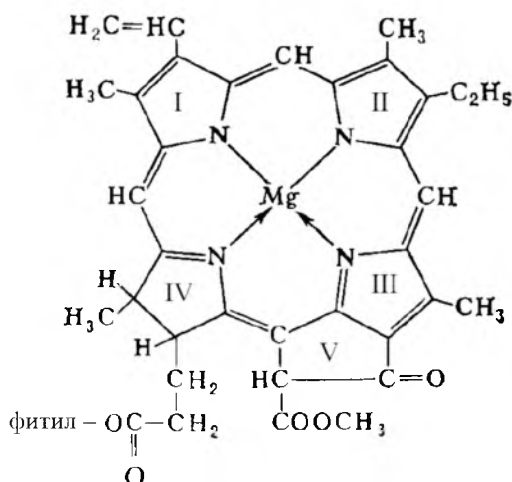


Рис. 3

*Порфириновый каркас хлорофилла*



Как видно из приведенной структуры, в молекуле хлорофилла, кроме типичных для порфирина четырех пиррольных колец, имеется дополнительный пятый цикл (V), содержащий атом водорода, карбонильную группу  $C=O$  и карбометоксильную группу  $-C(O)OCH_3$ . В целом вся макроциклическая система имеет ароматический характер, т. е. представляет собой сопряженную систему.

Все хлорофиллы, участвующие в фотосинтезе, являются координационными соединениями магния. В то время как порфирины, функционирующие как простетические группы гемоглобинов, цитохромов, катализ и пероксидаз, представляют собой комплексы переходных металлов, хлорофиллы содержат ион одного и того же металла — магния, химия которого, по крайней мере в водной среде, весьма проста по сравнению с химией переходных металлов.

Центральный атом магния в хлорофилле даже в слабых кислотах может быть замещен на два протона или на двувалентные ионы  $Cu$ ,  $Ni$ ,  $Co$ ,  $Fe$  и  $Zn$ . Комплексы хлорофилла с цинком напоминают комплексы магния. Однако ни один металлохлорофилл не ведет себя подобно комплексам магния. Координационное свойство центрального атома магния в хлорофилле является фактором, определяющим свойства последнего.

Магний в хлорофилле при координационном числе 4 является координационно ненасыщенным. Одно аксиальное положение атома магния может быть занято электронодонорной группой. Полярный растворитель действует как донор электронов. При этом хлорофилл существует в мономерной форме, у которой молекула растворителя занимает одно или два аксиальных положения. В неполярных растворителях в отсутствии нуклеофилов или электронодонорных молекул координационная насыщенность магния может быть компенсирована только за счет другой молекулы хлорофилла, действующей как донор электрона. В структуре хлорофилла эту роль выполняет кетогруппа цикла V. В этом случае  $C=O$ -группа одной молекулы хлорофилла взаимодействует с атомом магния другой молекулы, образуя в зависимости от природы растворителя либо димер, либо олигомеры, в которых связывание осуществляется за счет взаимодействия  $C=O \cdots Mg$ .

Нуклеофилы, дополнительно введенные в раствор, могут конкурировать за координационное место. Таким образом, характерным свойством хлорофилла является его способность образовывать донорно-акцепторные комплексы как за счет самоконденсации, так и за счет взаимодействия с посторонними донорами или лигандами. В молекуле хлорофилла акцепторный центр — ион магния, а донорный — кетогруппа в цикле V (рис. 3).

Хлорофилл обладает уникальными донорно-акцепторными свойствами. Самоконденсацию хлорофилла представляют как внутреннее взаимодействие, а реакции хлорофилла с нуклеофилами — как внешние взаимодействия. Они определяют агрегацию хлорофилла.

### 16.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ

Суточные нормы потребности в магнии составляют 350 мг для женщин и 450 мг для мужчин. Таблицы содержания магния в продуктах питания широко представлены в Интернете. Проблема состоит только в том, что далеко не весь магний, содержащийся в пище, воспринимается организмом, и по мнению специалистов набрать нормальное количество магния таким образом практически невозможно. Необходимо предоставлять организму хорошо усваиваемый магний в адекватных количествах.

Отметим, что кальций существенно ухудшает всасывание магния, поэтому все комбинации магния и кальция отпадают. Кроме того, разные соли магния имеют разную степень усваиваемости: максимальную — цитрат, меньше — органические соли (лактат, пидолат, аспарагинат), минимальную — неорганические соединения (оксид, сульфат). Таблетированные препараты магния всасываются в лучшем случае на 60%. Для серьезного насыщения подходят препараты цитрата магния, для среднего насыщения — препараты Doppelherz актив. Жидких препаратов, которые усваиваются значительно полнее, всего три (без кальция): Магний Плюс, Магне В<sub>6</sub> (в ампулах), Натурал Калм. Комплексы магния и калия с аспарагиновой и глутаминовой кислотами (аспаркам и глутамат) являются лекарственными препаратами, улучшающими тонус кровеносных сосудов. Кроме того, как успокоитель-

ное и обволакивающее средство для желудка рекомендуется Алмагель.

Как отмечалось, основная масса (99%) магния в организме человека находится внутри клеток, поэтому содержание ионов металла в плазме крови отражает состояние оставшегося одного процента. В диагностике магния следует знать, что его уровень в сыворотке может сохраняться в нормальных границах даже при снижении общего количества магния в организме на 80%. Более достоверным считается определение магния в эритроцитах, а также в волосах и ногтях.

### 16.3.1. Гипомагниемия

*Дефицит магния* — синдром, обусловленный снижением внутриклеточного содержания магния в различных органах и системах (уровень сывороточного магния ниже 0,74 ммоль/л), ряд симптомов которого свидетельствует о множественных нарушениях функционального состояния всего организма. Гипомагниемия может развиваться у жвачных животных в весенне-летний период при переходе на зеленые корма: количество магния в крови понижается в 5–6 раз, а выделение с мочой прекращается. В числе основных клинических состояний, патогенетически связанных с дефицитом магния, выделяют метаболический синдром, синдром хронической усталости, заболевания сердца (хроническая сердечная недостаточность, дилатационная кардиомиопатия), синдром дисплазии соединительной ткани, синдром удлиненного интервала Q–T, «синдром реперфузии», пролапс митрального клапана, бронхиальную астму, осложнения беременности и родов.

Многочисленные эпидемиологические исследования указывают, что в регионах, где пища и питьевая вода богаты магнием (жесткая вода), значительно реже регистрируют признаки магниевых дефицита (атерогенная дислипидемия, инсулинорезистентность), соединительнотканной дисплазии, синдрома удлиненного интервала Q–T. Низкий уровень свободного цитозольного магния и высокий уровень свободного внутриклеточного кальция ассоциируются с инсулинорезистентностью, компенсаторной гипер-инсулинемией, атерогенной дислипидемией, ожирением, гиперкоагуляционными состояниями, а также у пожилых людей.

В России, по данным эпидемиологических исследований, около 30% жителей получают в день менее 70% суточной дозы магния, при этом дефицит магния отмечается чаще у женщин, чем у мужчин. По этиологии выделяют первичный и вторичный дефицит магния. Первичный (конституционный, латентный) дефицит магния обусловлен дефектами в генах, ответственных за трансмембранный обмен магния в организме. Он клинически проявляется судорожным синдромом (спазмофилия), конституционной или нормокальциевой тетанией на фоне нормального содержания  $Mg^{2+}$  в сыворотке крови. Вторичный дефицит магния обусловлен социальными условиями и образом жизни, экологической обстановкой и особенностями питания, различными стрессорными ситуациями и заболеваниями.

Причины магниевого дефицита, связанные с условиями жизни, часто те же, что вызывают стресс (в РФ около 80% населения РФ проживают в условиях хронического стресса):

- напряженная физическая работа и физическое перенапряжение;
- гиподинамия;
- злоупотребление алкоголем;
- воздействие высоких температур (жаркий климат, горячие цеха, парные бани);
- беременность и лактация;
- гормональная контрацепция.

Причины магниевого дефицита, связанные с питанием:

- потребление продуктов с ограниченным содержанием магния (мясо, птица, картофель, молоко и молочные продукты);
- потребление продуктов с высоким содержанием животных жиров и белков, фосфора, кальция, препятствующих абсорбции  $Mg^{2+}$  в желудочно-кишечном тракте.

Причины магниевого дефицита, связанные с патологическими процессами:

- нарушения абсорбции жирных кислот в связи с заболеваниями или возрастными изменениями (синдром малой абсорбции, хронический дуоденит, дисбактериоз, неспецифический язвенный энтероколит и т. д.);

- сахарный диабет (инсулинорезистентность, гиперинсулинемия, гипергликемия, диабетическая нефропатия);
- гиперкатехоламинемия, гиперальдостеронизм, гиперкортицизм, гипертиреоз, гиперпаратиреоз;
- острый коронарный синдром и ожирение.

Ятрогенные причины магниевого дефицита — это передозировка сердечных гликозидов, злоупотребление диуретиками, гормональная контрацепция, применение глюкокортикоидов, цитостатическая терапия. Следует отметить, что негативную роль в недостатке магния играет применение продуктов питания типа фастфуд.

*Метаболический синдром* — это комплекс метаболических нарушений и сердечно-сосудистых заболеваний, патогенетически взаимосвязанных, включающих инсулинорезистентность, нарушение толерантности к глюкозе, атерогенную дислипидемию (повышение триглицеридов и липопротеидов низкой плотности, снижение липопротеидов высокой плотности), артериальную гипертензию, сочетающихся с ожирением. Эти нарушения чаще встречаются в пожилом возрасте. Два взаимосвязанных состояния являются характерными для каждого из нарушений, наблюдаемых при метаболическом синдроме. Первое состояние — это дефицит магния, вызывающий инсулинорезистентность. Ослабленный ответ на инсулин, в свою очередь, мешает как клеточному захвату глюкозы, так и транспорту магния в клетку. Более того, дефицит магния препятствует как инсулиновой секреции, так и нормальной активности инсулина. И дефицит магния, и инсулинорезистентность влияют на утилизацию жира.

Второе состояние — нарушенный окислительный метаболизм, которому способствуют как недостаточность  $Mg^{2+}$ , так и/или дефицит витаминов-антиоксидантов (Е, С, убихинон — коэнзим Q10). В многочисленных исследованиях показано, что гиперактивность симпатической нервной системы сопровождается снижением уровня внутриклеточного магния. Это наблюдается при артериальной гипертензии и у больных синдромом дефицита витаминов.

У работников производства, связанного с высоким уровнем шума, а также у студентов, готовящихся к выпускным экзаменам, чей рацион исходно содержал  $Mg^{2+}$  менее 5 мг на кг в сутки (около 350 мг в сутки для массы тела

в 70 кг), отмечалось повышение уровня артериального давления. Увеличение ежедневного потребления  $Mg^{2+}$  до 6–7 мг на кг (до 3 г в сутки) предотвращало повышение артериального давления, вызванного стрессом.

### 16.3.2. Гипермагниемия

*Гипермагниемией* называют патологический синдром, при котором в плазме крови повышается количество магния выше 2,1 мэкв/л, или 1,05 ммоль/л (по некоторым данным выше 2,2 ммоль/л). Баланс магния контролируется практически теми же системами, что определяют уровень кальция. Основной причиной развития гипермагниемии является почечная недостаточность. Кроме того, она может быть результатом передозировки препаратов магния, применения слабительных или антацидных средств на основе магния. Особенно часто гипермагниемия развивается в пожилом возрасте.

При резком повышении содержания магния в крови проявляются неврологические симптомы — резкая слабость, параличи, нарушения равновесия, нарушение сознания, сонливость. Могут быть симптомы расстройства пищеварения и тошнота. Со стороны сердечно-сосудистой системы происходит расширение сосудов, в результате снижается артериальное давление и происходит расстройство дыхательных функций. Тяжелая гипермагниемия наблюдается при концентрации магния в крови выше 6 ммоль/л. Здесь может происходить потеря сознания, развиваться брадикардия, ведущая к остановке сердца.

Основа профилактики и лечения гипермагниемии — в рекомендации препаратов магния, указании на проблемы с почками, клинические симптомы. Кроме того, на повышение уровня магния указывают данные ЭКГ. На ЭКГ проявляются признаки нарушения проводимости, атрио-вентрикулярные блокады и асистолии. Основа терапии повышения магния в крови — это антагонистические свойства кальция и магния. Кроме того, необходимо удаление магния из сыворотки и исключение его дополнительного поступления в организм. Пока не нормализуется количество магния, необходим контроль за работой сердца и сосудов. Чтобы предотвратить тяжелые аритмии, необходимо введение раствора хлористого кальция.

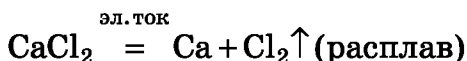
## Глава 17

### КАЛЬЦИЙ

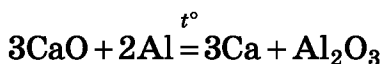
#### 17.1. ХИМИЯ КАЛЬЦИЯ

Кальций относится к самым распространенным элементам. Его содержание в земной коре составляет 3,4% масс. В огромных количествах карбонат  $\text{CaCO}_3$  встречается в виде известняка и мрамора. Он же в виде мела находится в скоплениях раковин корненожек и других морских микроорганизмов. Целые горы состоят из двойного карбоната кальция и магния — доломита ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ). Больше количество кальция встречается в природе в виде сульфата кальция — гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

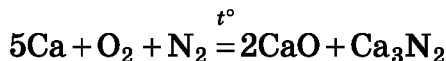
Металлический кальций получают главным образом электролитическим способом. Электролизу обычно подвергают расплав хлорида кальция.



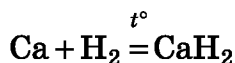
Кальций также можно получить восстановлением из его оксида при высоких температурах (выше  $1000^\circ\text{C}$ ), например:



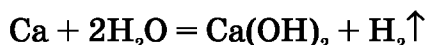
Кальций — серебристо-белый блестящий металл. Его плотность, температура плавления и кипения выше, чем у щелочных металлов (см. табл. 16). Кальций — сильный восстановитель. Он реагирует с большинством неметаллов. При нагревании в кислороде воспламеняется с образованием оксида, а на воздухе сгорает, образуя оксид и нитрид:



Кальций взаимодействует с галогенами при низкой температуре, а с водородом при  $300\text{--}400^\circ\text{C}$ :

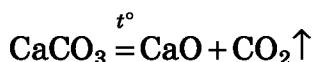


При более высоких температурах он взаимодействует с азотом и фосфором, образуя нитриды и фосфи́ды. Кальций активно взаимодействует с водой, вытесняя водород:



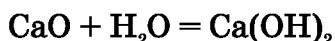
Образующийся прозрачный раствор (известковая вода) быстро мутнеет из-за выпадения осадка гидроксида. Эту суспензию называют «известковым молоком».

В технике оксид кальция называют негашеной, или жженой, известью. Последнее ее название указывает на способ получения — «обжигание» карбоната кальция (в виде известняка или мела):



Он также может быть получен разложением гидроксида кальция и прямой реакцией металла с кислородом.

Оксид кальция  $\text{CaO}$  представляет собой белое, термостойкое вещество, плавящееся при высокой температуре. Он обладает ярко выраженными основными свойствами. При взаимодействии с водой образует гидроксид:

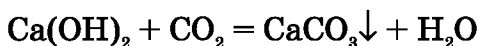


В технике этот процесс получил название «гашение» извести, а ее продукт — гидроксид кальция — называется гашеной известью.

Как типичный основной оксид  $\text{CaO}$  взаимодействует с кислотами, кислотными и амфотерными оксидами, образуя соответствующие соли.

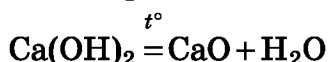
Гидроксид кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  образуется при взаимодействии кальция или его оксида — жженой извести с водой (см. выше). Для получения  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  можно использовать реакции взаимодействия с водой гидрида, нитрида или фосфида кальция. Гидроксид кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , или гашеная известь, — сильное основание средней растворимости в воде. Раствор гидроксида кальция называют известковой водой.

Поглощая углекислый газ из воздуха, гидроксид кальция превращается в карбонат кальция:





Как типичное основание гидроксид кальция взаимодействует с кислотами, кислотными оксидами и солями. При прокаливании  $\text{Ca(OH)}_2$  разлагается на оксид и воду:



При действии хлора на гидроксид кальция получают хлорид-гипохлорит кальция, или «хлорную известь»:



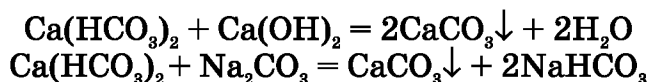
Большинство солей кальция аналогично по свойствам другим солям металлов. Они, как правило, малорастворимы в воде. Карбонат кальция нерастворим в воде, но в присутствии углекислого газа  $\text{CaCO}_3$  растворяется, образуя гидрокарбонат кальция:



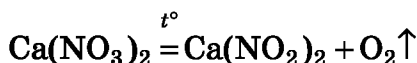
Гидрокарбонат кальция разлагается при нагревании даже в растворе с образованием осадка карбоната кальция:



Эта реакция используется для удаления временной жесткости воды. С этой же целью можно использовать добавки щелочей, а также карбонатов или фосфатов щелочных металлов, например:



При нагревании ( $450\text{--}500^\circ\text{C}$ ) нитрат кальция разлагается с выделением кислорода, что используется для его получения:



Безводный хлорид кальция хорошо поглощает влагу. Его используют в качестве осушителя.

## 17.2. КАЛЬЦИЙ В БИОЛОГИИ

Содержание  $\text{Ca}^{2+}$  в организме составляет порядка 1,5–2%, кальций — пятый по распространенности в биоте элемент после С, Н, О, N. В количественном отношении он составляет основную часть золы тела животных. В организме человека кальций является макроэлементом, общее

содержание которого 1–1,7 кг. В организмах млекопитающих 95% кальция (фторапатит и гидроксилapatит — соли на основе фосфата кальция) приходится на твердые ткани: кости и зубы. В организмах птиц и моллюсков преобладает карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$ . В стенках сосудов и артерий кальций также присутствует в виде карбоната или комплекса с холестерином, а в почках — в виде оксалата или урата (солей мочевой кислоты).

Ca — внеклеточный элемент; его концентрация в клетке мала:  $\sim 10^{-7}$  моль/л, а вне клетки —  $\sim 10^{-3}$  моль/л (около 10 мг%), причем этот градиент концентраций сохраняется благодаря белку «Ca-насосу». В целом усвоение и обмен кальция в организме зависят от наличия витамина D. Именно он индуцирует образование Ca-связывающего белка, обеспечивающего его транспорт из кишечника в кровь, а из нее в ткани. Недостаток этого витамина приводит к снижению всасывания Ca и проявляется в виде рахита. Обмен кальцием между кровью и скелетом тесно связан с обменом углеводов. Так, промежуточный продукт углеводного обмена — лимонная кислота — способна образовать с кальцием растворимые, легко диффундирующие через клеточные мембраны соли. Важная роль в этом также принадлежит витамину D.

Концентрация ионов кальция в плазме крови поддерживается на уровне 9–11 мг% и у здорового человека редко колеблется больше чем на 0,5 мг%, являясь одним из наиболее точно регулируемых факторов внутренней среды. Узкие границы, в пределах которых колеблется содержание кальция в крови, обусловлены взаимодействием двух гормонов: паратгормона и тирокальцитонина. Падение уровня кальция в крови приводит к усилению внутренней секреции паратгормона околощитовидными железами, что сопровождается увеличением поступления кальция в кровь из его костных депо. Наоборот, повышение содержания этого электролита в крови угнетает выделение паратгормона и усиливает образование тирокальцитонина из парафолликулярных клеток щитовидной железы, в результате чего снижается количество кальция в крови.

Ионы  $\text{Ca}^{2+}$  содержатся в плазме крови и клетках и в свободном виде, и в комплексе с белками. В частности,

механизм свертывания крови состоит из ряда этапов, многие из которых зависят от наличия свободных ионов кальция. Кроме того, кальций активирует кальциевые каналы, а также входит в состав молекул-переносчиков, транспортирующих питательные вещества внутрь клетки из внеклеточной жидкости. Необходимо отметить следующее: катионы кальция, образуя не очень прочные координационные соединения, имеют невысокие значения констант устойчивости комплексов; переменное координационное число (6 и 8); рыхлую, подвижную координационную сферу, а также высокие скорости обмена лигандами. Поэтому комплексы кальция пригодны для участия в сигнальных системах.

Функции кальция в организме многообразны: кроме образования костной ткани и регулирования свертываемости крови он понижает возбудимость нервной системы, снижает температуру тела, ослабляет действие токсинов, повышает устойчивость к инфекциям, уменьшает гидратацию белков, устраняет действие избытка калия, натрия, магния, поддерживает тонус сосудов за счет влияния на тонус гладких мышц, расположенных в их стенках. Кальций стимулирует развитие скелетной мускулатуры. Он регулирует сокращение мышечных волокон и активирует многие ферменты, в частности отвечающие за свертываемость крови и участвующие в образовании молекул АТФ. Кальций ослабляет аллергические реакции за счет повышения резистентности (прочности) сосудов, является антагонистом Na и Mg, способствует выведению солей тяжелых металлов и радионуклидов. Кальций является активатором транспортных систем в клеточной оболочке, полагают также его роль как антиоксиданта.

Кальций и магний, как уже отмечалось, являются антагонистами, т. е. добавление одного элемента приводит к вытеснению другого. В отличие от иона магния, ион кальция является внеклеточным катионом. Он необходим для возникновения потенциалов на поверхности клеток и является «скрепкой» липидов при образовании ими бислойных мембран. Ионы кальция принимают активное участие в передаче нервных импульсов, сокращении мышц, в частности, в регулировании работы сердечной мышцы.

Кальций занимает особое место в ряду металлов. Для него характерно, скорее, активирующее, а не ингибирующее действие на ферменты. Но он может ингибировать некоторые ферменты, например дрожжевую гексокиназу или щелочную фосфатазу. Катионы  $\text{Ca}^{2+}$  оказывают активирующее влияние на АТФ-азу мышц и митохондриальную глицерофосфатдегидрогеназу. Они способны взаимодействовать как с электронодонорными аминокислотными остатками, так и с атомами азота пептидных связей, не обязательно входящими в состав активного центра фермента. Из этого следует, что не все катионы  $\text{Ca}^{2+}$ , взаимодействующие с ферментом, играют одинаковую роль в поддержании его активности. Часть из них, вступая в реакцию с аминокислотными остатками, расположенными вдали от активного центра фермента, может не только не проявлять активирующего действия, но, наоборот, вызывать ингибирующий эффект.

Совместное присутствие в растворе нескольких катионов металлов даже близкой природы оказывают неоднозначное действие на активность ферментов, например на митохондриальную глицерофосфатдегидрогеназу. Один из ионов может либо усиливать действие, оказываемое другим (т. е. проявлять синергизм), либо ослаблять его действие (антагонизм). Чаще всего синергизм проявляют ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . Например, предварительная инкубация киназы фосфорилазы с этими ионами в течение короткого времени приводит к семикратному увеличению ее каталитической активности. По-видимому, эти катионы при совместном присутствии повышают степень взаимодействия данной киназы с гликолем. В присутствии ионов  $\text{Mg}^{2+}$  катион кальция ингибирует креатинкиназу. Очевидно, креатинкиназа связывает эти ионы разными участками, поскольку  $\text{Mg}^{2+}$  не препятствует тормозящему действию кальция даже при добавлении его в 100-кратном избытке по отношению к  $\text{Ca}^{2+}$ .

На каталитическую активность нативной холинэстеразы и иммобилизованной бутирилхолинэстеразы также влияют катионы разных щелочных и щелочноземельных металлов. Они стимулируют холинэстеразную активность на 30–60%. Этот эффект может быть вызван тем, что вблизи активного центра фермента расположена анионная

группа, которая препятствует его взаимодействию с субстратом. Добавление солей указанных металлов приводит к связыванию этой группы ионами металлов-активаторов, что создает наиболее благоприятные условия для образования комплекса Михаэлиса. Оказалось, что чем больше радиус и заряд катиона металла, тем меньшая его концентрация необходима для блокирования анионной группы холинэстеразы. Так, катионы  $\text{Ca}^{2+}$  активируют бутирилхолинэстеразу, т. е. в их присутствии возрастает максимальная скорость реакции, но величина константы Михаэлиса практически не меняется. Эти ионы, по-видимому, не конкурируют с субстратом за центры связывания, поскольку активацию нельзя снять избытком ацетилхолина. Действие  $\text{Ca}^{2+}$  осуществляется аллостерически при связывании на специальных участках. Кальций активирует также протеинкиназу, катализирует фосфорилирование белков, активирует Fe-содержащий фермент НО-синтетазу.

Катионы  $\text{Ca}^{2+}$  заметно снижают активность гексокиназы. Каталитическая активность щелочной фосфатазы из кишечника цыплят также уменьшается в присутствии ионов кальция в концентрации  $10^{-3}$  — 1 мкг/мл. Необходимо отметить, что ингибирующее действие на данный фермент катиона кальция уменьшается с возрастанием его концентрации.

Как уже отмечалось, кальций можно обнаружить в составе различных белков, в частности ферментов. Наиболее изученный Са-содержащий фермент — кальмодулин. В нем ион  $\text{Ca}^{2+}$  имеет координационное число 6 и окружен тремя монодентатными карбоксилатами аспарагиновой кислоты, бидентатным фрагментом глутаминовой кислоты и молекулой воды. Имея возможность к повышению координационного числа, ион  $\text{Ca}^{2+}$  в кальмодулине дополнительно координирует пептидную группу какого-либо белка, изменяя тем самым его структуру, а значит и функции.

### Кости

В состав живой кости взрослого человека входит воды 50%, жира 15,75, оссеина (коллагеновых волокон) 12,4, неорганических веществ 21,85%. В этом материале, созданном в процессе длительной эволюции, сочетаются

прочностные и упругие свойства, идеально подходящие для жизнедеятельности организма, максимально приспособленные к действующим на него нагрузкам. Совершенству выполнения функции должно отвечать и совершенство структуры. Рассмотрим ее на примере костной ткани, несущей наибольшие нагрузки, так называемой костной компактной ткани, из которой состоят стенки средних участков (диафизов) длинных трубчатых костей человека и животных.

Один из двух основных компонентов костной ткани — фибриллярный белок коллаген. Его макромолекулы длиной около 3000 А, спирально свитые друг с другом, образуют длинные волокна — микрофибриллы диаметром около 35 А. По длине микрофибрилл молекулы белка расположены ступеньками, со смещением 640 А. Это увеличивает прочность волокна. Внутри микрофибрилл, в промежутках между молекулами белка, находятся кристаллы другого главного компонента кости — гидроксиапатита  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  длиной до 400 А и диаметром 10–50 А.

Микрофибриллы собраны по несколько штук в более крупные нити — фибриллы, поперечник которых 1000–2000 А. Каждую фибриллу окружают кристаллы гидроксиапатита, ориентированные преимущественно вдоль ее продольной оси. Из всего минерала, входящего в состав кости, около 60% расположено внутри микрофибрилл, а остальные 40% — на их поверхности. Эти кристаллы создают большую обменную поверхность. На них могут адсорбироваться карбонаты, цитраты и другие минералы.

В своей основе кость является органо-неорганическим полислоистым кристаллом — сендвичем, где слои белка коллагена комплементарны кристаллам апатита. Сочетание фибрилл с кристаллами составляет первый структурный уровень костной ткани. Кость построена по принципу композиционного материала, в матрице которого закономерно распределены жесткие армирующие элементы. В костной ткани роль матрицы выполняют эластичные фибриллы, а армировки — кристаллы гидроксиапатита. Однако фибриллы, армированные кристаллами гидроксиапатита, еще не сама несущая конструкция кости; это только ее прочный жесткий стержень.

Основной элемент конструкции костной ткани образуется благодаря соединению фибрилл в пластинки или цилиндрические оболочки, которые называются ламеллами. От формы ламеллы зависит ориентация в ней фибрилл, например ламелла в виде цилиндрической оболочки (толщина такой оболочки обычно составляет 5–7 мкм) состоит из спирально навитых фибрилл и похожа на цилиндрическую пружинку. Ламелла — это, в сущности, уже не композит, а изделие из композита, образованного эластичными коллагеновыми фибриллами и армирующими кристаллами гидроксиапатита. Однако следующая, высшая структурная единица костной ткани — остеон — вновь является композитом.

Остеон — это расположенная вдоль кости конструкция из 5–20 концентрически расположенных цилиндрических ламелл с разными направлениями и углами навивки. Остеомы связаны между собой мукополисахаридами, а также «сшиты» переходящими из слоя в слой волокнами и образуют пространственно переплетенную систему. Очевидно, остеон тоже можно рассматривать как армирующий элемент конструкции.

Есть в этой конструкции и матрица. Кроме полностью сформированных остеонов, в костной ткани всегда присутствуют и новые, только зарождающиеся, и старые, разрушающиеся. По существу, это не настоящие остеоны, а всего лишь кусочки цилиндрических ламелл, прочно склеенные между собой, но конструктивно незавершенные и поэтому образующие довольно однородную по механическим свойствам массу. Эта масса заполняет свободные места в пространственной системе, образованной «настоящими» остеонами, и ее можно считать матрицей нового композита. Остеоны плотно упакованы по поперечному сечению кости. Например, в бедренной кости взрослого человека средний диаметр остеонов 0,22 мм, а среднее расстояние между их центрами 0,3 мм. В грубом приближении можно представить расположение остеонов в виде гексагональной упаковки: вокруг каждого остеона в поперечном сечении кости находятся еще шесть, причем центры их являются вершинами правильного шестиугольника.

Композиты с такой упаковкой армирующих элементов обычно обладают механической анизотропией, т. е. неодинаковыми механическими свойствами в разных направлениях. Действительно, изучение костной компактной ткани показало, что хотя она и обладает поперечной изотропией — поперечное сечение кости (в ее срединной части) имеет по всем направлениям одинаковую упругость и прочность, но по мере отклонения от плоскости поперечного сечения эти свойства изменяются. Последние исследования показали, что костную компактную ткань следует рассматривать как более сложную среду — ортотропную, т. е. не имеющую плоскости изотропии.

Кость выполняет роль не только опоры организма, но и аккумулятора минеральных солей. Количество гидроксиапатита в костной ткани обусловлено потребностью в солях всего организма. С другой стороны, количество кристаллов гидроксиапатита определяет механические свойства кости как композита. Таким образом, эти две функции костной ткани оказываются взаимосвязанными. Еще один важный момент: костная ткань непрерывно приспосабливается к изменяющимся внешним нагрузкам путем зарождения и разрушения остеонов. Отсутствие же нагрузок может вызвать ее рассасывание.

## 17.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ

### 17.3.1. Дефицит кальция

Несмотря на то, что в питании большинства людей вполне достаточно кальцийсодержащих продуктов, очень многие страдают от недостатка кальция. Причина в том, что кальций тяжело усваивается. Кроме того, следует отметить, что кальций теряется при термической обработке (например, при варке овощей — 25%). Потери кальция будут незначительны, если вода, в которой варились овощи, идет в употребление. Необходимо также помнить, что всасываемость кальция в кишечнике затрудняется фитиновой кислотой, которой больше всего в ржаном хлебе, и щавелевой кислотой, имеющейся в изобилии в щавеле и какао. Затрудняется утилизация кальция пищей, богатой жирами. Врагами кальция являются тростниковый сахар, шоколад и какао.



У человека при недостаточной внутрисекреторной функции околощитовидных желез развивается гипопаратиреоз с падением уровня кальция в крови. Это вызывает резкое повышение возбудимости центральной нервной системы, что сопровождается приступами судорог и может привести к смерти. При дефиците в организме кальция уменьшается его содержание в костях, что может привести к неблагоприятным последствиям. В биохимическом плане, как отмечалось выше, кальций является самым активным элементом из металлов. Он играет большую роль в таких процессах, как реакция мышц, свертывание крови, конгломерация клеток, передача нервных сигналов, ритм сердца. Соли кальция принимают участие как коферменты в регуляции многих важнейших функций организма.

Признаки дефицита кальция в организме человека:

- онемение в конечностях, ноющая боль в ногах и пояснице, боли в суставах, предплечьях и мышцах;
- судороги во время сна или физических упражнений, нервный тик или подергивание мышц, покалывание;
- искривление позвоночника, костей нижних конечностей, слабый рост костей, переломы;
- кариес, крошащиеся зубы, зубная боль, кровоточивость десен, артрит, ревматизм;
- бессонница или сонливость, гипертония, головокружение;
- общая слабость, недомогание, частые простуды, плохая память;
- камнеобразование в различных органах;
- дисфункция щитовидной железы;
- избыточный или пониженный вес тела;
- сухость кожи, ломкость волос, ногтей, деформация ногтей;
- мочекаменная болезнь и болезнь Кашина — Бека, нарушения иммунитета;
- снижение свертываемости крови, кровоточивость, обильные менструации;
- сильное сердцебиение (тахикардия), нарушение ритма сердечных сокращений;
- заболевания кровеносных сосудов, склонность к аллергическим реакциям;

- онкологические заболевания — опухоли и быстрое старение организма.

Важным для усвоения кальция является присутствие в рационе витамина D, который нейтрализует действие различных антикальцирующих веществ и является регулятором фосфорно-кальциевого обмена. Из пищевых продуктов самым легкоусвояемым является кальций молока и молочных продуктов (за исключением сливочного масла) в сочетании с овощами и фруктами. Для удовлетворения суточной потребности достаточно 0,5 л молока или 100 г сыра. Причем молоко не только является прекрасным источником кальция, но и способствует усвоению кальция, содержащегося в других продуктах. Высоким содержанием кальция отличаются: свежее и сквашенное молоко, творог, сыры, фасоль, соя, хрен, зелень петрушки, репчатый лук, толокно, урюк и курага, яблоки, сушеные персики, груши, сладкий миндаль, яичный желток.

### 17.3.2. Избыток кальция

Гиперфункция околощитовидных желез вызывает увеличение содержания кальция в крови (гиперкальциемия) и уменьшение неорганического фосфата, что сопровождается разрушением костной ткани (остеопороз), слабостью в мышцах и болями в конечностях.

Основные проявления избытка кальция:

- подавление возбудимости скелетных мышц и нервных волокон;
- уменьшение тонуса гладких мышц;
- повышение содержания кальция в плазме крови;
- повышение кислотности желудочного сока, гиперацидный гастрит, язвы желудка;
- кальциноз, отложение кальция в органах и тканях;
- брадикардия, стенокардия;
- подагра, обызвествление туберкулезных очагов и т. д.;
- увеличение содержания солей кальция в моче;
- нефрокальциноз, почечнокаменная болезнь;
- увеличение свертываемости крови;
- увеличение риска развития дисфункции щитовидной и околощитовидных желез, аутоиммунного тиреоидита;
- вытеснение из организма фосфора, магния, цинка, железа.

Токсическое действие кальция проявляется только при длительном приеме и обычно у лиц с нарушенным обменом этого биоэлемента, например при гиперпаратиреозе. Отравление может наступить при регулярном потреблении более 2,5 г кальция в сутки.

\*\*\*

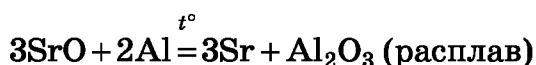
Препараты биометаллов Mg и Ca, в том числе комплексные, являются распространенными антацидными (противокислотными) средствами. Некоторые соли  $\text{Ca}^{2+}$  применяются в качестве лекарственных средств: хлорид  $\text{CaCl}_2$ , комплекс с глюконовой кислотой (глюконат), гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Также в медицине используется карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$ , который входит в состав препаратов с витамином D, используемых для укрепления костной ткани. Растворы хлорида кальция  $\text{CaCl}_2$  вводятся внутривенно для повышения свертываемости крови. В травматологии для изготовления повязок при переломах используют гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; в стоматологии для слепков полости рта используется так называемый жженный гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ .

## Глава 18

### СТРОНЦИЙ

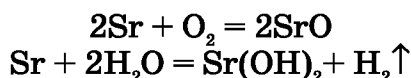
#### 18.1. ХИМИЯ СТРОНЦИЯ

В природе количества стронция ограничены. Важнейшими минералами стронция являются стронцианит  $\text{SrCO}_3$  и целестин  $\text{SrSO}_4$ . Стронций получают в основном алюмотермическим методом:

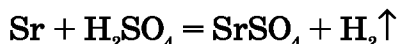


Реже используется электролиз расплава  $\text{SrCl}_2$ , а также разложение гидроксида или нитрида стронция.

Стронций — серебристо-белый блестящий металл, мягкий и пластичный. Он как типичный щелочноземельный металл легко взаимодействует с кислородом и водой:



Непосредственно соединяясь с другими неметаллами, стронций образует нитрид, фосфид, гидрид. Из кислот (кроме азотной) он вытесняет водород:



$\text{SrO}$  можно получить прокаливанием карбоната стронция. Для оксида стронция характерны все свойства основных оксидов — взаимодействие с кислотами, кислотными и амфотерными оксидами, в результате чего образуются соответствующие соли. Гидроксид стронция по химическим свойствам — сильное основание, которое взаимодействует с кислотами, кислотными оксидами и солями. Соли стронция обладают многими типичными свойствами солей сильных оснований.

Хлорид стронция  $\text{SrCl}_2$  используется в пиротехнических составах. Его применяют также в холодильной технике, медицине, косметике. Карбонат стронция  $\text{SrCO}_3$  применяется в производстве зубной пасты. Радиоактивный изотоп  $^{90}\text{Sr}$  — единственный долгоживущий изотоп щелочноземельных металлов, используется в качестве  $\beta$ -излучателя. Он применяется в установках лучевой терапии.

## 18.2. СТРОНЦИЙ В БИОЛОГИИ

Стронций — составная часть микроорганизмов и растений. Морские водоросли содержат 26–140 мг% стронция (в сухом веществе), наземные растения — около 2,6, бактерии — 0,27–30 мг% стронция. Накопление стронция различными организмами зависит не только от их вида, но и от соотношения в окружающей среде стронция, кальция и фосфора. Среднее содержание стронция в почвах составляет 0,035% (по массе). Концентрируют его алоэ древовидное, анис, бадан, листья брусники, горец змеинный, кора дуба, жостер слабительный, зайцегуб опьяняющий, заманиха высокая, кровохлебка лекарственная. В оптимальных концентрациях играет положительную роль в обмене веществ в растениях. Вместе с бором стронций способствует росту корня. В малых дозах повышает содержание крахмала в клубнях картофеля.

У животных стронций относится к примесным микроэлементам, поскольку в организме его содержится 0,0005–0,01%. Некоторые морские организмы аккумулируют стронций из морской воды, где его 0,013%. Известны радиолярии, скелет которых целиком состоит из сульфата стронция — целестина. В организме морских животных может содержаться 2–50 мг% стронция. Некоторые вещества, например полисахариды водорослей, препятствуют усвоению стронция. Наземные животные получают стронций с водой и пищей. В их организме его количество 0,0014% и выше. Стронций накапливается в костной ткани, в золе которой его содержится около 0,02% (в других тканях — около 0,0005%). Он играет важную роль в процессах образования костей (остеогенеза), где способен частично замещать кальций.

В организме взрослого человека массой 70 кг содержится 320 мг (0,00046%) стронция. Суточное поступление стронция в организм с продуктами питания составляет 0,8–3,0 мг. Источники его поступления в организм: воздух, продукты растительного происхождения (гречиха, картофель), продукты животного происхождения, в первую очередь морепродукты. Основное его количество (до 99%) накапливается в костях и зубах. Много стронция в лимфатических узлах, легких, яичниках, печени и почках. Он — аналог кальция, активно участвует в обмене веществ и вместе с кальцием откладывается в костной ткани.

Радиоактивный изотоп стронция  $^{90}\text{Sr}$ , попадающий в почву при испытаниях атомного оружия или авариях, вместе с растворимыми соединениями кальция поступает в растения. Больше других накапливают  $^{90}\text{Sr}$  бобовые растения, корне- и клубнеплоды, меньше — злаки, в том числе зерновые, и лен. В семенах и плодах содержится значительно меньше  $^{90}\text{Sr}$ , чем в других органах (например, в листьях и стеблях пшеницы  $^{90}\text{Sr}$  в 10 раз больше, чем в зерне).

### 18.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ

При избыточном поступлении стронция возникает так называемый стронциевый рахит, или урловская болезнь. Причина заболевания — вытеснение ионов кальция ионами стронция из костной ткани, в результате чего поражаются и деформируются суставы, происходит задержка роста и другие нарушения. Соли и другие соединения стронция относятся к малотоксичным веществам, однако при избытке стронция поражаются костная ткань, печень и мозг.

Особенно опасны радиоактивные изотопы стронция, в частности  $^{90}\text{Sr}$ . Этот радиоактивный изотоп вызывает лучевую болезнь, в результате чего поражается костная ткань и костный мозг, т. е. места, где он накапливается. Накопление стронция приводит к раку костей и тяжелейшему заболеванию — лейкемии (рак крови). Под действием облучения  $^{90}\text{Sr}$  нарушаются структура и функции клеток, что приводит к серьезным изменениям обмена веществ. Кроме этого, излучение действует на молекулы ДНК, что, как правило, пагубно влияет на наследственность. У мужчин  $^{90}\text{Sr}$  накапливается в большей степени, чем у женщин. В первые месяцы жизни ребенка отложение  $^{90}\text{Sr}$  на порядок выше, чем у взрослого человека, он поступает в организм с молоком и накапливается в быстро растущей костной ткани. Период полураспада  $^{90}\text{Sr}$  составляет 29 лет, а полный распад происходит через несколько сотен лет. Высокоэффективные способы быстрого выведения стронция из организма до сих пор не найдены.

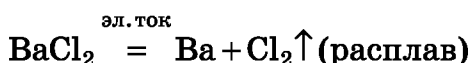
В медицине стронций применяется в качестве аппликатора при лечении некоторых кожных и глазных болезней, для лечения остеопорозов (болезненного разрыхления костей) и кариеса зубов.

## Глава 19

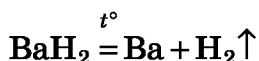
### БАРИЙ

#### 19.1. ХИМИЯ БАРИЯ

Этот элемент встречается в природе в виде сульфатов и карбонатов, образуя минералы барит  $\text{BaSO}_4$  и витерит  $\text{BaCO}_3$ . Барий получают главным образом электролитическим способом. Электролизу обычно подвергают расплавы солей, например:

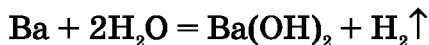


Барий можно получить восстановлением его оксида при высоких температурах (выше  $1000^\circ\text{C}$ ) с использованием более сильных восстановителей. Термическое разложение гидрида бария используют для получения металла в чистом виде:



Барий — серебристо-белый металл, очень мягкий и пластичный. Это наиболее активный среди щелочноземельных металлов. Он не уступает в активности щелочным металлам, поэтому легко вступает в реакции с простыми веществами: кислородом, галогенами, водородом, азотом и фосфором, образуя соответствующие бинарные соединения.

Барий бурно взаимодействует с водой:



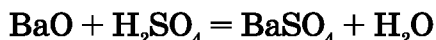
Насыщенный раствор  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  называется «баритовой водой».

При взаимодействии бария с разбавленной азотной кислотой, как правило, образуется нитрат аммония. Барий восстанавливает многие металлы из их оксидов. Сам оксид бария можно получить термическим разложением карбоната или нитрата бария, например:

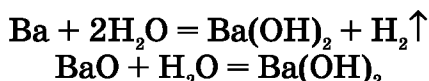


В промышленности оксид бария получают из карбоната бария при прокаливании его с углем. Это белый поро-

шок, плавящийся при высокой температуре. Он обладает ярко выраженными основными свойствами, энергично взаимодействуя с водой, кислотами, кислотными и амфотерными оксидами, например:

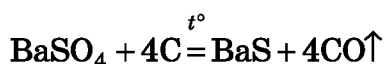


$\text{Ba}(\text{OH})_2$  образуется при взаимодействии бария или его оксида с водой:

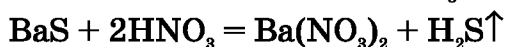


Для этого также можно использовать реакции взаимодействия с водой гидроксида, нитрида, фосфида и пероксида бария.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  — кристаллическое вещество, очень хорошо растворимое в воде. Это сильное основание. Как типичная щелочь он взаимодействует с кислотами, кислотными оксидами, солями.

Сульфат бария получают, например, при действии серной кислоты на оксид бария. В электродуговых печах сульфат бария восстанавливается коксом до сульфида:



Полученный сульфид бария превращают в  $\text{BaCl}_2$  действием  $\text{HCl}$ , а в нитрат — действием  $\text{HNO}_3$ :



Соединения бария применяются в электронике, нефтяной, стекольной, бумажной, текстильной и полиграфической промышленности, а также при производстве лаков и красок, керамики, резины, металлов и пр. Фторид бария применяется для обработки древесины и в производстве инсектицидов.

## 19.2. БАРИЙ В БИОЛОГИИ

Барий является примесным микроэлементом. Общее его содержание в организме составляет 0,00001%. В основном он содержится в сетчатке глаза. Биологическая роль бария не выяснена.

Если сульфаты и фосфаты бария практически безопасны (первые используются при промывании желудка), то сульфиды, карбонаты, нитраты и хлориды токсичны.



Поэтому те, кто сталкивается с этими соединениями в производстве или сельском хозяйстве, могут получить отравления.

### 19.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ

Для организма ионы бария являются токсичными. Отравление барием сопровождается жжением во рту, пищеводе, выделением слюны и рвотой, коликами в кишечнике и поносом. Также наблюдаются расстройства мозговой деятельности, в частности, нарушения координации, шумы в ушах и головокружение, а в плане сердечно-сосудистой системы — экстрасистолия как распространенная форма аритмии, брадикардия, слабый пульс. Кроме того отмечаются потоотделение и бледность кожи.

Анализ бария в организме не столь прост. В частности, у тех, кто хронически его накапливает, можно провести спектральный анализ волос на содержание бария. То же для воды, содержащей его катионы. Важно отметить, что количественное определение бария служит тестом на лейкоз, так как при этом заболевании содержание бария в эритроцитах и плазме крови увеличивается.

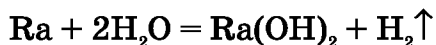
## Глава 20

### РАДИЙ

Радий является важнейшим представителем радиоактивного ряда урана. В настоящее время известны 14 его изотопов с массовыми числами 213, 218, 230 и др. Наиболее долгоживущий —  $^{226}\text{Ra}$ .

Радий по химическим свойствам является ближайшим аналогом бария. Впервые он был получен электролизом расплава  $\text{RaCl}_2$ . Он образуется также при термическом разложении азида  $\text{Ra}(\text{N}_3)_2$  в вакууме. Это серебристо-белый металл. Он принадлежит к наиболее активным металлам. В своих соединениях проявляет степень окисления +2.

При взаимодействии с водой радий образует гидроксид радия:



С галогенами радий образует соли белого цвета. При хранении они желтеют под действием собственного радиоактивного излучения. Наиболее распространенными солями радия являются  $\text{RaSO}_4$  и  $\text{RaCO}_3$ , растворимость которых в воде столь же мала, как и соответствующих соединений бария.

Радий в смеси с бериллием используют для изготовления источников нейтронов. Его применяют в медицине,  $\gamma$ -дефектоскопии, а также для изготовления светящихся красок.

## Глава 21

### ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ IIB

#### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Цинк (Zn), кадмий (Cd) и ртуть (Hg) образуют подгруппу IIB Периодической системы. Это полные электронные аналоги, поскольку каждый в своем периоде является последним  $d$ -элементом. Электронная конфигурация валентных уровней их атомов:  $(n-1)d^{10}ns^2$ . Полностью заполненный предпоследний электронный уровень атомов цинка, кадмия и ртути является стабильным и электронов не отдает, поэтому в химических связях участвуют только  $s$ -электроны внешнего уровня. Эти электроны и определяют постоянную валентность, равную двум, а также характерную степень окисления +2. У ртути формально возможна и степень окисления +1 (при образовании катиона  $Hg_2^{2+}$ ).

У подгруппы IIB радиусы атомов меньше, а энергия ионизации выше, чем у металлов подгруппы IIA, поэтому восстановительная активность выражена у них гораздо слабее и убывает при переходе от цинка к ртути (табл. 17). Цинк и кадмий в электрохимическом ряду напряжений расположены до водорода, а ртуть — после. Цинк, кадмий и ртуть, как  $d$ -элементы, образуют большое число комплексных соединений, в том числе в биологии. Для цинка наиболее характерно координационное число 4, для кадмия — 4 и 6. У ртути (II) известны координационные числа 2, 4 и 6.

Таблица 17

#### Некоторые характеристики металлов подгруппы IIB

Характеристика	Zn	Cd	Hg
Валентные электроны	$3d^{10}4s^2$	$4d^{10}5s^2$	$5d^{10}6s^2$
Степени окисления в соединениях	+2	+2	+2; +1
Относительная атомная масса	65,37	112,40	200,59
Радиус атома, нм	0,139	0,156	0,160
Энергия ионизации, кДж/моль	904	866	1008
Относительная электроотрицательность	1,66	1,46	1,44

Продолжение табл. 17

Характеристика	Zn	Cd	Hg
Стандартный электродный потенциал $E^{\circ}_{\text{Э}^{2+}/\text{Э}}$ , В	–0,76	–0,40	+0,85
Плотность, г/см <sup>3</sup>	7,13	8,64	13,59
Температура плавления, °С	419,5	321	–38,9
Температура кипения, °С	906	767	357

Цинк, кадмий и ртуть — микроэлементы, причем первый относится к основным биогенным элементам, а последние к примесным.

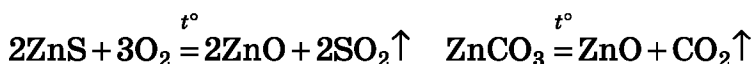
## Глава 22

### ЦИНК

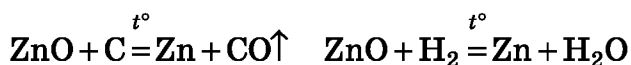
#### 22.1. ХИМИЯ ЦИНКА

Содержание цинка в земной коре составляет  $1,5 \cdot 10^{-3}\%$  масс. Его главными природными соединениями являются сфалерит (цинковая обманка)  $\text{ZnS}$  и галмей  $\text{ZnCO}_3$ . Цинк входит также в состав полиметаллических руд.

Металлический цинк получают химическим восстановлением или электролизом растворов. При этом руду сначала обжигают, переводя ее в оксид цинка:

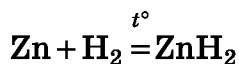


Из оксида цинк восстанавливают коксом или водородом:

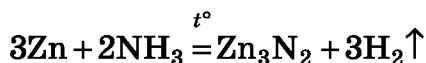


Для получения чистого цинка раствор  $\text{ZnSO}_4$  подвергают электролизу.

Цинк — металл синевато-белого цвета. На влажном воздухе его поверхность покрывается защитной пленкой основной соли  $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$  и тускнеет. Это активный металл. При нагревании он весьма энергично взаимодействует с активными неметаллами и даже с водородом, например:



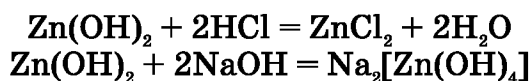
При повышенной температуре цинк взаимодействует также с аммиаком и сероводородом, вытесняя водород:



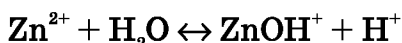
Цинк не реагирует с водой, чему мешает защитная пленка его гидроксида. Цинк является амфотерным металлом, хорошо растворяется в кислотах и щелочах. Цинк растворяется в водном растворе аммиака, так как образует растворимое комплексное соединение:



Оксид цинка  $\text{ZnO}$  — порошок белого цвета, тугоплавкий. Его получение описано выше. Он плохо растворяется в воде и является амфотерным оксидом (см. реакции гидроксида цинка). Гидроксид цинка  $\text{Zn(OH)}_2$  — белое вещество, малорастворимое в воде, получается из растворов солей цинка осаждением в слабощелочной среде. Он является амфотерным гидроксидом, поэтому легко растворяется в кислотах и щелочах, например:



Реакции получения солей цинка типичны. Соли цинка с сильными кислотами (хлориды, бромиды, иодиды, сульфаты, нитраты и некоторые другие) хорошо растворимы в воде. При этом они подвергаются гидролизу по катиону, образуя кислую среду:



Катионы цинка существуют в водных растворах в виде устойчивых аквакомплексов  $[\text{Zn(H}_2\text{O)}_4]^{2+}$  и  $[\text{Zn(H}_2\text{O)}_6]^{2+}$ . Наиболее прочным является комплекс с цианид-анионом.

Оксид цинка  $\text{ZnO}$  используется как катализатор во многих химических процессах. Он входит в состав цинковых белил, парфюмерных, косметических и медицинских средств, является основой мазей для лечения ожогов и язв. Хлорид цинка  $\text{ZnCl}_2$  используется в медицине в качестве антисептика. Сульфат цинка (цинковый купорос)  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  применяют в медицине как прижигающее, вяжущее, дезинфицирующее средство. Сульфид цинка  $\text{ZnS}$  используют в качестве люминофора в электронно-лучевых трубках, так как он светится под действием ультрафиолетовых и радиоактивных лучей.

## 22.2. ЦИНК В БИОЛОГИИ

Цинк — важный микроэлемент. Его содержание в растениях составляет в среднем 0,003% масс. Он активизирует более 30 (по некоторым данным более 300) ферментативных систем в клетке. Богаты цинком грибы (особенно ядовитые), лишайники, хвойные растения. В растениях цинк участвует в процессе дыхания, белковом и нуклеиновом обменах, регулирует рост. В частности он влияет на обра-

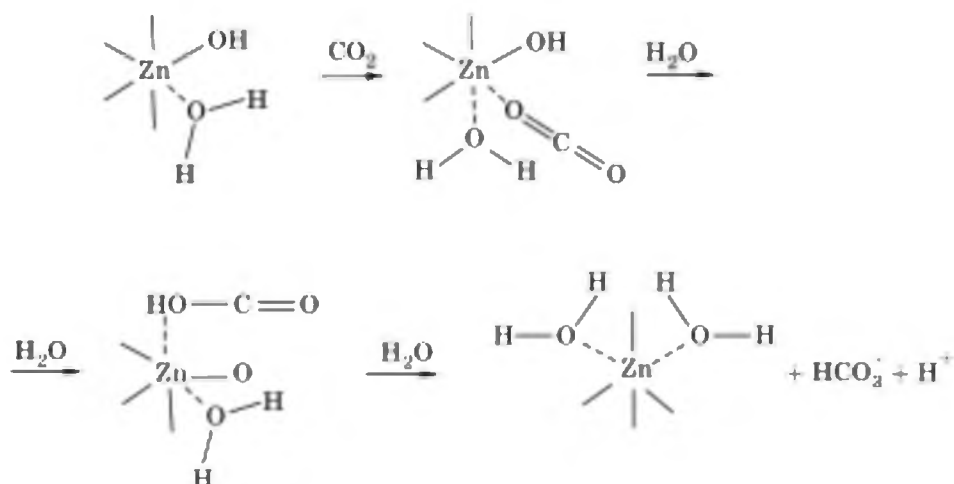
зование аминокислоты триптофана и повышает содержание стимуляторов-гиббереллинов. Цинк необходим для развития яйцеклетки и зародыша. Он повышает засухо-, жаро- и холодостойкость растений. Его недостаток ведет к нарушению деления клеток, торможению роста. У растений образуются узкие, закрученные листья. Избыток цинка для них также вреден, так как может вызвать деформацию органов, хлороз листьев. Индикаторами повышенного содержания цинка в почве являются фиалка трехцветная, хвощ полевой, анютины глазки.

Содержание цинка в животном организме составляет 0,0025–0,01% масс. Некоторые беспозвоночные морские животные, например устрицы, содержат его до 0,4%. Довольно много цинка в яде змей. При весе человека 70 кг в его организме содержится от 1,8 до 3 г цинка. Из них 65% находится в мышцах, 20% — в костях. Остальное количество приходится на плазму крови, печень, эритроциты. Наибольшая концентрация цинка в предстательной железе. Потребность человека в цинке полностью удовлетворяется пищевыми продуктами растительного (овощи, кукуруза, орехи, хлебопродукты, грибы) и животного (печень, мясо, молоко, яйца, устрицы, моллюски, сельдь) происхождения. Выводится цинк из организма с мочой, калом, потом.

Цинк участвует в процессах дыхания, нуклеиновом обмене, повышает деятельность половых желез, влияет на формирование скелета плода. Он необходим для нормальной секреции инсулина — гормона поджелудочной железы (регулирует уровень сахара в крови), поскольку входит в его состав, а также гормона вилочковой железы (тимуса). Цинк играет существенную роль в синтезе молекул иРНК, в стабилизации структур рибосом и биополимеров (РНК, ДНК, некоторые белки). В ДНК цинксодержащие фрагменты образуют особые по форме «цинковые пальцы» за счет того, что фрагменты ДНК образуют повторяющиеся домены, которые «складываются» около ионов цинка.

Ион цинка входит в состав более 300 металлоферментов: гидролиза эфиров, белков, фосфолипидов; дегидрогеназ; фосфатаз (связанных с дыханием и другими физиоло-

гическими процессами); протеаз и пептидаз (участвующих в белковом обмене), ферментов нуклеинового обмена (РНК- и ДНК-полимераз). В них ионы  $\text{Zn}^{2+}$  образуют комплексы с лигандами, содержащими электронодонорные атомы О и N. Одним из наиболее изученных является комплекс цинка в составе фермента карбоангидразы (распространен в растениях, животных и бактериях), которая обеспечивает гидратацию  $\text{CO}_2$ , образующегося в тканях, в соответствии со следующей реакцией:



Протекание этой реакции необходимо для нормального дыхания, например дегидратации  $\text{HCO}_3^-$  в легких, а также для переноса и накопления  $\text{H}^+$  или  $\text{HCO}_3^-$  в органах секрции. Она регулирует одну из важнейших буферных систем организма — карбонатную.

Цинк — обязательная часть ферментов крови. Он необходим для поддержания кожи в нормальном состоянии, роста волос и ногтей, а также для заживления ран, поскольку участвует в синтезе белков. Важную роль цинк играет в переработке организмом алкоголя. Недостаток цинка может повышать предрасположенность к алкоголизму (особенно у детей и подростков). Для лучшего усвоения цинка необходимы витамины А и В<sub>6</sub>.

Катионы  $\text{Zn}^{2+}$  ингибируют фермент поли(АДФ-рибозо)полимеразу. При концентрации  $\text{Zn}^{2+}$   $1,25 \cdot 10^{-4}$  моль/л его активность полностью подавляется за счет связывания сульфгидрильных групп полимера с ионами цинка. Эффект ингибирования обратим.



### 22.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ

При недостатке цинка уменьшается содержание РНК, снижается синтез белка в мозге и замедляется его развитие. Дефицит цинка ведет к карликовости, задержке полового развития.

Избыток цинка оказывает отрицательное действие на функции сердца и крови. Не случайно содержание цинка в пищевых продуктах регламентируется ПДК: в продуктах детского и диетического питания — 5,0 мг/кг; в растительном масле — 10,0 мг/кг; в соевом белке — 60,0 мг/кг. В клетках и отдельных органах при их злокачественном перерождении растет содержание ионов некоторых металлов, в частности цинка, причем его концентрация увеличивается в несколько раз. Причины пока неизвестны, но предполагают, что это может послужить для ранней диагностики рака.

Препараты, содержащие Zn, предназначены для правильного функционирования Zn-зависящих ферментов, что важно, например, при лечении сахарного диабета. Из препаратов, применяемых для лечения кожных, в частности грибковых, заболеваний отметим цинковую мазь.

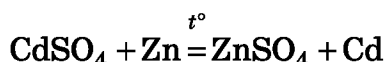
## Глава 23

### КАДМИЙ

#### 23.1. ХИМИЯ КАДМИЯ

Кадмий является довольно редким элементом (содержание его в земной коре составляет  $7,6 \cdot 10^{-6}\%$  масс.) и самостоятельных руд не образует. Часто он входит в состав цинковых руд в виде минерала гринокита  $\text{CdS}$ , а также в состав полиметаллических руд.

Из отходов цинкового производства металлический кадмий получают в соответствии со следующей реакцией:



Кадмий — серебристо-белый металл. Во влажном воздухе покрывается оксидной пленкой, в воде не растворяется, так как покрывается труднорастворимым слоем гидроксида кадмия. Кадмий реагирует при нагревании с галогенами, кислородом, серой, фосфором. В щелочах практически не растворяется, а в кислотах — менее энергично, чем цинк (см. реакции цинка).

Оксид кадмия  $\text{CdO}$  — порошок коричневого цвета, растворяется в кислотах (реакции аналогичны реакциям оксида цинка). Оксиду  $\text{CdO}$  соответствует гидроксид  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , нерастворимый в воде. Кислотные свойства он проявляет в меньшей степени, чем гидроксид цинка и разлагается при температуре выше  $300^\circ\text{C}$  с образованием оксида кадмия.

При растворении соединений  $\text{Cd}(\text{II})$  в воде, а также при взаимодействии  $\text{CdO}$  и  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  с кислотами образуются устойчивые аквакомплексы, например  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  и  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Из других катионных комплексов наиболее устойчивы комплексы с аммиаком, например  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  и  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , легко образующиеся при действии аммиака на растворы солей или гидроксида кадмия. Из анионных комплексов наиболее прочными являются  $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ ,  $[\text{CdI}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ .

Из солей кадмия в воде растворяются галогениды, сульфаты, нитраты и некоторые другие. Многие из них растворяются также в органических растворителях.

## 23.2. КАДМИЙ В БИОЛОГИИ

Кадмий относится к тяжелым металлам, которые входят в группу особо опасных веществ. Он очень токсичен, легко всасывается растениями из почвы через корневую систему, а также поступает из атмосферы. Локализуется кадмий в основном в корнях и в меньшей степени — в стеблях, черешках и главных жилках листьев. При повышенном содержании кадмия у растений наблюдаются хлороз листьев, задержка роста и повреждения корневой системы. Токсичность кадмия объясняется его близостью по свойствам к Zn, замещением его во многих биохимических процессах, что приводит к нарушению активности ферментов, участвующих в белковом, нуклеиновом и других обменах. Катионы кадмия ( $10^{-4}$  мкг/мл) ингибируют пероксидазу хрена. Кадмий тормозит фотосинтез, нарушает транспирацию и фиксацию  $\text{CO}_2$ , ингибирует биологическое восстановление  $\text{NO}_2$  до  $\text{NO}$ , увеличивает проницаемость клеточных мембран, затрудняет поступление и метаболизм в растениях Zn, Cu, Mn, Ni, Se, Ca, Mg, P. Избирательной способностью к накоплению кадмия обладают грибы, и, что особенно опасно, съедобные, особенно подберезовик и зонтик.

Кадмий обнаружен у всех позвоночных животных. Его содержание у некоторых животных (губок, кишечнорастворимых, червей, иглокожих, мидий и моллюсков) составляет 0,00004–0,003% (на сухое вещество). Водные растения и животные извлекают его из донных отложений и концентрируют в тканях своего тела. Пищевые цепочки поступления кадмия формируются в районах загрязнения кадмием почвы и водоемов.

В организме взрослого человека содержится 50 мг ( $7 \cdot 10^{-5}\%$ ) кадмия. Из них 30% локализуется в почках, остальное — в печени, двенадцатиперстной кишке, легких, поджелудочной железе. В организм человека кадмий проникает двумя путями: на производстве и с пищей. Его содержат продукты растительного происхождения: зерновые злаки и листовые овощи, а также продукты животного происхождения: печень, почки. В тонком кишечнике, где происходит всасывание поступившего с пищей кадмия, его адсорбируется около 5%, на что влияет присутст-

вие в пище кальция, цинка и меди. Выделяется кадмий с калом и мочой в количестве около 50 мг в день. С возрастом содержание кадмия в организме человека увеличивается.

Влияние кадмия на организм животного изучено недостаточно. Он влияет на углеводный обмен веществ, синтез в печени гиппуровой кислоты, активность некоторых ферментов. Кадмий входит в состав особого белка, связывающего и транспортирующего тяжелые металлы в организме человека, и участвует в их детоксикации. Подобно другим тяжелым металлам, кадмий легко реагирует с полипептидами и другими биомолекулами. Он может замещать цинк, например в активных центрах цинксодержащих ферментов. Кадмий влияет на углеводный обмен, вызывая гипергликемию, угнетая синтез гликогена в печени, снижает активность пищеварительных ферментов (трипсина и пепсина).

### 23.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ

Все растворимые в воде соединения кадмия ядовиты. Токсичность кадмия связана, в том числе, с его сродством к нуклеиновым кислотам: в результате присоединения к ДНК нарушается ее функционирование. Хроническая интоксикация кадмием может нарушить минерализацию костей. Кадмий способен замещать кальций, изменяя структуру костей и снижая их прочность. Соединения кадмия могут вызывать нарушение белкового обмена, что проявляется в выделении белков плазмы через почки (протеинурия). Токсичное действие соединений кадмия на организм вызывается еще и тем, что ион  $\text{Cd}^{2+}$  вступает во взаимодействие с тиольными группами  $\text{SH-}$  белков и аминокислот. Блокирование этих групп приводит к подавлению активности ферментов и свертыванию белков.

Отравление кадмием происходит при употреблении воды, зерновых, овощей, растущих на землях, расположенных вблизи нефтеперегонных заводов и металлургических предприятий. При этом отмечают невыносимую боль в мышцах, произвольные переломы костей, деформация скелета, нарушения функций легких, почек и других органов. Загрязнение кадмием почв для посевов

риса приводит к увеличению содержания элемента в пище в десятки раз, в результате чего развивается специфическое заболевание итай-итай. Излишек кадмия может вызывать злокачественные опухоли. Даже канцерогенное действие никотина, находящегося в табачном дыме, связывают с присутствием кадмия.

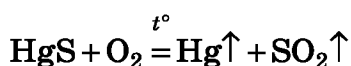
Усвоение кадмия можно уменьшить, назначая одновременно селен. Однако употребление продуктов, богатых селеном, как правило, снижает содержание серы, и кадмий снова становится опасным. Чрезмерная доза этого микроэлемента может повлиять на обмен веществ. Например, избыток кадмия выше средней нормы (50 мкг) может нарушить солевой обмен железа, кальция, цинка, магния и меди.

## Глава 24

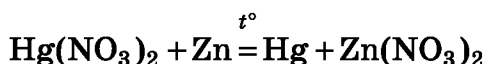
### РТУТЬ

#### 24.1. ХИМИЯ РТУТИ

Содержание ртути в земной коре составляет  $7,0 \cdot 10^{-7}\%$  масс. Она встречается в самородном виде, но главным ее природным соединением является киноварь  $\text{HgS}$ . Металлическую ртуть получают путем обжига руды. При этом она выделяется в виде паров, которые конденсируются в охлаждаемом приемнике:



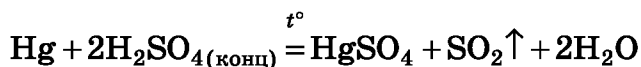
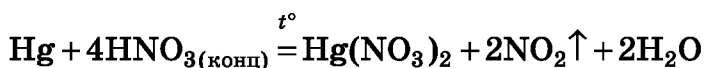
Ртуть легко восстанавливается из солей более активными металлами, например:



Это серебристо-белый металл, находящийся при комнатной температуре в жидком состоянии. Ртуть растворяет многие металлы (олово, свинец, медь, кадмий, цинк, серебро, золото), образуя растворы — амальгамы.

На воздухе ртуть при обычных температурах не окисляется, но при нагревании взаимодействует с кислородом воздуха, образуя оксид ртути (II)  $\text{HgO}$  красного цвета. С хлором, бромом, йодом она реагирует при обычных условиях с образованием галогенидов  $\text{HgHal}_2$ . Ртуть легко взаимодействует с порошкообразной серой, образуя сульфид ртути (II)  $\text{HgS}$ . Эту реакцию используют для связывания разлитой ртути. С бором, углеродом, кремнием, фосфором и азотом ртуть не взаимодействует.

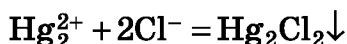
Из металлов подгруппы цинка ртуть наименее активна. Она не растворяется в щелочах, в соляной и разбавленной серной кислотах. Ртуть растворяется только в кислотах, являющихся сильными окислителями, например:



При действии разбавленной азотной кислоты на избыток ртути образуется нитрат ртути (I):

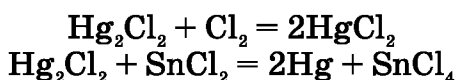


Все соединения ртути (I) содержат группу атомов —  $\text{—Hg—Hg—}$ , т. е. в этих соединениях ртуть лишь формально одновалентна. Хлорид ртути (I), или каломель,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  — белый, малорастворимый в воде порошок. Ее получают действием соляной кислоты (или хлоридов) на растворимые соли ртути (I):



Каломель в воде растворяется незначительно и поэтому не столь токсична.

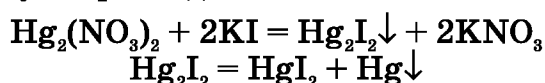
Соединения  $\text{Hg}_2^{2+}$  в зависимости от второго участника реакции проявляют восстановительные или окислительные свойства, например:



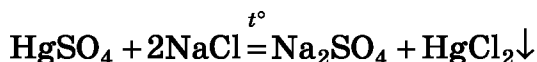
Они весьма склонны к диспропорционированию с выделением свободной ртути и образованием соответствующих соединений ртути (II):



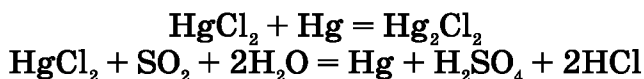
Так, при действии избытка KI на раствор нитрата ртути (I) сначала выпадает желтый осадок иодида ртути (I), который сразу же распадается:



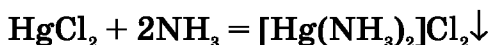
Оксид ртути (II)  $\text{HgO}$  легко растворяется в кислотах (см. оксид цинка). Из солей ртути (II) в воде растворимы нитрат, сульфат, ацетат, перхлорат, цианид. Хлорид ртути (II)  $\text{HgCl}_2$  (сулема, ядовита!) получают непосредственным взаимодействием ртути с хлором или нагревая смесь сульфата ртути (II) с хлоридом натрия:



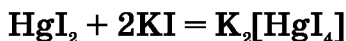
Производные ртути (II) проявляют окислительные свойства, например:



Комплексы Hg (II) очень устойчивы и легко образуются в растворах. В воде ионы ртути (II) существуют в виде устойчивых аквакомплексов  $[\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  и  $[\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Ее аммиакаты образуются в концентрированном растворе  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , например:



Нерастворимый в воде иодид ртути  $\text{HgI}_2$  легко растворяется в избытке иодидов, например:



Таким же образом можно объяснить способность  $\text{HgS}$  растворяться в растворах сульфидов. В ряду  $\text{F}^- - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^-$  устойчивость галогенидных комплексов ртути (II) возрастает, но наиболее прочным является ее цианидный комплекс  $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ .

Металлическая ртуть применяется в производстве различных контрольно-измерительных приборов (термометры, манометры, барометры и пр.). Ее соли издавна применяют в качестве антисептических средств, например  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{HgCl}_2$ .

## 24.2. РТУТЬ В БИОЛОГИИ

В организме взрослого человека содержится 13 мг ( $2 \cdot 10^{-5}\%$ ) ртути. Около 70% сосредоточено в жировой и мышечной тканях. Роль ее пока не очень понятна. Неорганические соединения ртути легко всасываются через кожу и в желудочно-кишечном тракте. В больших дозах они повреждают кишечную стенку, что еще больше усиливает их проникновение. После всасывания эти соединения распадаются с образованием металлической и двухвалентной ртути. Небольшое ее количество проникает через гематоэнцефалический барьер. Выводится ртуть с мочой и калом (полувыведение около 40 сут) или накапливается в почках в виде солей двухвалентной ртути.

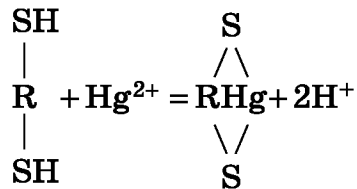
Ртуть, ее водорастворимые неорганические и особенно органические соединения в большинстве очень ядовиты. Попадание ртути в организм в малых дозах, которые, например, обнаруживаются в рыбе, в расчет обычно не принимается, так как в низких концентрациях ртуть не аккумуляруется. Она выделяется через почки, толстую



кишку, желчь, пот и слюну. Поступление ртути в любом виде приводит к образованию в почках связывающего металл белка металлотионеина, уменьшающего ее токсическое действие. Однако ежедневное поступление этих доз может иметь серьезные последствия. Производные ртути способны инактивировать ферменты. Ртуть может соединяться с фосфатными группами липидов и, таким образом, повреждать клеточные мембраны.

Важно, что соединения ртути более токсичны, чем сама ртуть. Их токсичность связана, в том числе, с агглютинацией (склеиванием, слипанием) эритроцитов. Например, сулема  $\text{HgCl}_2$ , которая, в отличие от каломели, чрезвычайно ядовита, вызывает изменение размеров, уменьшение осмотической устойчивости и снижение деформируемости эритроцитов, которые необходимы для их продвижения по капиллярам.

Ингибирование ферментов, в частности цитохромоксидазы, принимающей участие в клеточном дыхании, соединениями ртути, в первую очередь сулемой, связано с тем, что ее ионы образуют прочные связи с серой сульфгидрильных SH-групп белков:



Это нарушает их строение и свойства, приводит к подавлению ферментативной активности и свертыванию белков. Морфологические изменения при отравлении ртутью наблюдаются там, где наиболее высокая концентрация металла, т. е. в полости рта, желудке, почках и толстой кишке. Кроме того, может страдать и нервная система.

В рыбе (особенно тунце и меч-рыбе) иногда встречается в больших концентрациях как промышленный отход метилртуть. Употребление рыбы, зараженной ртутью, привело в 1955 г. к массовым отравлениям в японском городе Минамата. Органические соединения ртути, особенно метилртуть, летучи и легко проникают через легкие (через кожу — плохо). При попадании в желудочно-кишечный тракт легко всасываются. Эти соединения жирорастворимы и поэтому легко проходят через плацентарный и гематоэн-

цефалический барьер, проникают в молоко, накапливаются в почках и центральной нервной системе. Метилртуть ацетируется в печени, экскретируется с желчью, затем всасывается обратно и, наконец, выводится с мочой. Кроме того, она может конъюгироваться с цистеином и глутатионом. Органические соединения ртути лишь на 1% выделяются с мочой в неизмененном виде. Их время полувыведения — около 70 сут.

Сулема обладает фунгицидным и бактерицидным действием. Ее разбавленные водные растворы (1 г/л) применяют в сельском хозяйстве для протравливания семян овощных и бахчевых культур перед посевом. В качестве протравы семян используют также ртутьорганические соединения.

### 24.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ

Источники ультрафиолетового света — ртутно-кварцевые лампы медицинского назначения содержат пары ртути. При облучении светом этих ламп больничных помещений уничтожаются микроорганизмы, содержащиеся в воздухе. С помощью ультрафиолетовых лучей также лечат различные кожные заболевания.

Затвердевающие ртутные растворы — амальгамы олова и серебра используют для пломбирования зубов. Кроме того, в медицине и ветеринарии в качестве антисептика используют амидохлорид ртути  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$ , а для лечения кожных и венерических заболеваний применяют мази, содержащие оксид ртути  $\text{HgO}$  и сульфид ртути  $\text{HgS}$ . В прошлом использовали сулему  $\text{HgCl}_2$  как антисептик при контакте с больными проказой. Органических препаратов ртути обычно избегают из-за их высокой токсичности.

#### **Острая интоксикация ртутью**

Возникает при массивном поступлении ртути или ее соединений в организм. Пути поступления: желудочно-кишечный тракт, дыхательные пути, кожа. Морфологически интоксикация может быть выражена в виде массивных некрозов в желудке, толстой кишке, а также острого тубулярного некроза почек. В головном мозге никаких характерных повреждений не отмечается, но резко выражен отек.

### Хроническая интоксикация ртутью

Сопровождается более характерными изменениями. В ротовой полости из-за выделения ртути усиленно функционирующими слюнными железами возникает обильное слюноотделение. Ртуть скапливается по краям десен и вызывает гингивит и окраску десен, похожую на «свинцовую каемку». Могут расшатываться зубы. Часто возникает хронический гастрит, который сопровождается изъязвлениями слизистой. Поражение почек характеризуется диффузным утолщением базальной мембраны клубочкового аппарата, протеинурией, а иногда развитием нефротического синдрома. В эпителии извитых канальцев развивается гиалиново-капельная дистрофия. В коре головного мозга, ее затылочных долях и области задних рогов боковых желудочков выявляются диссеминированные очаги атрофии.

Напомним об используемых сегодня органических препаратах ртути. В США известен и достаточно широко применяется в плановых детских прививках препарат Тимеросал. Но, как установлено, он уменьшает потенциал митохондриальных мембран; вызывает выброс цитохрома C и фактора, индуцирующего апоптоз (AIF), из митохондрий; повышает внутриклеточную концентрацию активного кислорода и понижает — глутатиона (антиоксиданта, защищающего клетки от апоптоза, индуцированного окислительным стрессом). Кроме того, исследователи из Колумбийского университета сообщили, что ртутный консервант, используемый в некоторых вакцинах, в том числе в Тимеросале, может вызывать у новорожденных мышат поведенческие аномалии, характерные для аутизма (у особей с генетически обусловленной восприимчивостью).

Завершая эту главу, следует уточнить, что металлическая ртуть, находящаяся, например, в термометрах, сама по себе редко бывает опасной. Лишь ее испарение и вдыхание паров может привести к развитию фиброза легких. Более того, жидкий металл раньше использовался для лечения запоров, так как его плотность и законы тяжести способствовали мощному терапевтическому эффекту. При этом признаков ртутной интоксикации не наблюдалось.

### ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ IIIA

#### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Третья группа Периодической системы содержит *p*- и *d*-элементы: неметалл бор; амфотерные металлы: алюминий, галлий, индий, типичный металл таллий; переходные элементы: скандий, иттрий, лантан, актиний. Сюда надо поместить семейства *f*-элементов-металлов: лантаноиды и актиноиды. Если первые легкие элементы обладают заметным содержанием и биоактивностью (бор, алюминий), то все последующие относятся к редким и рассеянным и в природе, и в организме, где многие считаются примесными.

Семейства в большинстве своем содержат искусственно полученные элементы, в природе не встречающиеся. Поэтому основное внимание в работе будет уделено биогенным элементам, часть которых содержится в организмах в крайне низких концентрациях, но они также необходимы для нормальной жизнедеятельности. Многие микроэлементы входят в состав ряда ферментов, витаминов, дыхательных пигментов. Некоторые влияют на рост, скорость развития, размножение организмов и т. д. К ним относятся преимущественно ионы тяжелых металлов, входящие в состав гормонов и других жизненно важных соединений. В организме эти элементы содержатся в очень небольших количествах (от 0,001 до 0,000001%).

Бор (B), алюминий (Al), галлий (Ga), индий (In) и таллий (Tl) составляют главную подгруппу III группы. Наружные валентные уровни этих элементов содержат по 3 электрона (см. табл. 18), поэтому соединения, в которых элементы проявляют степень окисления +3, являются наиболее устойчивыми. Все эти элементы, кроме бора, являются металлами. От бора к таллию увеличивается способность отдавать электроны, т. е. нарастает восстановительная активность. Оксид бора кислотный, оксиды алюминия, галлия, индия амфотерны, а оксиды таллия  $Tl_2O$  и  $Tl_2O_3$  характеризуются только основными свойствами.

Таблица 18

## Некоторые характеристики элементов подгруппы IIIA

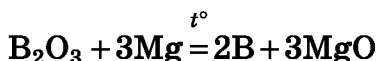
Характеристика	B	Al	Ga	In	Tl
Валентные электроны	$2s^2 2p^1$	$3s^2 3p^1$	$4s^2 4p^1$	$5s^2 5p^1$	$6s^2 6p^1$
Степени окисления	+3, -3	+3	+1, +2, +3	+1, +2, +3	+1, +3
Относительная атомная масса	10,81	26,98	69,72	114,82	204,38
Радиус атома, нм	0,098	0,143	0,139	0,166	0,171
Энергия ионизации, кДж/моль	800,6	577,4	578,8	558,3	589,3
Энергия сродства к электрону, кДж/моль	26,7	44,0	37,6	30,0	30,9
Степени окисления	+3, -3	+3	+1, +2, +3	+1, +2, +3	+1, +3
Относительная атомная масса	10,81	26,98	69,72	114,82	204,38
Радиус атома, нм	0,098	0,143	0,139	0,166	0,171
Энергия ионизации, кДж/моль	800,6	577,4	578,8	558,3	589,3

## Глава 26

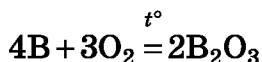
### БОР

#### 26.1. ХИМИЯ БОРА

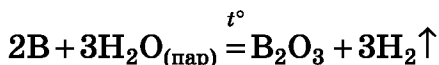
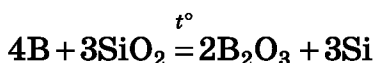
Бор — неметалл, редко встречающийся в природе. Соединения бора можно обнаружить в буровых водах нефтяных месторождений. Борная кислота  $\text{H}_3\text{BO}_3$  встречается в водах горячих источников. Известны также его минералы:  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (бура),  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (кернит) и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (сассолин). В промышленности бор получают восстановлением оксида или солей бора активными металлами: натрием, магнием, алюминием при нагревании, например:



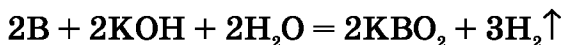
Бор существует в аморфном и кристаллическом виде (близок по твердости к алмазу). Он проявляет двойственность, являясь и окислителем, и восстановителем. При обычных условиях кристаллический бор инертен, а аморфный проявляет восстановительные свойства, например окисляется кислородом воздуха. При  $700^\circ\text{C}$  он горит на воздухе:



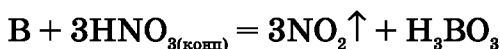
Бор также окисляется фтором и другими галогенами при нагревании. Как восстановитель он при высокой температуре взаимодействует с некоторыми оксидами и водяным паром, например:



Бор реагирует со щелочами с выделением водорода:



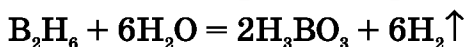
По отношению к кислотам устойчив. Реагирует только с кислотами-окислителями:



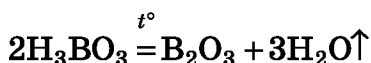
Как окислитель бор взаимодействует с металлами при сплавлении, образуя бориды, в которых находится в степени окисления  $-3$ . Они имеют различный состав:  $\text{Na}_3\text{B}$ ,  $\text{Mg}_3\text{B}_2$ ,  $\text{AlB}_2$ ,  $\text{AlB}_{12}$  и в большинстве обладают твердостью, термостойкостью и химической инертностью.

Непосредственно с водородом бор не взаимодействует. Его гидриды (бораны) получают косвенным путем. Это бесцветные, ядовитые вещества. Низкомолекулярные гидриды — газы, высокомолекулярные — жидкости или твердые вещества.

Все бораны — восстановители, в частности с водой они реагируют с выделением водорода, например:



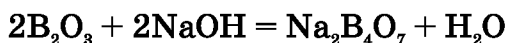
Бор образует только один оксид  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Он получается сжиганием бора (см. выше), либо прокаливанием борной кислоты:



Как типичный кислотный оксид он взаимодействует с водой, образуя ортоборную кислоту:



а со щелочами — ее соли — бораты:

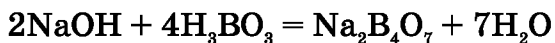


$\text{H}_3\text{BO}_3$  — ортоборная, или просто борная, кислота. Ее можно получить действием серной кислоты на тетраборат натрия:



Это бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в горячей воде. При нагревании  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , отщепляя воду, последовательно превращается в метаборную ( $\text{HBO}_2$ ) и тетраборную ( $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) кислоты.

Соли ортоборной кислоты менее устойчивы, чем соли тетраборной и метаборной кислот. Тетраборат натрия  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  получают обычно по следующей реакции при недостатке  $\text{NaOH}$ :



В избытке щелочи образуется метаборат натрия:



При взаимодействии раствора тетрабората натрия с кислотами выделяется ортоборная кислота.

Из соединений бора наибольшее использование находит тетраборат натрия (бура). Бор находится в составе некоторых моющих средств. Он также содержится в средствах пожаротушения, некоторых инсектицидах и косметике.

## 26.2. БОР В БИОЛОГИИ

Бор — необходимый элемент для нормального развития и плодоношения растений. Такое действие обусловлено его влиянием на ферментативную систему, снабжающую корни кислородом. Он необходим и для роста растений, в частности из-за активного участия в синтезе биофлавоноидов (при «борном голодании» рост растений тормозится, возникает риск заболеваний). Бор в растениях взаимодействует с ингибиторами их развития полифенолами, уменьшая токсичность последних.

Бор у животных относится к примесным микроэлементам. Тем не менее он является необходимым для некоторых животных. Бор участвует в углеродно-фосфатном обмене, взаимодействует с рядом биологически активных соединений (углеводами, ферментами, витаминами, гормонами). Вместе с тем употребление пищи с большим содержанием бора нарушает обмен углеводов и белков, что приводит к возникновению эндемических кишечных заболеваний — энтеритов (см. ниже).

В организме взрослого человека бор содержится в количестве 20 мг ( $10^{-5}\%$ ), больше половины его в костной ткани, а также в легких, селезенке, печени, головном мозге, почках, щитовидной железе и зубной эмали. В легких его содержится 0,34 мг, щитовидной железе — 0,30, селезенке — 0,26, мозге — 0,22, сердечной мышце — 0,21. Бор обнаружен в нервной и жировой ткани. В плазме крови средняя концентрация бора составляет 0,02–0,075 мкг/мл.

Суточная потребность человека в боре составляет от 0,3 до 1 мг. Он может поступать в организм несколькими путями, причем в наибольших количествах с воздухом при дыхании у людей, работающих в его производстве или



проживающих недалеко от таких заводов. В меньшей степени он попадает при употреблении внутрь воды с повышенным содержанием бора и с пищей. Человек его получает, потребляя мясо, рыбу, куриные яйца, молоко. Кроме того, источниками бора являются фрукты, овощи, орехи, гречка, вино, сидр, пиво, ламинария сахаристая (морская капуста), люцерна. Бор может проникнуть в организм при кожном контакте с косметикой, содержащей его соединения, и моющими веществами. В пище бор содержится в виде декагидрата тетрабората натрия и борной кислоты. Эти вещества легко абсорбируются из желудочно-кишечного тракта (более 90% потребляемого элемента). Выделяется бор в значительной степени с мочой.

Роль бора, как субмикрорэлемента, а также его соединений в организме человека и животных пока изучена не достаточно глубоко. Вместе с тем известно, что он:

- нормализует гормональный обмен (регулирует паратгормон, способствует синтезу и увеличению уровня эстрогенов и тестостерона, препятствует развитию остеопороза);
- необходим для клеточных мембран;
- регулирует процессы размножения;
- оказывает гипополидемическое, противовоспалительное и противоопухолевое действие;
- стимулирует противовирусный иммунитет;
- оказывает нормализующее действие на соединительную ткань.

Кроме того, бор необходим для синтеза активной формы витамина D. Он влияет на обмен кальция, фтора, магния через паращитовидные железы, а также на метаболизм фосфора, так как регулирует активность паратгормона. Бор также уменьшает выведение кальция и марганца через почки.

Бор является синергистом хлора. Обнаружена положительная корреляция между метаболизмом бора и цинка. Избыток бора снижает усвоение йода, а введение борнокислого натрия в дозе 5–10 мг/кг вызывает повышение уровня сахара в крови. Показано также, что бор тормозит всасывание организмом аскорбиновой кислоты, флавоноидов и серосодержащих аминокислот, усиливает действие алкоголя и некоторых антибиотиков. Отсутствие бора

стимулирует появление стрессовых нутриционных факторов, влияющих на клеточные мембраны, функции в них кальция, магния, калия.

Установлено, что бор влияет на метаболизм стероидных гормонов у людей и животных. Он играет существенную роль в обмене углеводов и жиров, ряда витаминов, влияет на активность некоторых ферментов. Так, например, бор производит угнетающее действие на каталазу и фосфатазу. Под влиянием боратов инактивируются витамины  $B_2$  и  $B_{12}$ , угнетается окисление адреналина, его активность. Предполагается, что снижение активности адреналина, являющегося производным полифенола, связано с его взаимодействием с ортоборной кислотой.

В экспериментах *in vitro* показано, что бор ингибирует активность двух классов ферментов. Во-первых, это тирозиннуклеотидзависимые и флавиннуклеотидзависимые оксидоредуктазы (алкогольдегидрогеназа, альдегиддегидрогеназа, ксантиндегидрогеназа и цитохром-В5-редуктаза). Бораты конкурируют с ферментами за НАД и ФАД. Во-вторых, бораты могут связываться с активными центрами таких ферментов, как химотрипсин, субтилизин, глицеральдегид-3-фосфатдегидрогеназа.

У женщин в период постменопаузы устранение дефицита бора сопровождается повышением уровня 17-бета-эстрадиола в сыворотке крови и меди в плазме крови. При этом улучшаются показатели ЭЭГ, память, нормализуются поведенческие реакции. В то же время в исследованиях на животных было выявлено негативное воздействие бора на репродуктивную функцию у мужских особей (в частности, снижение выработки сперматозоидов и развитие атрофии яичка), а также токсическое действие на эмбрион во время беременности с возможностью возникновения дефектов у новорожденных.

Вместе с тем имеются данные, указывающие на положительное влияние бора на рост организмов и продолжительность жизни. При этом при ежедневном приеме небольших доз борной кислоты (до 0,5 г) в течение длительного времени происходит заметное снижение веса. Это обусловлено не только повышением уровня обмена, но и потерей воды клетками и тканями. Обезвоживающее действие бора отражается в первую очередь на протоплазме.

Одновременно наблюдается его кумуляция, что достаточно опасно.

Биологический интерес представляют комплексы бора со многими веществами, включая сахар и полисахариды, аденозин-5-фосфат, пиридоксин, рибофлавин, дегидроаскорбиновая кислота и пиридин нуклеотиды.

### 26.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ

Известно, что соединения бора обладают противовоспалительным, гиполипидемическим и противоопухолевым действием. Препараты бора оказывают лечебный эффект при остеопорозе, артритах и костном флюорозе. Однако соединения бора способны влиять на углеводный обмен, приводя к гипогликемии и другим заболеваниям. Бура ранее назначалась при начальных стадиях развития эпилепсии. Сегодня водные и спиртовые растворы борной кислоты, растворы тетрабората натрия в воде и глицерине используются как дезинфицирующие средства. Однако все неорганические соединения бора (бура, борная кислота) токсичны. Верхний предел среднесуточной, безопасной дозы бора для человека — 13 мг. Токсическая доза — 4 г. Оценка содержания бора в организме проводится путем определения его концентрации в моче, плазме или сыворотке крови.

#### 26.3.1. Недостаток бора в организме

Причина дефицита бора у растений — его недостаток в почве. В результате — нехватка бора в продуктах питания животных и его недостаток в организме. Еще одна причина дефицита бора — нарушение регуляции его обмена. Следствием является остеоартрит у населения. Четкие признаки дефицита бора зарегистрированы и в эксперименте на животных, у которых тормозился рост.

Бор — биодинамичный микроэлемент, который затрагивает макроминеральный метаболизм. Исключение его из рациона может играть роль при некоторых расстройствах неизвестной причины, которые проявляются нарушенным макроминеральным метаболизмом (например, остеопороз, уролитиаз, неправильное формирование костей).

Бор может влиять на эффекты эстрогенов у постклимактерических женщин. Однако диетический бор не воздействует на мужчин и женщин, не получающих эстрогены. У женщин в возрасте 48–82 лет в период постменопаузы нехватка бора вызывает ухудшение минерального обмена и состояния костной ткани, что свидетельствует о том, что бор является важнейшим элементом в профилактике и лечении остеопороза. Показано также, что низкие концентрации бора приводят к снижению умственной способности.

Точно определить симптомы дефицита бора сложно, так как его отсутствие затрагивает макроминеральный метаболизм. Выше было отмечено, что бор воздействует на обмен кальция и меди. Его дефицит может приводить к гиперхромной анемии и тромбоцитопении. Недостаточное содержание бора в организме на фоне дефицита витамина D вызывает повышение активности щелочной фосфатазы в плазме крови и задержку роста. При этом недостаточное содержание витамина D усиливает влияние дефицита бора на обмен кальция, магния, фосфора. При выявлении дефицита бора рекомендуется употреблять в пищу больше продуктов с его высоким содержанием.

### 26.3.2. Избыток бора в организме

Бор относят к условно-эссенциальным, иммунотоксичным элементам. Спринцевания раствором борной кислоты могут вызвать симптомы интоксикации, а обработка им сосков кормящих матерей может сопровождаться отравлением грудных детей. При вдыхании газообразных соединений бора могут развиваться судороги, мышечные боли, психические нарушения, диплопия. Причина избытка бора в организме — его чрезмерное поступление.

#### Основные проявления избытка бора

Острая интоксикация:

- тошнота, рвота, диарея и другие диспепсические расстройства;
- рибофлавинурия;
- дерматит;
- летаргия.

При острой интоксикации соединениями бора (бурой, борной кислотой) может наблюдаться шок.

**Хроническая интоксикация:**

- потеря аппетита, тошнота;
- водянистый стул, обезвоживание организма;
- сыпь и шелушение кожи;
- снижение половой активности;
- ухудшение показателей спермограммы.

Перенасыщение бором приводит к выпадению волос, полиморфной сухой эритеме и анемии, которые проходят при нормализации уровня бора в диете.

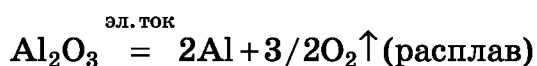
Начальные признаки борной токсикации: тошнота, рвота, понос, сыпь, сонливость. Бороз («литейная лихорадка») — острая интоксикация соединениями бора (нейропатия, некроз и ожирение печени, повреждение почечных канальцев, поражение половых желез, печени и щитовидной железы). Хронический бороз — заболевание дыхательных путей, пневмокониоз. Борный энтерит — эндемическое заболевание желудочно-кишечного тракта людей и животных. Часто встречается в Западной Сибири, Алтайском крае, на Южном Урале и севере Казахстана. При избыточном накоплении бора организмом следует уменьшить его поступление и проводить лечение.

## Глава 27

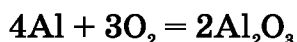
# АЛЮМИНИЙ

### 27.1. ХИМИЯ АЛЮМИНИЯ

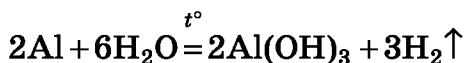
Алюминий — металл с постоянной валентностью, равной 3. Степень окисления только +3. По распространенности в литосфере алюминий занимает первое место среди металлов и третье место среди элементов. В природе он встречается в виде соединений-алюмосиликатов, а также в виде  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (бокситы),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (корунд) и  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (криолит). В промышленности алюминий получают электролизом раствора чистого  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в расплавленном криолите с добавкой  $\text{CaF}_2$  при температуре около  $950^\circ\text{C}$ :



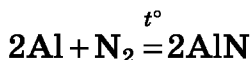
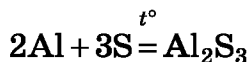
Это легкий серебристо-белый пластичный металл с высокими тепло-, электропроводностью и температурой плавления. Он химически активен, легко окисляется кислородом воздуха с образованием окисной пленки:



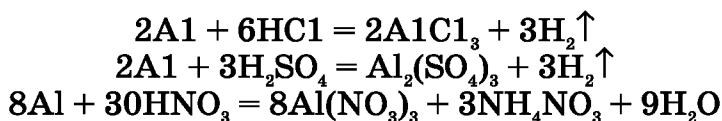
Если снять слой оксида, то алюминий взаимодействует с водой, особенно энергично при нагревании:



С галогенами алюминий реагирует при комнатной температуре, с другими неметаллами — только при нагревании, например:



В концентрированных азотной и серной кислотах (на холоде) на поверхности металла образуется окисная пленка, пассивирующая его, и реакция дальше не идет. С соляной, а также с разбавленными растворами серной и азотной кислот алюминий взаимодействует по уравнениям:



Реакции алюминия со щелочами могут протекать с образованием комплексных соединений различного состава:

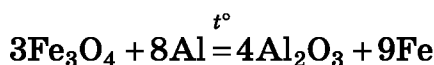


тетрагидроксоалюминат натрия

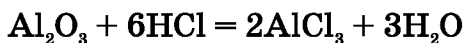


гексагидроксоалюминат натрия

Алюминий — активный восстановитель. Он восстанавливает многие металлы из их оксидов (алюмотермия), например:

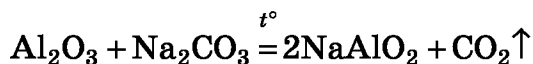
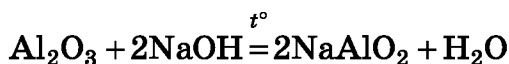


Оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  получается при окислении металла кислородом (см. выше). Это белое тугоплавкое вещество, нерастворимое в воде. Обладает амфотерными свойствами, в частности реагирует с кислотами:

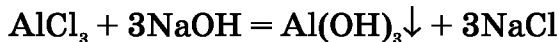


а в растворах щелочей образует комплексные соединения (см. выше реакции алюминия).

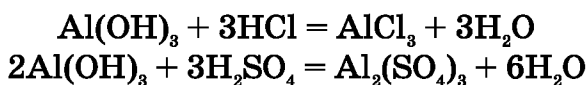
Сплавление оксида алюминия со щелочами или карбонатами дает соли метаалюминиевой кислоты, например:



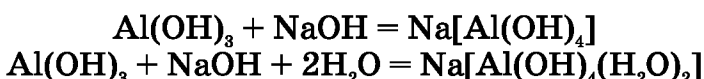
Гидроксид алюминия получают действием недостатка щелочи на растворы солей алюминия (при избытке образуются комплексные соли — см. выше):



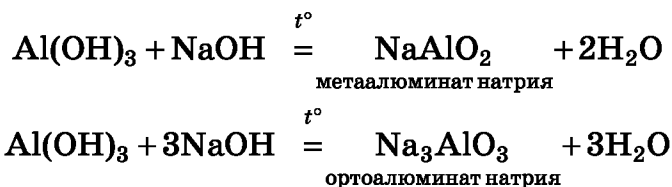
Это твердое вещество белого цвета, нерастворимое в воде. Является типичным амфотерным гидроксидом, который активно взаимодействует с кислотами, например:



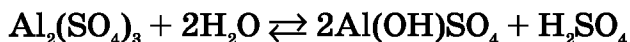
Гидроксид алюминия реагирует со щелочами в растворе:



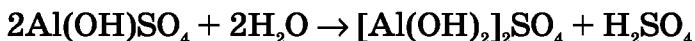
При сплавлении его со щелочами образуются соли метаалюминиевой или ортоалюминиевой кислот:



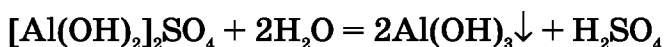
Большинство солей алюминия с сильными кислотами растворимы в воде. При этом галогениды растворимы не только в воде, но и в органических растворителях. Нерастворим только  $\text{AlF}_3$  — бесцветный тугоплавкий кристаллический порошок. Другие нерастворимые соли —  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)$ . Характерным свойством солей алюминия является их гидролиз по катиону с образованием кислой среды. Характер гидролиза — ступенчатый или необратимый. Наиболее глубоко гидролиз протекает по первой ступени, например:



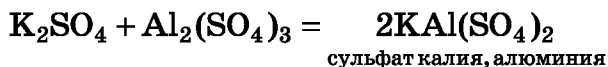
При создании определенных условий (разбавление и нагревание) гидролиз может идти и по второй ступени:



При дальнейшем разбавлении и более сильном нагревании выпадает белый студенистый осадок гидроксида алюминия — это третья ступень гидролиза сульфата алюминия:



Полному гидролизу подвергаются карбид, нитрид и сульфид алюминия ( $\text{Al}_4\text{C}_3$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ). Алюминий образует двойные соли, как правило, серной кислоты, которые могут быть получены выпариванием эквимольных смесей растворов солей двух металлов, например:



В литературе последних лет встречается запись таких солей в виде комплексов, например  $\text{K}[\text{Al}(\text{SO}_4)_2]$ .



Кристаллогидраты двойных солей называются квасцами, например:

$\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  — алюмонатриевые квасцы

$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  — алюмокалиевые квасцы

Внутренняя сфера таких комплексов неустойчива, поэтому в водном растворе они почти полностью диссоциируют на составляющие их ионы.

Кристаллогидрат сульфата алюминия  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  применяют в текстильной промышленности и для очистки воды, а квасцы  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  — как дубитель в кожевенно-обувной промышленности. В медицине их используют для прижигания и как кровоостанавливающее средство. Гидроксид алюминия (в виде геля с гидроксидом магния) и оксид алюминия входят в состав лекарства «Альмагель», назначение которого — уменьшить влияние повреждающих факторов на слизистую оболочку желудка. Он обладает также успокаивающим (седативным) действием.

## 27.2. АЛЮМИНИЙ В БИОЛОГИИ

Алюминий необходим растениям. В небольших дозах (2 мг/л и ниже) его ионы оказывают стимулирующее действие на прорастание семян, но в более высоких дозах они нарушают фосфорный обмен и задерживают рост корневой системы.

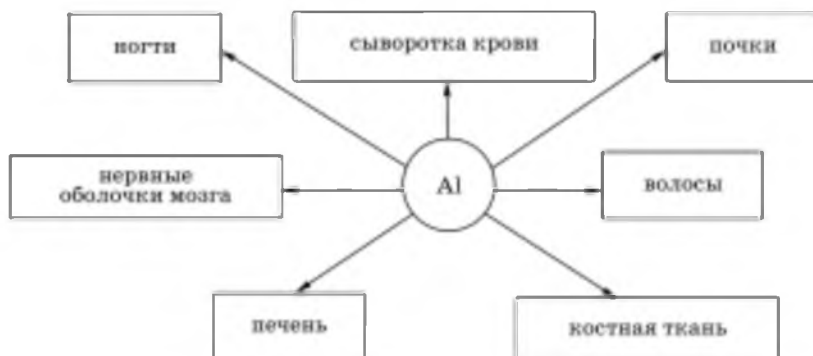
Содержание алюминия в организме животных и человека относительно невелико — для взрослого человека эта величина составляет порядка 30–50 мг. В соответствии со своей массовой долей в организме  $0,5\text{--}1 \cdot 10^{-6}\%$  он относится к примесным микроэлементам.

Алюминий попадает в организм в основном с пищей. Согласно данным диетологов, его ежедневное поступление должно составлять не менее 1 мкг, в противном случае проявляется дефицит этого элемента (сегодня практически не наблюдается). Суточное потребление алюминия человеком составляет около 50 мг. Отметим, что в продуктах животного происхождения его в 50–100 раз меньше, чем в растительных. Больше всего алюминия содержится в овсянке и пшенице, горохе, рисе, картофеле, авокадо; чуть меньше — в артишоках, баклажанах, савойской капусте, киви, топинамбуре; еще меньше — в персиках, фасоли, белокочанной капусте и манной крупе. Богаты алю-

минием перец, огурцы, абрикосы и черная смородина. Его много и в хлебе, потому что при его выпечке, как и при приготовлении многих других пищевых продуктов, часто используется алюминиевая посуда. Алюминий может поступать в организм и с питьевой водой. Содержание алюминия в ней может составлять до 4 мг на литр.

Из всего алюминия, поступающего в организм с продуктами питания, в желудочно-кишечном тракте всасывается всего 2–4%, но он может поступать и через легкие. Алюминий легко переходит в кровь и накапливается в отдельных органах. Выводится он несколькими путями: с потом, выдыхаемым воздухом, мочой и калом.

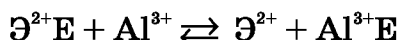
Алюминий присутствует практически во всех органах, входит в состав межклеточных растворов и тканей живых организмов. Он концентрируется главным образом в сыворотке крови, легких, печени, костях, почках, ногтях, волосах, входит в структуру нервных оболочек мозга человека (см. схему). Больше всего алюминия (в основном в связанном виде с белками) в мозге, печени и легких. С возрастом в легких и головном мозге его становится больше.



Алюминий входит в состав наших клеток обычно в виде ионов. Они включены в состав различных биомолекул за счет того, что алюминий принимает непосредственное участие в образовании фосфатных и белковых комплексов.

Он способствует процессам восстановления и регенерации тканей, например стимулирует рост и развитие костной, соединительной и эпителиальной тканей; влияет на активность пищеварительных желез и обмен фосфора. Алюминий также оказывает влияние на деятельность окологипофизарных желез.

Его ионы оказывают воздействие на ферментативные процессы. Например, алюминий стимулирует или тормозит (в зависимости от концентрации) пищеварительные ферменты. Механизм такого воздействия часто связывают с тем, что катион  $Al^{3+}$  замещает ионы  $Э^{2+}$  — активаторы ферментов (Е), например ионы  $Mg^{2+}$  или  $Ca^{2+}$ :



Это возможно вследствие сходства ряда свойств ионов этих металлов. Например, ионы  $Al^{3+}$  и  $Mg^{2+}$  имеют близкие радиусы и одинаковые координационные числа — 6, а ионы  $Al^{3+}$  и  $Ca^{2+}$  имеют близкие энергии ионизации и одинаковое координационное число 6 в координационно насыщенных комплексах.

В настоящее время установлена несомненная роль алюминия в построении эпителиальной и соединительной тканей, а кроме того его участие в ферментативных процессах как в качестве активатора, так и в качестве ингибитора.

### 27.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ

Алюминий часто называют иммунотоксичным элементом. Опыты на животных показали, что недостаток алюминия в организме опасен, так как может вызвать задержки в росте, нарушение координации движений, в некоторых случаях спровоцировать выкидыши, приводить к нарушениям функций ЦНС, развитию болезней Альцгеймера и Паркинсона и другим негативным последствиям.

Избыток алюминия в пище действительно оказывает чрезвычайно вредное влияние на организмы. В наш организм его попадает гораздо больше, чем требуется, даже с учетом того, что мы практически перестали пользоваться алюминиевой посудой. Его много в дрожжах, красителях и других пищевых добавках, так что практически все готовые продукты — консервы, колбаса, печенье и т. д. снабжают нас алюминием в избытке. На упаковках и баночках с продуктами наименования от E520 до E523 — это соли алюминия — сульфаты, отлично всасывающиеся в кишечнике. Чаще всего они добавляются в консервы и некоторые сладости. Силикаты и фосфаты алюминия есть в поваренной соли и сыре, хотя они всасываются гораздо слабее.

Продукты в алюминиевых банках и фольге при длительном хранении накапливают много металла. В питьевой воде, при очистке которой используется сульфат алюминия, он остается даже после кипячения.

Немало алюминия мы получаем с дезодорантами и косметикой, а также в составе лекарственных препаратов. Дезодоранты-антиперспиранты, действующие сутки, в большой степени состоят из солей алюминия, которые вызывают сухость в подмышках. Многие кремы, помады и туши тоже «богаты» алюминием.

Упомянем лекарственные препараты на основе алюминия. Самым древним «алюминиевым лекарством» считаются квасцы (см. выше). Они применялись для заживления ран и лечения различных кожных заболеваний. Сегодня в дерматологической практике используются преимущественно алюмокалиевые и жженные квасцы, которые обладают вяжущим, бактерицидным и подсушивающим свойствами. Они мягко воздействуют на кожу, снижая боль, зуд и жжение.

Широко используются силикат алюминия, больше известный как каолин (белая глина), гидроокись алюминия и фосфат алюминия. Среди наиболее популярных содержащих их лекарств — седативные средства, препараты от изжоги, гастритов и язвы желудка: «Антацид», «Алюмаг», «Альмагель», «Гастал», «Гастралюгель», «Алюгастрин» и др. За счет новых разработок снижается их побочное действие и усиливается эффективность.

Касательно лекарственных препаратов с алюминием следует отметить также, что больше всего их получают люди с заболеваниями почек и желудочно-кишечного тракта, но именно у них он труднее всего выводится из организма. В препаратах, рекламируемых как снимающие боль в желудке, в большинстве вакцин тоже содержится алюминий. Такие вакцины снижают иммунитет и вызывают аллергические реакции.

### Избыток алюминия в организме

Выяснено, что алюминий оказывает повреждающее действие на нейрофиламенты — основные цитоскелетные белки, осуществляющие медленный аксональный транспорт. Кроме того, ионы алюминия ускоряют железо-

зависимое свободнорадикальное повреждение мембран. Поражение ЦНС проявляется недомоганием, снижением памяти, астериксисом, деменцией, подергиваниями мышц и эпилептическими припадками. Другие симптомы включают остеомалацию, не поддающуюся лечению препаратами витамина D, переломы, миалгию, слабость, анемию. Подтверждением диагноза служит повышение концентрации алюминия в крови после введения дефероксамина.

Избыток алюминия в организме тормозит синтез гемоглобина, так как благодаря довольно высокой комплексообразующей способности алюминий блокирует активные центры ферментов, участвующих в кроветворении. Имеются данные, что алюминий может катализировать реакцию трансаминирования (перенос  $\text{NH}_2$ -группы).

Отравление алюминием описано при диализной деменции, возникающей при его высокой концентрации в растворе для гемодиализа. Развивается нарастающая энцефалопатия со спутанностью сознания, снижением памяти, возбуждением, которые сменяются сонливостью и стопором. Характерны внезапные остановки речи и миоклонии, выраженные генерализованные изменения на ЭЭГ. Характерных патологоанатомических изменений не находят, но содержание алюминия в мозге повышено. Введение его животным может приводить к образованию нейрофибриллярных включений в цитоплазме нейронов, но у людей, больных диализной деменцией, ни включения, ни амилоидные бляшки обнаружены не были. Однако возможность летального исхода высока. После того как для гемодиализа стали использовать деионизированную воду, диализная деменция почти перестала встречаться.

Определить, сколько алюминия в организме человека, можно, исследовав его кровь, мочу или волосы. У мужчин алюминий накапливается в волосах чаще, чем у женщин. У детей его больше, чем у взрослых. Если в волосах алюминия меньше нормы, это может свидетельствовать о его накоплении в костной ткани и нарушении обменных процессов. В таких случаях рекомендуется проходить полное обследование с использованием более точных методов диагностики.

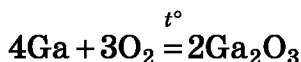
## Глава 28

### ГАЛЛИЙ

#### 28.1. ХИМИЯ ГАЛЛИЯ

Галлий относится к рассеянным элементам. Содержание его в земной коре составляет  $1,9 \cdot 10^{-3}\%$  масс. Входит в состав некоторых полиметаллических руд. Получают его, главным образом, из цинковых концентратов после выплавки из них цинка. Это серебристо-белый легкоплавкий металл.

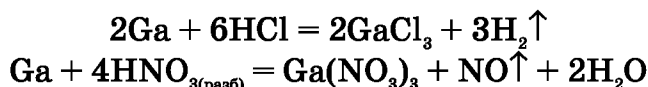
Галлий на воздухе при комнатной температуре покрывается прочной оксидной пленкой, а при сильном нагревании (выше  $200^\circ\text{C}$ ) окисляется полностью:



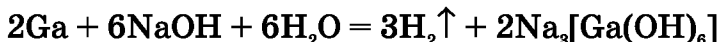
При нагревании с серой образует сульфиды. С хлором и бромом галлий взаимодействует при обычной температуре:



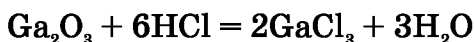
с йодом — при нагревании. С водой галлий не взаимодействует, но растворяется в кислотах, например:



Как амфотерный металл при взаимодействии с растворами щелочей галлий образует гексагидроксогаллаты щелочных металлов, например:

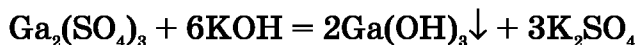


$\text{Ga}_2\text{O}_3$  — кристаллическое вещество, нерастворимое в воде, но растворяющееся в кислотах, например:



В щелочах оксид галлия растворяется с образованием комплексных солей (см. выше).

$\text{Ga}(\text{OH})_3$  — нерастворимый в воде студенистый осадок, проявляющий амфотерные свойства. Получают его действием щелочей на соли галлия, например:



У этого амфотерного гидроксида кислотная и основная функции проявляются в равной степени. В частности он легко растворяется в щелочах, например:



Хлориды, нитраты, сульфаты галлия хорошо растворяются в воде, но при этом в значительной степени гидролизуются. Их растворы имеют кислую реакцию среды. Для галлия известны также двойные соли, например:



Низкая температура плавления и высокая температура кипения позволяют применять жидкий галлий для изготовления высокотемпературных кварцевых термометров. Хлориды галлия применяют в органическом синтезе как катализаторы.

## 28.2. ГАЛЛИЙ В БИОЛОГИИ

Галлий — примесный микроэлемент. Его содержание в организме человека  $10^{-6}$ – $10^{-5}\%$ . Его биологическая роль в живых организмах практически не выяснена. Есть сведения о том, что галлий взаимодействует в растениях с ингибиторами их развития полифенолами, уменьшая токсичность последних.

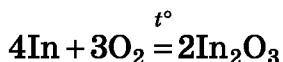
## Глава 29

### ИНДИЙ

#### 29.1. ХИМИЯ ИНДИЯ

Индий относится к рассеянным элементам. Он входит в состав некоторых полиметаллических руд. Содержание его в земной коре составляет  $2,5 \cdot 10^{-5}\%$  масс. Получают индий главным образом из цинковых концентратов после выплавки из них цинка.

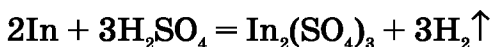
Индий — серебристо-белый легкоплавкий металл, который на воздухе при комнатной температуре покрывается прочной оксидной пленкой, а при сильном нагревании (выше  $200^{\circ}\text{C}$ ) окисляется полностью:



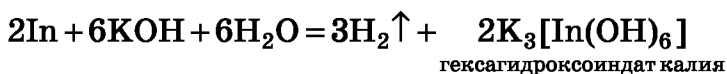
С серой индий взаимодействует при нагревании, образуя сульфиды. С хлором и бромом взаимодействует при обычной температуре:



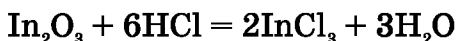
а с йодом — при нагревании. С водой индий не взаимодействует, но растворяется в кислотах:



При взаимодействии индия с растворами щелочей образуются комплексы, например:

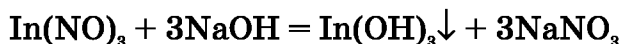


$\text{In}_2\text{O}_3$  — кристаллическое вещество, нерастворимое в воде, но растворяющееся в кислотах, например:



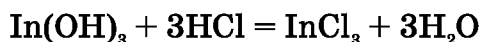
В щелочах амфотерный оксид индия растворяется с трудом.

$\text{In}(\text{OH})_3$  — нерастворимый в воде студенистый осадок, проявляющий амфотерные свойства. Получают его действием щелочей на соли индия:





У  $\text{In}(\text{OH})_3$  основные функции преобладают над кислотными. В частности, он активно реагирует с кислотами, например:



Хлориды, нитраты, сульфаты индия хорошо растворимы в воде, но сильно гидролизованы. Их растворы имеют кислую среду. Для индия известны двойные соли — квасцы, например  $\text{KIn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  — индатокалиевые квасцы.

Хлориды индия применяют в органическом синтезе как катализаторы.

## 29.2. ИНДИЙ В БИОЛОГИИ

Сегодня не имеется достоверных сведений о наличии индия в живых организмах. Учитывая близость атомного строения и физико-химических свойств индия и галлия, можно прогнозировать сходство их биологического действия. Очевидно индий, попадая в организм, должен накапливаться в костной и других тканях в виде малорастворимого фосфата.

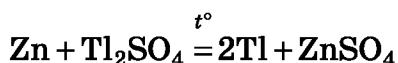
Биологическое действие индия практически не изучено. Известно, что микродозы солей индия стимулируют рост волос. Кроме того, он входит в состав некоторых сплавов, применяющихся в стоматологии.

## Глава 30

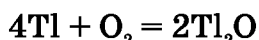
### ТАЛЛИЙ

#### 30.1. ХИМИЯ ТАЛЛИЯ

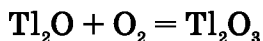
Таллий относится к рассеянным элементам. Содержание его в земной коре составляет  $10^{-4}\%$  масс. Известны его минералы:  $\text{TlAsS}_2$  (лорандит),  $(\text{Tl,Cu,Ag})_2\text{Se}$  (круксит). Таллий получают при переработке различных руд как побочный продукт при восстановлении более активными металлами, например:



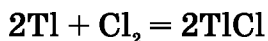
Таллий — серебристо-белый пластичный металл. При температуре ниже  $-200^\circ\text{C}$  он обладает свойством сверхпроводимости. Таллий легко окисляется на воздухе:



В степени окисления +1 он проявляет сильные восстановительные свойства. Например, в результате дальнейшего окисления  $\text{Tl}_2\text{O}$  может образоваться оксид таллия (III):

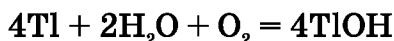


Из простых веществ таллий, как восстановитель, взаимодействует с галогенами, например:



Галогениды таллия (кроме фторида) малорастворимы в воде.

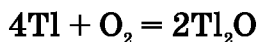
Из сложных веществ таллий взаимодействует с водой, но только в присутствии кислорода:



Со спиртами он реагирует подобно щелочным металлам.

Таллий реагирует с кислотами, но не растворяется в щелочах (не является амфотерным), соляной и серной кислотах, так как его поверхность покрывается пленкой малорастворимого хлорида или сульфата.

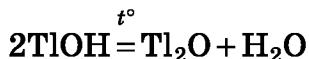
$\text{Tl}_2\text{O}$  получается окислением металла кислородом воздуха:



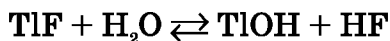
Это черный гигроскопичный порошок. Он взаимодействует с водой, образуя желтый гидроксид таллия (I):



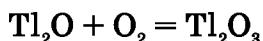
Это сильное основание, хорошо растворимое в воде. При нагревании отщепляет воду, переходя в оксид таллия (I):



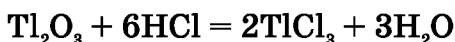
Соли таллия (I) в большинстве бесцветны и не образуют кристаллогидратов. При растворении в воде соли слабых кислот гидролизуются с образованием щелочной среды, например:



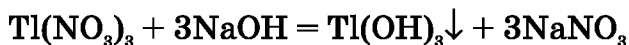
$\text{Tl}_2\text{O}_3$  образуется в результате окисления  $\text{Tl}_2\text{O}$  кислородом:



Имеет коричневую окраску. С водой этот оксид не взаимодействует, но реагирует с кислотами, например:



Гидроксид таллия (III) получают осаждением щелочами из растворов его солей, например:



Это нерастворимое в воде соединение красно-коричневого цвета.

Соли трехвалентного таллия менее растворимы в воде, чем аналогичные соли одновалентного таллия.

$\text{Tl}^{3+}$  проявляет способность к образованию комплексов, в состав которых входят катионы таллия с зарядами +1 и +3, например  $\text{Tl}[\text{TlCl}_2\text{Br}_2]$  — дихлородибромоталлат (III) таллия (I). Здесь таллий (I) выступает в роли катиона, а таллий (III) входит в состав комплексного аниона.

В химической промышленности металлический таллий, как и некоторые его соединения, используют в качестве катализаторов, в частности при восстановлении нитробензола водородом. Соединения таллия применяются для изготовления фотоэлементов, у которых повышается чувствительность к инфракрасному излучению. Таллий входит в состав некоторых инсектицидов, сплавов и пиротехнических составов.

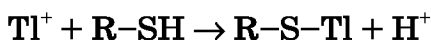
## 30.2. ТАЛЛИЙ В БИОЛОГИИ

Таллий обнаружен в растительных и животных организмах, хотя роль его не вполне понятна. Он содержится в табаке, корнях цикория, шпинате, древесине бука, винограде и других растениях. Некоторые растения аккумулируют таллий в процессе жизнедеятельности. Например, таллий был обнаружен в свекле, произраставшей на почве, в которой содержалась не определяемая аналитическими методами его концентрация. Из животных больше всего таллия содержат медузы, актинии, морские звезды и другие обитатели моря.

Вследствие близости радиусов  $K^+$  и  $Tl^+$  они обладают сходными свойствами и способны замещать друг друга в ферментах. Ионы  $Tl^+$  и  $K^+$  являются синергистами. Этим объясняют тот факт, что ферменты пируваткиназа и диолдегидратаза активируются не только ионами  $K^+$ , но и ионами  $Tl^+$ . Синергизм таллия и калия проявляется и в том, что, подобно ионам  $K^+$ , ионы  $Tl^+$  накапливаются в эритроцитах.

## 30.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ

Таллий относится к весьма токсичным элементам. Ион  $Tl^+$  склонен образовывать прочные соединения с серосодержащими лигандами:



Вследствие этого он подавляет активность ферментов, содержащих тиольные группы  $-SH$ . В результате, например, сульфат таллия (I) — токсичное вещество без вкуса и запаха входит в состав инсектицидов и зооцидов — ядов против грызунов и вредителей сельскохозяйственных культур.

Таллий проникает в организм через кожу, легкие и желудочно-кишечный тракт. Попадание внутрь более 8 мг/кг таллия приводит к тяжелому отравлению. Сначала развиваются тошнота, рвота с примесью крови и боль в животе, затем — спутанность сознания, психотические проявления и кома. В пределах 4–6 ч после попадания внутрь таллия показаны рвотные средства и промывание желудка (таллий — рентгеноконтрастное вещество, что позволяет про-

верить его наличие в желудке). Берлинская лазурь препятствует всасыванию таллия. В качестве противоядия при отравлении ионами  $Tl^+$  используют серосодержащий лиганд — аминокислоту цистин  $HSCH_2CH(NH_2)COOH$ . При отравлении таллием, в отличие от отравлений другими металлами, бывает эффективен активированный уголь. Показаны также форсированный диурез, назначение хлорида калия и перитонеальный диализ.

Даже весьма незначительные количества соединений  $Tl^+$  при попадании в организм вызывают выпадение волос. Поэтому его соли применяют для удаления волос при стригущем лишае. Однако широкому применению солей таллия в медицине препятствует то, что разница между терапевтическими и токсическими дозами у них невелика.

В медицине, в частности в физиотерапии, используют активированные таллием силикаты и фосфаты кальция и бария для преобразования первичного ультрафиолетового излучения в лучи эритемального действия («лучи загара»).

## Глава 31

### ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ IIIB

#### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

В эту подгруппу входят скандий (Sc), иттрий (Y), лантан (La), актиний (Ac). Фактически в ней содержатся еще два семейства, содержащие по 14 элементов, называемые лантаноидами и актиноидами.

Атомы элементов этой подгруппы (кроме семейств) имеют по 3 валентных электрона: два из них на внешнем уровне *s*-подуровне и один на предвнешнем *d*-подуровне. Для всех элементов характерно трехвалентное состояние. Атомы элементов подгруппы скандия проявляют более ярко выраженные металлические свойства, чем элементы главной подгруппы той же группы (см. табл. 18, 19).

Таблица 19

#### Некоторые характеристики элементов подгруппы IIIB

Характеристика	Sc	Y	La	Ac
Валентные электроны	$3d^1 4s^2$	$4d^1 5s^2$	$5d^1 6s^2$	$6d^1 7s^2$
Степени окисления в соединениях	+3	+3	+3	+3
Относительная атомная масса	44,96	88,91	138,91	227,0
Радиус атома, нм	0,1570	0,1693	0,1915	0,1895
Энергия ионизации, кДж/моль	631	616	537,8	499
Относительная электроотрицательность	1,36	1,22	1,1	1,1
Стандартный окислительно-восстановительный потенциал $E_{\text{Э}^{3+}/\text{Э}}^\circ$ , В	-2,03	-2,37	-2,4	-2,60
Плотность, г/см <sup>3</sup>	3,0	4,47	6,15	10,06
Температура кипения, °С	2831	3338	3457	3200
Температура плавления, °С	1541	1522	921	1050

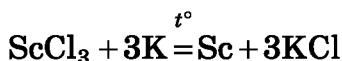
В подгруппе от скандия к актинию усиливаются металлические свойства, в этом же направлении у их оксидов ослабевают кислотные и увеличиваются основные свойства. В ряду гидроксидов  $\text{Sc}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Y}(\text{OH})_3$ ,  $\text{La}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Ac}(\text{OH})_3$  увеличиваются основные свойства и возрастает растворимость в воде.

## Глава 32

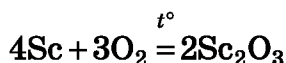
### СКАНДИЙ

#### ХИМИЯ СКАНДИЯ

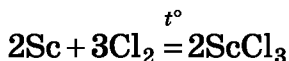
В земной коре скандий содержится в незначительных количествах ( $0,2-1 \cdot 10^{-3}\%$  масс.), но зато образует собственные минералы:  $\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (стереттит),  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (тортвейстит). Кроме того, скандий содержится в касситеритах, оловянных, вольфрамовых и урановых рудах. После предварительного обогащения металл получают электролизом расплавов хлоридов или нитратов. Его можно получить и восстановлением из солей более активными металлами:



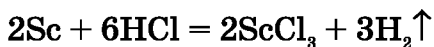
Это серебристо-белый мягкий металл, тускнеющий на влажном воздухе. Является сильным восстановителем, но в обычных условиях покрыт оксидной пленкой, поэтому не взаимодействует с водой. При нагревании скандий горит, образуя оксид:



При нагревании скандий взаимодействует с неметаллами, образуя гидриды, нитриды, сульфиды, галогениды, например:



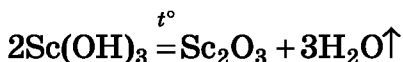
С малоактивными неметаллами скандий образует тугоплавкие соединения, например с бором, углеродом и др. Он вытесняет водород из разбавленных соляной и серной кислот, например:



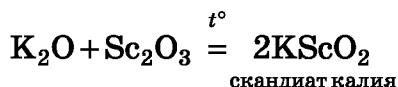
Разбавленную азотную кислоту скандий восстанавливает до нитрата аммония:



Оксид скандия получают термическим разложением гидроксида, карбоната или нитрата скандия, например:

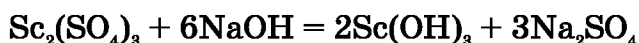


Это тугоплавкое белое кристаллическое вещество. У оксида скандия основные свойства выражены слабее, чем у оксидов других металлов подгруппы и проявляются признаки амфотерности. Так, при сплавлении с основными оксидами и щелочами он образует соли, например:

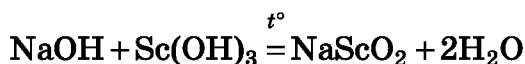


Оксид скандия взаимодействует также с кислотными оксидами и кислотами, образуя соли скандия (III).

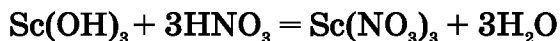
Гидроксид скандия образуется при взаимодействии солей скандия со щелочами, например:



Гидроксид скандия амфотерен. При сплавлении с основными оксидами и щелочами он образует соли — скандиаты, например:



Гидроксид скандия также взаимодействует с кислотами, образуя соответствующие соли скандия, например:



Хлорид  $\text{ScCl}_3$ , нитрат  $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ , ацетат скандия  $\text{Sc}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  хорошо растворимы в воде, а фторид  $\text{ScF}_3$ , карбонат  $\text{Sc}_2(\text{CO}_3)_3$  и фосфат  $\text{ScPO}_4$  — малорастворимы.

Ион  $\text{Sc}^{3+}$  склонен к образованию комплексных соединений с координационным числом от 3 до 6. Лигандами являются фторид- ( $\text{F}^-$ ), карбонат- ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), сульфат- ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) и оксалат-ионы ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ). Примеры комплексных солей:  $\text{K}[\text{Sc}(\text{SO}_4)_2]$  — дисульфатоскандиат калия,  $\text{K}[\text{ScF}_4]$  — тетрафтороскандиат калия,  $\text{Na}_3[\text{ScF}_6]$  — гексафтороскандиат натрия.

Чистый скандий применяют для получения сплавов, противостоящих действию высоких температур.

Биологическая роль скандия в литературе не описана, однако оксид скандия может сыграть важную роль в медицине (высококачественные зубные протезы).



## Глава 33

### ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ IVA

#### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

К элементам подгруппы IVA относятся углерод (C), кремний (Si), германий (Ge), олово (Sn) и свинец (Pb). Электронная конфигурация валентного уровня атомов в невозбужденном состоянии —  $ns^2np^2$ , в возбужденном —  $ns^1np^3$ . Соответствующие числу неспаренных электронов валентности равны, соответственно, двум и четырем. Для углерода и кремния характерно четырехвалентное состояние, а для остальных элементов с ростом массы возрастает стабильность соединений, в которых они двухвалентны.

Углерод и кремний — неметаллы, германий амфотерен, олово и свинец — металлы. В соединениях все они имеют степени окисления +2 и +4, а неметаллы дополнительно –4.

От углерода к свинцу ослабевают окислительные и усиливаются восстановительные свойства атомов (см. значения энергии ионизации и сродства к электрону в табл. 20).

Таблица 20

Некоторые свойства элементов подгруппы IVA

Характеристика	C	Si	Ge	Sn	Pb
Валентные электроны	$2s^22p^2$	$3s^23p^2$	$4s^24p^2$	$5s^25p^2$	$6s^26p^2$
Степени окисления в соединениях	–4, +2, +4	–4, +2, +4	+2, +4	+2, +4	+2, +4
Относительная атомная масса	12,011	28,086	72,610	118,710	207,200
Радиус атома, нм	0,092	0,132	0,123	0,141	0,175
Энергия ионизации, кДж/моль	1086,4	786,5	762,2	708,6	715,6
Энергия сродства к электрону, кДж/моль	123	178	168	116	35

Продолжение табл. 20

Характеристика	C	Si	Ge	Sn	Pb
Относительная электроотрицательность	2,55	1,9	2,01	1,96	2,33
Стандартный окислительно-восстановительный потенциал $E_{\text{O}^{2+}/\text{O}}^\circ$ , В	0,4	-0,96	-0,3	-0,136	-0,126
Плотность, г/см <sup>3</sup>	2,25	2,33	5,35	5,75 (α) 7,28 (β)	11,35
Температура плавления, °С	3547 (графит)	1410	938	>13,2 (α) 231,93 (β)	327
Температура кипения, °С	4827	2355	2830	2270 (β)	1740

## Глава 34

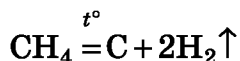
### УГЛЕРОД

#### 34.1. ХИМИЯ УГЛЕРОДА

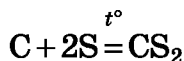
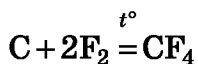
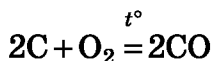
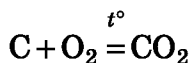
Углерод встречается в природе в свободном состоянии в виде алмаза и графита. Он — основа каменного угля, нефти, природного газа. Кроме того, в земной коре он содержится в виде карбонатов. Основными минералами углерода являются мел, мрамор, известняк ( $\text{CaCO}_3$ ), доломит ( $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ ), малахит ( $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ ). Природная вода содержит гидрокарбонаты, например  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  и  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ . В виде углекислого газа  $\text{CO}_2$  (0,03% об.) углерод входит в состав воздуха в тропосфере.

Углерод — главный элемент биосферы. Он составляет основу всех органических веществ. В тканях животных его содержится около 63%, а в растениях — до 45%. Известны три изотопа углерода: два из них стабильные —  $^{12}_6\text{C}$  и  $^{13}_6\text{C}$ , третий —  $^{14}_6\text{C}$  — радиоактивный.

В промышленности используются графит и аморфный углерод (кокс — продукт пиролиза каменного угля, бурые и каменные угли, сажа). Сажу получают при термическом разложении природного газа при температуре 950–1050°C:

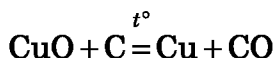


В соединениях углерод имеет степени окисления: –4, 0, +2, +4 (наиболее устойчивая). Реагируя с простыми веществами при нагревании (600–1000°C), он проявляет свойства сильного восстановителя, например:

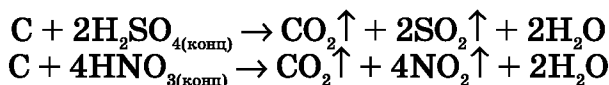


При взаимодействии с большинством сложных веществ углерод выступает как восстановитель. Например,

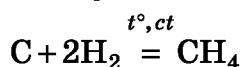
при 600–1000°C аморфный углерод реагирует с оксидами металлов и водяным паром:



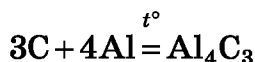
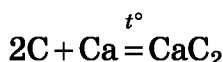
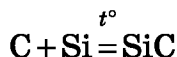
Углерод взаимодействует с горячими растворами концентрированных серной и азотной кислот:



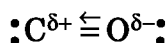
При температуре около 600°C в присутствии катализатора Pt и под давлением 6–8 МПа углерод реагирует с водородом, образуя метан  $\text{CH}_4$ :



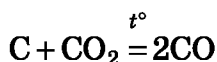
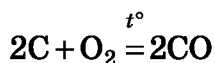
При взаимодействии с более сильными восстановителями (кремнием, бором, металлами) углерод проявляет окислительные свойства, образуя соответствующие карбиды. Эти реакции идут при высоких температурах (до 1300°C):



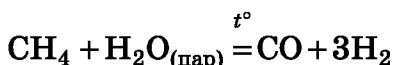
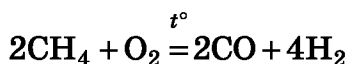
Оксид углерода (II) CO называют угарным газом. Строение его молекулы можно изобразить следующим образом:



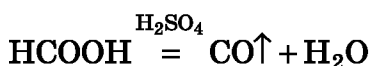
В небольших количествах этот оксид присутствует в атмосфере (0,01–0,9 мг/м³). В промышленности его получают неполным окислением углерода при температурах выше 1000°C или его реакцией с  $\text{CO}_2$ :



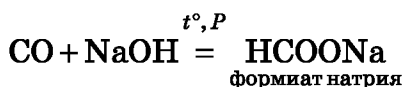
Другим промышленным источником CO являются углеводороды, например:



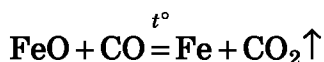
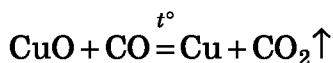
В лаборатории оксид углерода (II) получают дегидратацией муравьиной кислоты в присутствии водоотнимающих средств, например концентрированной серной кислоты:



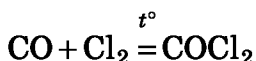
CO — несолеобразующий оксид, но реагирует со щелочами, образуя соли:



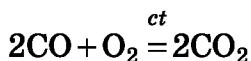
Это сильный восстановитель. При температурах 500–800°C восстанавливает некоторые металлы из оксидов, например:



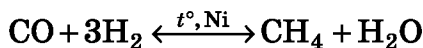
При нагревании в присутствии платины оксид углерода (II) окисляется хлором с образованием ядовитого газа фосгена:



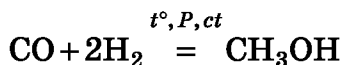
В присутствии катализаторов при комнатной температуре CO окисляется до высшего оксида CO<sub>2</sub>:



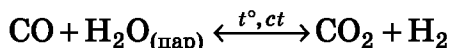
Оксид углерода (II) реагирует с водородом. Подбирая условия, в этих реакциях можно получать предельные углеводороды, спирты, альдегиды, карбоновые кислоты и прочее, например:



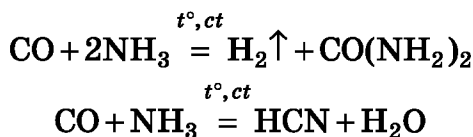
Большое практическое значение имеет каталитический способ получения метилового спирта:



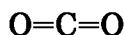
При температуре 230–280°C оксид углерода (II) реагирует с водяным паром:



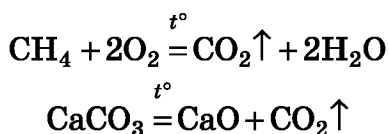
При повышенных температурах CO взаимодействует с аммиаком. Продукты этой реакции различны. Так, при температуре около 350°C в присутствии платины образуется карбамид (мочевина)  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , а при более высокой температуре (500–800°C) с катализаторами  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ThO}_2$  получается циановодородная кислота:



Оксид углерода (IV)  $\text{CO}_2$  имеет линейное строение молекулы, определяющее ее неполярность и плохую растворимость в воде:



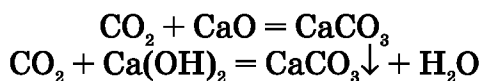
Содержится в атмосфере (около 0,04%) и гидросфере.  $\text{CO}_2$  является продуктом окисления органических веществ, в том числе выделяется организмами при дыхании. В промышленности его получают при сжигании угля, графита и углеводородов в избытке кислорода при температуре 300–700°C, а также при обжиге известняка при температуре более 900°C:



В лаборатории  $\text{CO}_2$  получают из карбонатов и гидрокарбонатов, действуя на них разбавленными сильными кислотами, например:



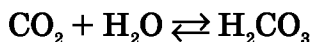
Оксид углерода (IV) — типичный кислотный оксид. Он реагирует с основными оксидами и сильными основаниями, например:



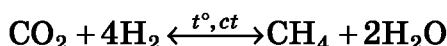
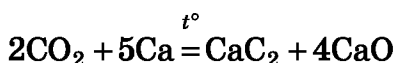
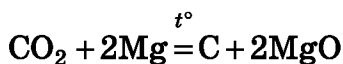
В последней реакции дополнительное пропускание  $\text{CO}_2$  приводит к растворению осадка вследствие образования растворимого в воде гидрокарбоната:



При взаимодействии  $\text{CO}_2$  с водой образуется очень слабая неустойчивая двухосновная угольная кислота:

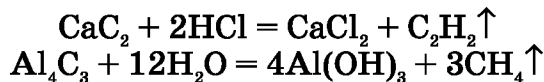


Оксид углерода (IV) может проявлять окислительные свойства. Так, при повышенных температурах (200–1000°C) он восстанавливается активными металлами, углеродом и водородом, например:

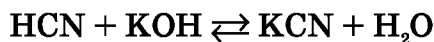


При температуре около 300°C и давлении 5–10 МПа  $\text{CO}_2$  взаимодействует с аммиаком с образованием мочевины.

Известны соединения углерода с металлами (карбиды) и неметаллами, которые образуются, как правило, при температурах выше 1000°C. Карбиды делятся на ацетилениды и метаниды. Первые из них являются производными ацетилена  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ . Их образуют щелочные и щелочно-земельные металлы. Метаниды — производные метана образуют, например, алюминий ( $\text{Al}_4\text{C}_3$ ) и бериллий ( $\text{Be}_2\text{C}$ ). Оба типа карбидов разлагаются водой и кислотами с образованием ацетилена и метана соответственно, например:



**Циановодород**  $\text{HCN}$  — бесцветная летучая низкокипящая (26°C) жидкость. Растворяется в воде, образуя слабую циановодородную (синильную) кислоту. В реакциях со щелочами  $\text{HCN}$  образует хорошо растворимые в воде соли цианиды, например:



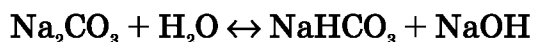
Циановодород легко сгорает на воздухе:



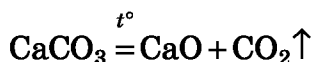
**Угольная кислота**  $\text{H}_2\text{CO}_3$  — слабая, двухосновная, в свободном виде не выделена. Образуется при пропускании углекислого газа через воду при комнатной температуре:



Угольная кислота проявляет типичные свойства кислот, реагируя с основаниями и оксидами активных металлов. Она, как двухосновная кислота, образует два вида солей: карбонаты (анион  $\text{CO}_3^{2-}$ ) и гидрокарбонаты (анион  $\text{HCO}_3^-$ ). Из первых хорошо растворимы в воде только карбонаты щелочных металлов и аммония, гидрокарбонаты же в большинстве хорошо растворимы. Водные растворы карбонатов имеют щелочную реакцию среды вследствие гидролиза по аниону:



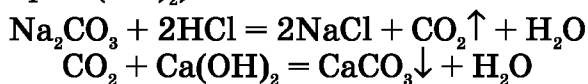
Большинство карбонатов (кроме солей натрия, калия, рубидия и цезия) разлагаются при нагревании выше  $500^\circ\text{C}$ , например:



Гидрокарбонаты термически неустойчивы и разлагаются уже при температуре около  $100^\circ\text{C}$ , например:



Карбонаты и гидрокарбонаты разлагаются также более сильными, чем угольная, кислотами с образованием углекислого газа. Он вызывает помутнение известковой воды (раствор  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ):



Последняя реакция используется для определения наличия углекислого газа в воздухе.

Углерод, как и природные углеводороды, является топливом. Он применяется также как сорбент в медицине (активированный уголь). Карбонаты используют в медицине (питьевая сода, для изготовления таблеток и пр.), а также в сельском хозяйстве для снижения кислотности почв и пр.

Углекислый газ применяется в системах пожаротушения и огнетушителях. Он используется в пищевой про-



мышленности как консервант и разрыхлитель (обозначается кодом E290), а также для газирования лимонада и получения газированной воды. Твердый углекислый газ — «сухой лед» — используется в качестве хладагента.

Синильная кислота и ее соли цианиды — сильнейшие яды общетоксического действия. Кислота блокирует клеточную цитохромоксидазу, в результате чего возникает выраженная тканевая гипоксия. Синильная кислота являлась основной составной частью препарата «Циклон Б», который был наиболее популярным в Европе в середине прошлого века инсектицидом, который использовался нацистами для убийств. Минимальная смертельная доза — менее 1 мг/кг. В некоторых штатах США синильная кислота использовалась в газовых камерах при исполнении приговоров смертной казни (смерть в течение 5–15 мин).

## 34.2. УГЛЕРОД В БИОЛОГИИ

Углерод — жизненно важный макроэлемент. Его содержание в организме человека и животных около 21% масс. Как основа органических соединений он входит в состав всех клеток и тканей живого организма в виде биомолекул. Важнейшими из них являются белки, нуклеиновые кислоты, углеводы и липиды. Их функции в организме подробно рассматриваются в курсе биохимии.

Кроме того, следует отметить и неорганические соединения углерода в организме. Так, углекислый газ выделяется в процессе дыхания, а карбонатная буферная система является одной из основных, поддерживающих pH в организме.

Углерод токсичен. Следует обратить внимание на то, что при длительном и систематическом вдыхании пыли, содержащей частицы угля, возникают заболевания легких — пневмокониозы.

## 34.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ

### 34.3.1. Угарный газ

Оксид углерода (II) CO (окись углерода, угарный газ) в больших количествах содержится в промышленном и табачном дыме, выхлопных газах, появляется при неполном сгорании древесного топлива и природного газа. Кроме

того, он образуется в процессе метаболизма метиленхлорида — растворителя красок. Окись углерода даже в максимальной концентрации (около  $120 \text{ мг/м}^3$ ), регистрируемой в городе в часы пик, не ухудшает показатели дыхания как у здоровых, так и у больных бронхиальной астмой.

Отравление ею случается при неисправности отопительных приборов, использующих углеводородное топливо, в плохо вентилируемых помещениях; при авариях на производстве; при пожарах. Она быстро диффундирует из альвеолярного воздуха в кровь и связывается с гемоглобином, образуя карбоксигемоглобин (сродство окиси углерода к гемоглобину в 210 раз выше, чем у кислорода):



В результате гемоглобин не только утрачивает способность связывать кислород, но и хуже отдает его тканям, поскольку замена даже одной молекулы кислорода на окись углерода значительно усиливает связь остальных трех молекул кислорода с гемоглобином.

Распад карбоксигемоглобина происходит в 200 раз медленнее, чем оксигемоглобина. Кроме того, окись углерода связывается с миоглобином, препятствуя его соединению с кислородом, а также с цитохром-С-оксидазой, угнетая тканевое дыхание. Все это приводит к гипоксии тканей, усилению анаэробного метаболизма и лактацидозу. Если человек прекращает вдыхать окись углерода, карбоксигемоглобин распадается и окись углерода удаляется через легкие. Кроме того, кислород вытесняет ее из карбоксигемоглобина. Время его полураспада при дыхании атмосферным воздухом составляет 4–6 ч, при дыхании чистым кислородом — 40–80 мин, а при гипербарической оксигенации — 15–30 мин. В случае кратковременного воздействия окиси углерода (при содержании карбоксигемоглобина в крови 15–20% от общего содержания гемоглобина) развивается легкое отравление. В этих случаях ограничиваются наблюдением или назначают кислород.

При содержании окиси углерода в крови в количестве 20–40% отмечается умеренное отравление, при 40–50% — тяжелое, а выше 60% — крайне тяжелое, часто со смертельным исходом. Клиническая картина отравления

окисью углерода: чувство нехватки воздуха, одышка, тахипноэ, головная боль, спутанность сознания, нарушение логического мышления и координации движений, обмороки. Возможны тошнота, рвота и понос. В тяжелых случаях развиваются отек мозга, потеря сознания, кома, угнетение дыхания и отек легких. Проявления со стороны сердечно-сосудистой системы: стенокардия, нарушения ритма сердца, сердечная недостаточность, падение артериального давления. При тяжелых отравлениях показано переливание эритроцитарной массы.

При коме в местах давления на кожу могут появляться пузыри. Миоглобинурия, обусловленная некрозом мышц, может приводить к почечной недостаточности. Часто наблюдается цианоз. Возможны дефекты поля зрения, его ухудшение вплоть до слепоты. При офтальмоскопии обнаруживается расширение вен сетчатки, отек диска зрительного нерва, атрофия зрительного нерва. Характерен метаболический ацидоз.

Важно отметить, что при длительном воздействии окиси углерода отравление развивается при более низком уровне карбоксигемоглобина в крови. Если отравление сопровождалось потерей сознания, то спустя 1–3 недели могут развиваться психоневрологические нарушения — от незначительных изменений личности до таких грубых расстройств, как слепота, тугоухость, нарушение координации движений, паркинсонизм. Для подтверждения диагноза определяют содержание карбоксигемоглобина в крови.

### 34.3.2. Углекислый газ

Углекислый газ пропускает лучи ультрафиолетовой и видимой части спектра, которые поступают на Землю от Солнца. В то же время он поглощает инфракрасные лучи и является одним из парниковых газов, вследствие чего принимает участие в процессе глобального потепления. Постоянный рост уровня содержания этого газа в атмосфере наблюдается с начала индустриальной эпохи.

Диоксид углерода играет одну из главных ролей в живой природе, участвуя во многих процессах метаболизма живой клетки. Он образуется в результате пожаров и окислительных реакций у животных, выделяясь в про-

цессе дыхания. Углекислый газ атмосферы — основной источник углерода для растений. Однако ошибкой будет утверждение, что растения только поглощают его в процессе фотосинтеза. В отсутствии освещения они его выделяют.

Углекислый газ в организмах животных имеет физиологическое значение, например участвует в регуляции сосудистого тонуса. Он обладает большой диффузионной способностью, поэтому в выдыхаемом воздухе его содержится практически столько же, сколько в крови. Величина парциального давления  $\text{CO}_2$  в конце выдоха является важным показателем жизнедеятельности организма.

#### 34.3.2.1. Гипокапния

Недостаток углекислого газа в крови (гипокапния, возникающая, например, при гипервентиляции легких) опасен. Содержание углекислого газа в крови поддерживается дыхательными процессами на определенном уровне, отклонение от которого приводит к нарушению биохимического баланса в тканях. Проявляется гипокапния в лучшем случае в виде головокружения, а в худшем — заканчивается потерей сознания.

Гипокапния возникает при глубоком и частом дыхании, которое возникает в состоянии страха, паники или истерики. Искусственная гипервентиляция перед нырянием с задержкой дыхания — самая распространенная причина недостаточности  $\text{CO}_2$ . Также гипокапния может возникнуть при надувании вручную воздушных шариков, надувных матрацев и т. п.

Гипокапния появляется и с возрастом, когда содержание  $\text{CO}_2$  в крови падает ниже 3,5% (норма 6%). Она вызывает стойкое сужение просвета артериол, вызывая симптоматику гипертонической болезни. Причина падения  $\text{CO}_2$  в крови — стресс, вызывающий реакцию дыхательного центра, не изменяющую усиленное выделение  $\text{CO}_2$  легкими даже после окончания действия стрессового фактора. В результате возникает хроническая гипервентиляция легких. Важное значение имеет и гиподинамия. Таким образом, гипокапния может рассматриваться как причина комплекса заболеваний, связанных с гипертонусом сосудов. Его осложнения — инфаркты органов и тканей.

### 34.3.2.2. Гиперкапния

Углекислый газ не токсичен, но и не поддерживает дыхание. По воздействию повышенных концентраций в воздухе на живые организмы его относят к удушающим газам. Даже незначительные повышения концентрации до 2–4% в помещениях приводят к развитию у людей сонливости и слабости.

Большая концентрация  $\text{CO}_2$  в воздухе вызывает гиперкапнию, или отравление углекислым газом (частный случай гипоксии). Опасными считаются уровни около 7–10%, при которых развивается удушье, проявляющее себя в головной боли, головокружении, расстройстве слуха, тошноте, частом поверхностном дыхании, усиленном потоотделении и даже потере сознания (сходно с симптомами высотной болезни), в зависимости от концентрации от нескольких минут до одного часа. Это состояние связано с избытком  $\text{CO}_2$  в крови. Оно может вызываться и задержкой дыхания.

Гиперкапния может возникнуть в следующих случаях: при использовании неисправных дыхательных аппаратов замкнутого цикла; плохо вентилируемых барокамерах; при забивке баллонов акваланга; при использовании компрессора с плохими фильтрами в душном непроветриваемом помещении; при плавании с очень длинной дыхательной трубкой; при задержках дыхания под водой. Многие подводники стараются экономить воздух и задерживают выдох. Это и приводит к отравлению  $\text{CO}_2$ , отчего начинаются головные боли. Лечение проводится чистым кислородом.

Вдыхание воздуха с повышенной концентрацией углекислого газа не приводит к долговременным расстройствам здоровья и после удаления пострадавшего из загазованной атмосферы быстро наступает полное восстановление. Однако при вдыхании воздуха с очень высокими концентрациями  $\text{CO}_2$  смерть от удушья наступает очень быстро.

\*\*\*

Для контроля гиперкапнии и гипокапнии в медицине используют капнограф — анализатор содержания углекислого газа в выдыхаемом воздухе.

Сегодня смеси углекислого газа с воздухом или кислородом используют при отравлении угарным газом, лету-

чими наркотиками и т. п., поскольку  $\text{CO}_2$  оказывает возбуждающее действие на дыхательные центры.

### 34.3.3. Циановодород (синильная кислота)

Синильная кислота содержится в некоторых растениях, коксовом газе, табачном дыме, выделяется при термическом разложении нейлона, полиуретанов. Она вызывает кислородное голодание тканевого типа. При этом наблюдается высокое содержание кислорода как в артериальной, так и в венозной крови, и в результате уменьшение артерио-венозной разницы, резкое понижение потребления кислорода тканями с уменьшением образования в них углекислоты. Синильная кислота и ее соли, растворенные в крови, достигают тканей, где вступают во взаимодействие с трехвалентной формой железа цитохром-оксидазы. Соединившись с цианидом, цитохромоксидаза теряет способность переносить электроны на молекулярный кислород. Вследствие выхода из строя конечного звена окисления блокируется вся дыхательная цепь и развивается тканевая гипоксия. Кислород доставляется к тканям в достаточном количестве с артериальной кровью, но ими не усваивается и переходит в неизмененном виде в венозное русло. Одновременно нарушаются процессы образования макроэргов, необходимых для нормальной деятельности различных органов и систем. Активизируется гликолиз, т. е. обмен с аэробного перестраивается на анаэробный. Также подавляется активность и других ферментов — каталазы, пероксидазы, лактатдегидрогеназы.

В результате тканевой гипоксии, развивающейся под влиянием синильной кислоты, в первую очередь нарушаются функции центральной нервной системы. При остром отравлении наблюдается резко выраженное увеличение частоты и глубины дыхания. Развивающуюся одышку следует рассматривать как компенсаторную реакцию организма на гипоксию. Стимулирующее действие синильной кислоты на дыхание обусловлено возбуждением хеморецепторов каротидного синуса и непосредственным действием яда на клетки дыхательного центра. Первоначальное возбуждение дыхания по мере развития интоксикации сменяется его угнетением вплоть до полной остановки. Причиной этих нарушений являются тканевая гипоксия

и истощение энергетических ресурсов в клетках каротидного синуса и в центрах продолговатого мозга.

Проникая в кровь, синильная кислота снижает способность клеток воспринимать кислород из притекающей крови. Наступает кислородное голодание. А так как нервные клетки больше всех остальных нуждаются в кислороде, они первыми страдают от действия синильной кислоты. В начальном периоде интоксикации наблюдается замедление сердечного ритма. Повышение артериального давления и увеличение минутного объема сердца происходят за счет возбуждения синильной кислотой хеморецепторов каротидного синуса и клеток сосудодвигательного центра, с одной стороны, выброса катехоламинов из надпочечников и вследствие этого спазма сосудов — с другой. По мере развития отравления артериальное давление падает, пульс учащается, развивается острая сердечно-сосудистая недостаточность и наступает остановка сердца.

При этом содержание в крови эритроцитов увеличивается, что находит объяснение в рефлекторном сокращении селезенки в ответ на развивающуюся гипоксию. Цвет венозной крови становится ярко-алым за счет избыточного содержания кислорода, не поглощенного тканями. Артериовенозная разница по кислороду резко уменьшается. При угнетении тканевого дыхания изменяется как газовый, так и биохимический состав крови. Содержание  $\text{CO}_2$  в крови снижается вследствие меньшего образования и усиленного его выделения при гипервентиляции. Это приводит в начале развития интоксикации к газовому алкалозу, который сменяется метаболическим ацидозом, что является следствием активации процессов гликолиза. В крови накапливаются недоокисленные продукты обмена. Увеличивается содержание молочной кислоты, нарастает содержание ацетоновых тел, отмечается гипергликемия. Нарушением окислительно-восстановительных процессов в тканях объясняется развитие гипотермии.

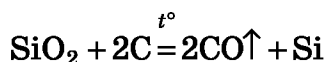
Таким образом, синильная кислота и ее соли вызывают явления тканевой гипоксии и связанные с ней нарушения дыхания, кровообращения, обмена веществ, функции центральной нервной системы, выраженность которых зависит от тяжести интоксикации.

## Глава 35

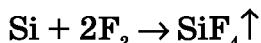
### КРЕМНИЙ

#### 35.1. ХИМИЯ КРЕМНИЯ

Кремний — второй после кислорода элемент земной коры (27,6% масс.). Он входит в состав силикатов и алюмосиликатов, например гранита, базальта, гнейса, глины (каолина)  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , полевого шпата  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ , асбеста  $\text{CaO} \cdot 3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2$ , слюды. Широко распространен минерал кремнезем  $\text{SiO}_2$ . В промышленности кремний (аморфный, кристаллический) получают восстановлением его диоксида углеродом в электрических печах при температуре выше  $1200^\circ\text{C}$ :

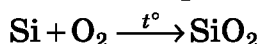


Кремний может выступать в роли окислителя и восстановителя. В соединениях для него характерны степени окисления +4 и -4, редко +2. Как восстановитель он реагирует при комнатной температуре только с фтором:

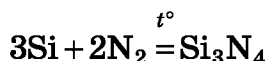
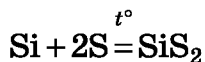


С другими галогенами он реагирует при высоких температурах ( $600\text{--}800^\circ\text{C}$ ).

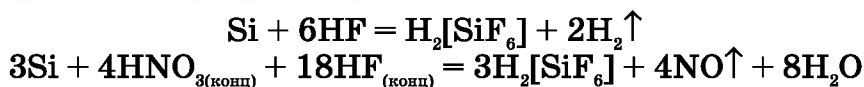
С кислородом аморфный кремний взаимодействует при  $400^\circ\text{C}$ , а кристаллический при  $1200^\circ\text{C}$  и выше:



При высоких температурах (от  $600$  до  $1200^\circ\text{C}$ ) кремний взаимодействует и с более слабыми окислителями, например:

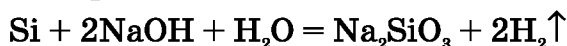


Из сложных веществ при комнатной температуре кремний реагирует только с концентрированной фтороводородной (плавиковой) кислотой или со смесью концентрированных фтороводородной и азотной кислот:

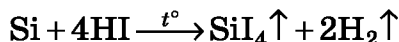




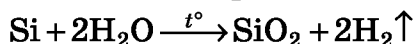
Кремний взаимодействует при комнатной температуре с концентрированными щелочами, а фактически с водой с выделением водорода:



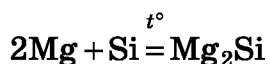
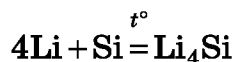
При нагревании от 100 до 400°C кремний реагирует с газообразными галогеноводородами, например:



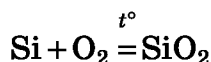
В присутствии следов щелочи кремний при 500°C взаимодействует с водяным паром:



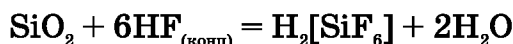
Окислительные свойства кремний проявляет в реакциях с металлами. Он взаимодействует с ними при сплавлении, образуя силициды, например:



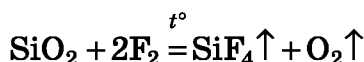
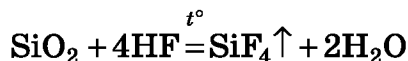
**Оксид кремния (IV)  $\text{SiO}_2$**  (диоксид кремния, кремниевый ангидрид) очень распространен в природе в виде минерала кремнезема (горный хрусталь, яшма, агат, халцедон). Аморфный кремнезем встречается в виде минерала опала, а также кизельгура (инфузорной земли). Он обладает большой удельной поверхностью и исключительной сорбционной способностью. Получить  $\text{SiO}_2$  можно при высокой температуре (более 400°C) взаимодействием простых веществ:



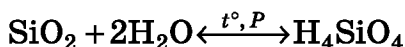
Кристаллический оксид кремния (IV) химически инертен. Он реагирует при комнатной температуре только с плавиковой кислотой:



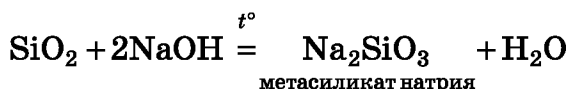
При температуре около 400°C он взаимодействует с газообразным фтороводородом и фтором:



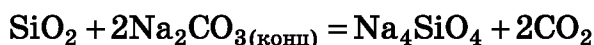
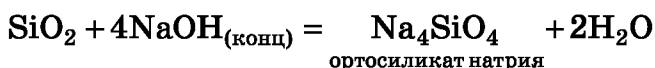
Кристаллический оксид кремния не реагирует с водой, но аморфная форма химически более активна. При высоком давлении и нагревании до 150°C она растворяется в воде, образуя ортокремниевую кислоту:



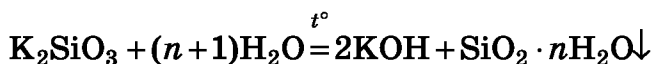
$\text{SiO}_2$ , как кислотный оксид, при сплавлении реагирует со щелочами, основными оксидами и некоторыми солями, например:



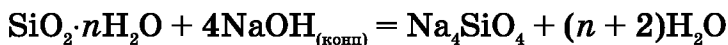
Аморфный  $\text{SiO}_2$  медленно реагирует с концентрированными щелочами и карбонатами щелочных металлов (при комнатной температуре), образуя соли ортокремневой кислоты:



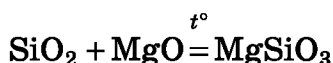
Существует большое число кремниевых кислот общей формулы  $x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{SiO}_2$ . Метакремниевая кислота  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  в свободном виде не выделена, но получена слабая ортокремниевая кислота  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ . При ее длительном стоянии образуются поликремниевые кислоты:  $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_{10}\text{Si}_2\text{O}_9$ . При упаривании раствора  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  образуются коллоидные растворы поликремниевых кислот — золи, переходящие в студенистые осадки — гели. Их получают разложением солей — мета- и ортосиликатов или тетрахло-рида кремния горячей водой, например:



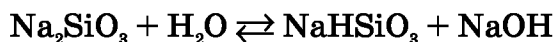
Высушивание и прокаливание этих гелей дает силикагели, характеризующиеся высокой адсорбирующей способностью. Кремниевые кислоты полностью переводятся из осадка в раствор действием концентрированных щелочей с образованием солей — силикатов:



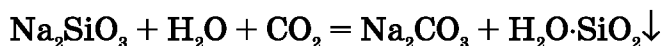
Эти соли имеют сложный состав, например в природе встречаются:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  — каолин,  $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  — асбест. Силикаты получают также при сплавлении  $\text{SiO}_2$  с основными оксидами и щелочами или с солями легко разлагающихся кислот, например:



Силикаты щелочных металлов растворимы в воде. Их растворы (жидкое стекло) в результате гидролиза имеют щелочную реакцию среды:



Силикаты легко разлагаются многими разбавленными кислотами, даже такой слабой, как угольная:



Силикаты взаимодействуют в расплаве с карбонатами щелочных металлов.

Кремниевые кислоты широко используются в качестве активных сорбентов. Желеобразные растворы натриевых и калиевых солей поликремниевых кислот известны под названием жидкое стекло. Их применяют как силикатный клей, для пропитки древесины и пр.

## 35.2. КРЕМНИЙ В БИОЛОГИИ

Кремний присутствует в волокнах тканей всех растений (0,02–0,15% масс.). Больше всего его в хвощах, мхах, злаках, пальмах. Особенно много кремния в растениях, растущих в степных, полупустынных, пустынных и горных районах. Хотя его содержание в грунтовых водах невелико (20–50 мг/л), он поглощается растениями в значительных количествах: за год с 1 га зерновые извлекают 105–120 кг  $\text{SiO}_2$ , бук — 63 кг, ель — 54, клевер — 20, овощи — 10, картофель — 8 кг. Особенно много кремния могут накапливать некоторые морские растения (например, диатомовые водоросли).

Простейшие одноклеточные организмы (раковинные амёбы, радиолярии, фораминиферы) имеют скелеты из кремнезема — диоксида кремния. У губок, морских звезд и ежей он также составляет основу скелета, при отмирании они образуют на дне океана мощные отложения  $\text{SiO}_2$ .

В холодных водах преобладает ил, обогащенный кремнием, а в тропических морях — известковый ил с его низким содержанием.

По содержанию в организме высших животных ( $10^{-8}\%$  масс.) кремний относится к примесным микроэлементам. В организм он поступает с пищей и воздухом. Его содержат продукты растительного происхождения: овес, просо, пшеница (цельное зерно), отруби, рис, ячмень, ботва репы и свеклы, горчица листовая, капуста, кукуруза, лук, морковь, огурцы, одуванчик, пастернак, салат-латук, сельдерей, семечки подсолнечника, томаты, тыква, фасоль, хрен, шпинат, абрикосы, бананы, изюм, инжир, вишня, слива, земляника садовая и лесная, финики, яблоки. Кроме того, он находится в кисломолочных продуктах, а также в лекарственных растениях (полевой хвощ, горец птичий (спорыш), пырей, крапива, мать-и-мачеха).

Кремний является жизненно необходимым и для животных, и для человека. Он содержится во всех их тканях и органах, но больше всего его в легких, эпидермисе кожи, связках, хрящах, волосах, лимфоузлах, почках, ногтях. Он концентрируется в печени, надпочечниках, хрусталике (содержит в 25 раз больше кремния, чем глазная мышца).

Кремний в составе биомолекул связан только с атомами кислорода. Так как песок  $\text{SiO}_2$ , содержащийся в природе, в воде не растворим (в ней могут содержаться коллоидные силикаты и кремниевые кислоты), считается, что кремний попадает в организм животных в основном воздушным путем через легкие в виде пылевидного  $\text{SiO}_2$ .

Кремний способствует общему укреплению тканей, придает гибкость сосудам, стимулирует рост волос и ногтей, обеспечивает проведение импульсов в нервной системе, нормализует энергетические процессы. Присутствуя в коже и костях, он, возможно, участвует в образовании перекрестных связей в молекуле коллагена.

### 35.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ

В крови содержание кремния незначительно, но когда оно уменьшается, у человека ухудшается психическое состояние, волосы становятся тонкими и ломкими, начинается облысение, кожа теряет эластичность. Недостаток

соединений кремния в организме приводит к заболеваниям кожи и костей. Его дефицит и нарушение обмена отмечают при патологических процессах в легких, почечнокаменной болезни, дерматитах и др. У животных дефицит кремния сопровождается замедлением роста, нарушением развития костей и снижением содержания гексозаминов в эпифизе и зонах роста.

С нарушением обмена кремния связывают также возникновение гипертонии, ревматизма, язвы, малокровия. Попадание избытка кремния в организм вызывает лейкоцитоз. Особенно опасно вдыхание в большом количестве соединений кремния, например с дымом цементных заводов, горных предприятий и т. п. Это приводит к тяжелому заболеванию легких — силикозу (склероз ткани легких). Важно отметить, что при заболевании туберкулезом или раком выведение кремния почками уменьшается, поскольку в злокачественных опухолях его содержание увеличивается в 3–6 раз. При зобе его накапливается в 3–4 раза больше, чем в здоровой щитовидной железе.

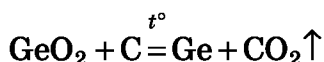
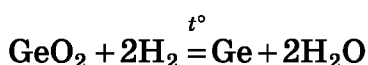
Сегодня известны трансплантаты из кремниевых полимеров (полисилоксаны), а также некоторые медицинские препараты на основе кремния. В частности, органические производные кремния, являющегося структурным аналогом углерода, применяются для снижения уровня холестерина в организме.

## Глава 36

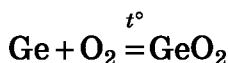
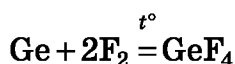
### ГЕРМАНИЙ

#### 36.1. ХИМИЯ ГЕРМАНИЯ

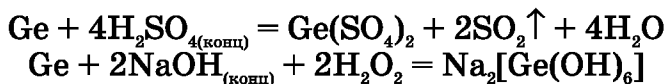
Германий — малораспространенный элемент (в земной коре содержится около  $10^{-4}\%$  масс.). Встречается в виде  $\text{GeS}_2$  как примесь к сульфидам цинка, меди, серебра. Германий получают восстановлением из диоксида при  $300\text{--}800^\circ\text{C}$  водородом, углем, оксидом углерода (II), например:



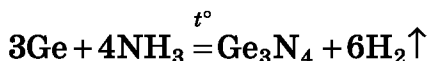
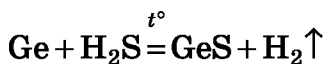
Это малоактивный амфотерный металл. В соединениях для него характерна степень окисления +4, но встречается и +2. На воздухе покрывается оксидной пленкой. При повышенной температуре германий окисляется галогенами, кислородом, серой, например:



Германий не реагирует с водой, разбавленными кислотами, щелочами, но взаимодействует с концентрированными кислотами — сильными окислителями и концентрированными щелочами (в присутствии пероксида водорода):

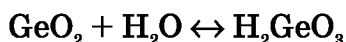


При повышенной температуре ( $200\text{--}700^\circ\text{C}$ ) германий реагирует с концентрированной фтороводородной кислотой, сероводородом и газообразным аммиаком, например:

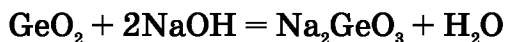


Германий образует единственный оксид  $\text{GeO}_2$ . Его получают при сжигании металла в кислороде при  $700^\circ\text{C}$ . Он

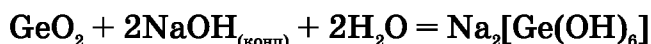
является амфотерным с более выраженными кислотными свойствами, например медленно реагируя с водой, образует неустойчивую германиевую кислоту:



$\text{GeO}_2$  реагирует также с разбавленными растворами щелочей, образуя соли — германаты:



а с более концентрированными растворами — комплексные соли:



$\text{GeO}_2$  реагирует в расплаве с карбонатами щелочных металлов и оксидами щелочноземельных металлов, образуя германаты, а с концентрированной  $\text{HCl}$  — при кипячении.

Основная масса германия применяется в полупроводниковой технике. Его соединения токсичны, особенно органические.

## 36.2. ГЕРМАНИЙ В БИОЛОГИИ

Среди немногих растений, способных абсорбировать германий и его соединения из почвы, лидером является женьшень (до 0,2% масс.). Германий содержат чеснок, камфара и алоэ, используемые в профилактике и лечении различных заболеваний человека.

Германий относится к редким микроэлементам, поэтому присутствует во многих пищевых продуктах в микроскопических дозах, например в томатном соке, бобах, молоке, лососине. Для обеспечения суточной потребности организма человека в германии необходимо выпивать, например, до 10 л томатного сока в день или съедать до 5 кг лосося, что нереально.

По содержанию в организме человека ( $10^{-5}$ – $10^{-6}$ % масс.) германий относится к микроэлементам. Большое количество германия содержится в желудке, тонком кишечнике, костном мозге, селезенке и крови. Причем высокое его содержание в желудке и кишечнике показывает, что процесс его всасывания в кровь имеет пролонгированное действие. Установлено, что соединения германия усиливают процессы кроветворения в костном мозге. Органический

германий способствует выработке гамма-интерферонов, которые активируют специфические иммунные клетки (Т-лимфоциты), основной задачей которых является антивирусная и противоопухолевая защита организма.

Среди биологических свойств германия также можно отметить его способности:

- обеспечивать перенос кислорода в тканях организма;
- повышать иммунный статус организма;
- проявлять противоопухолевую активность;
- улучшать кровообращение, усиливать микроциркуляцию в сосудах, повышать эластичность сосудов;
- стимулировать насыщение тканей кислородом, что способствует улучшению мозговой деятельности и омоложению клеток;
- укреплять иммунную систему организма путем активизации собственных защитных сил организма;
- нормализовать метаболизм, ускорять заживление ран, улучшать состояние ЦНС, повышать работоспособность и ускорять восстановление после тяжелых физических нагрузок.

### 36.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ

Для медицинских нужд германий первыми начали применять в Японии. В середине XX в. было обнаружено, что органический германий, синтез которого был разработан в нашей стране, обладает широким спектром биологического действия (см. выше). Клинические испытания различных германийорганических соединений показали, что они в разной степени влияют на организм. Из применяемых сегодня препаратов на основе германия следует отметить иммуностимуляторы и цитостатики. Заметим, что многие неорганические соединения германия малотоксичны, что также открывает возможности их применения в медицине.

#### Антигипооксидант

Молекула германия, попадая в ткани организма, захватывает шесть молекул кислорода, предупреждая развитие кислородной недостаточности (гипоксии) на тканевом уровне. Переноса кислород, германий уменьшает



риск развития кровяной гипоксии, возникающей при уменьшении содержания гемоглобина, способного присоединить кислород. Эти процессы обычно развиваются при кровопотерях, отравлении окисью углерода, радиационных воздействиях. Наиболее чувствительны к кислородной недостаточности центральная нервная система, мышцы сердца, ткани почек и печени.

Органический германий способствует индукции гамма интерферонов, которые подавляют процессы размножения быстро делящихся клеток и активируют специфические клетки (Т-киллеры), противовирусную и противоопухолевую защиту, иммуномодулирующие и радиозащитные функции лимфатической системы.

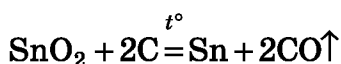
В процессе изучения патологических тканей и тканей с первичными признаками многих заболеваний было установлено, что они всегда характеризуются недостатком кислорода и повышенной кислотностью, которая оказывает крайне негативное воздействие на клетки организма. Удаление кислых ионов  $H^+$  возможно за счет реакции с кислородом. Следовательно, гарантией нормального функционирования всех систем организма должен быть беспрепятственный транспорт кислорода в тканях. Органический германий, как отмечалось, обладает ярко выраженной способностью доставлять кислород в любую точку организма, образуя с ним органический сесквиоксид. Катион водорода активно взаимодействует с кислородом германиевых сесквиоксидов и удаляется из тканей.

## Глава 37

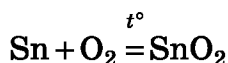
### ОЛОВО

#### 37.1. ХИМИЯ ОЛОВА

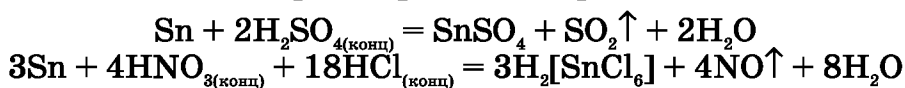
Содержание олова в земной коре невелико — около  $10^{-3}\%$  масс. Его основной минерал — касситерит (оловянный камень)  $\text{SnO}_2$ . Олово получают восстановлением из его диоксида ( $300\text{--}800^\circ\text{C}$ ) водородом, углем, оксидом углерода (II), например:



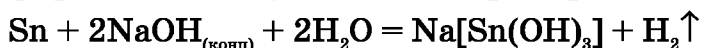
Олово — малоактивный металл. При нагревании окисляется активными неметаллами: кислородом, галогенами, серой, образуя соединения, в которых проявляет высшую степень окисления +4 (имеет и +2), например:



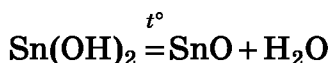
Олово не реагирует с водой, разбавленными кислотами и щелочами, но окисляется кислотами — сильными окислителями, а также растворяется в царской водке:



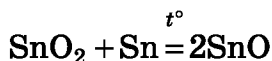
Олово — амфотерный металл, поэтому реагирует с концентрированными щелочами, например:



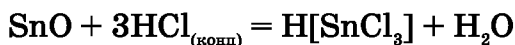
Оксид  $\text{SnO}$  получают термическим разложением гидроксидов олова (II):



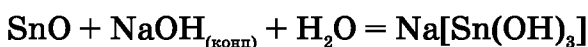
либо восстановлением диоксида олова  $\text{SnO}_2$  при  $1000^\circ\text{C}$ :



$\text{SnO}$  не реагирует с водой. Он проявляет амфотерные свойства, реагируя с кислотами, например:



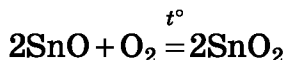
и с концентрированными щелочами, например:



Оксид олова (II) реагирует при сплавлении с оксидами щелочных и щелочноземельных металлов, а также с карбонатами натрия и калия, например:



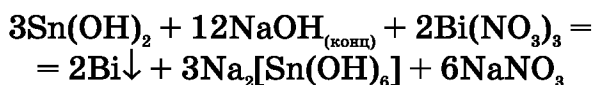
При температуре выше  $200^\circ\text{C}$  SnO окисляется кислородом:



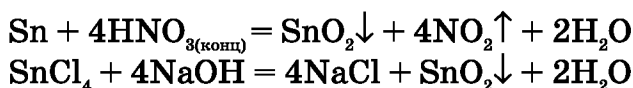
$\text{Sn}(\text{OH})_2$  получают действием разбавленных щелочей или концентрированного водного раствора аммиака на растворимые соли олова (II). Это слабое нерастворимое в воде основание. Оно проявляет амфотерные свойства, поэтому реагирует и с кислотами, и со щелочами, например:



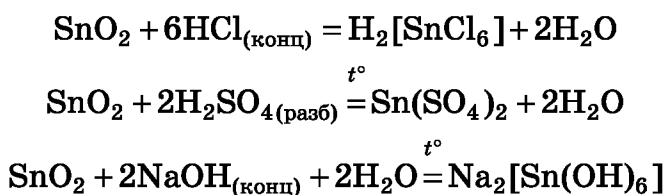
$\text{Sn}(\text{OH})_2$  и соли олова  $\text{Sn}^{2+}$  — сильные восстановители (в щелочной среде):



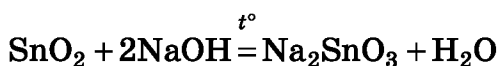
Оксид олова (IV)  $\text{SnO}_2$  получают в соответствии с реакциями:



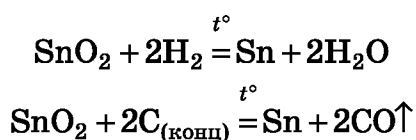
Он не реагирует с водой, а с кислотами и щелочами проявляет амфотерные свойства, вступая в реакцию с горячей разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а также с концентрированными кислотами и щелочами в соответствии с реакциями:



Оксид олова (IV) сплавляется со щелочами и оксидами щелочных и щелочноземельных металлов, например:



Он проявляет окислительные свойства, реагируя при 500–800°C с такими восстановителями, как водород и углерод:



$\text{Sn}(\text{OH})_4$  и  $\text{H}_2\text{SnO}_3$  в свободном виде не выделены.

Олово идет на изготовление жести, сплавов, фольги. Его сульфид  $\text{SnS}_2$  («сусальное золото») используется в качестве покрытий изделий.  $\text{SnF}_2$  — добавка к зубным пастам.

## 37.2. ОЛОВО В БИОЛОГИИ

Этот металл относится к токсичным ультрамикроэлементам. В растениях, где его содержание колеблется в широких пределах, олово открыто в середине XIX в. Наибольшее количество содержится в семенах подсолнечника и гороха. В овощах концентрация олова невелика (1 мкг/г и ниже). Растением-индикатором, произрастающим на почве с высоким содержанием олова, является седмичник европейский.

У животных содержание олова выше, чем в растениях, но и здесь оно относится к микроэлементам ( $\sim 10^{-4}\%$ ). Больше всего его содержится в мышцах тресковых рыб (до 130 мкг/г) и мышечной ткани крупного рогатого скота. Олово попадает в организм человека с продуктами в жестяных оловянных банках. В кислой среде оно растворяется и в виде солей попадает в кровь, проявляя в высоких концентрациях токсичное действие.

В организме человека олово присутствует постоянно. Основные источники: овощи, жиры, жирная рыба. Больше всего олова в эмали зубов (до 93 мг/кг), ногтях (до 12 мг/кг) и костях (до 1,4 мг/кг). На почки, сердце и тонкий кишечник приходится 0,1 мкг/г. В 100 мл крови содержится 0,014 мг олова: основное количество — 0,011 мг — в форменных элементах и 0,002 мг — в плазме.

Олово входит в состав желудочного фермента гастри-на. Оно оказывает влияние на активность флавиновых ферментов, способно усиливать процессы роста. Выводится олово из организма с мочой, калом и потом.

### 37.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ

В опытах на животных установлено, что дефицит олова сопровождается замедлением роста и привеса, нарушением минерального состава, ухудшением слуха. Однако особенно опасен его избыток. По токсическому воздействию олово сходно со свинцом. Оно является ядом, действующим на ЦНС вначале возбуждающе, а затем парализующе. Токсичная доза для человека составляет 2 г. При отравлении наблюдаются диарея, рвота, общая слабость, паралич одних отделов ЦНС и возбуждение других, в результате чего развивается атаксия, скованность движений, иногда судороги. При хроническом воздействии олова прежде всего страдают зрительные нервы.

Исследования показали, что в жилых помещениях вблизи автострад содержится избыток олова. Это создает условия для появления злокачественных заболеваний, так как при отравлении оловом в организме повышается содержание кальция и уменьшается количество магния, препятствующего образованию раковых клеток. Увеличив дозу магния, можно уменьшить токсичность олова и облегчить его выделение из организма.

В медицине в XIX — начале XX в. преципитат олова применялся наружно при помутнении роговицы; хлористое олово — в виде пилюль или растворов при эпилепсии и некоторых неврозах, ленточных глистах, наружно — при экземе. В настоящее время олово в фармакологии не используется, но в медицинской практике находят применение различные материалы, в частности, пломбировочные, содержащие олово. Так, оно входит в состав серебряной амальгамы (28%) для изготовления пломб. Фторид олова (II) используется как средство против кариеса зубов, так как при взаимодействии с гидроксипатитом  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , содержащемся в зубах, образуются более устойчивые к кислым средам  $\text{Sn}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$  или  $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)\text{F}_3$ .

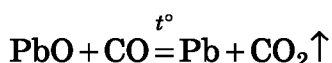
Известны и органические препараты олова: сталинон (противофурункулезный) и трибутилбензоат олова в водно-спиртовом растворе (противогрибковый).

## Глава 38

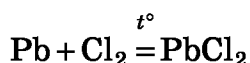
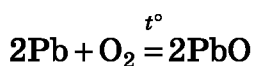
### СВИНЕЦ

#### 38.1. ХИМИЯ СВИНЦА

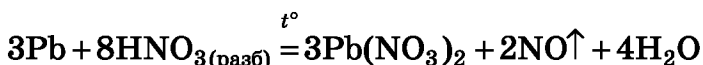
Содержание свинца в земной коре составляет около  $10^{-3}\%$  масс. Основной минерал — галенит (свинцовый блеск)  $\text{PbS}$ . Металл получают восстановлением из оксида при  $300\text{--}800^\circ\text{C}$  водородом, углем, оксидом углерода (II), например:



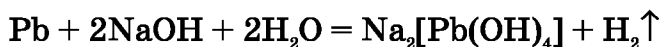
При комнатной температуре на воздухе свинец покрывается оксидной пленкой, потому малоактивен. Кроме того, он пассивирует в воде, соляной, разбавленной серной и концентрированной азотной кислотах. При  $200\text{--}600^\circ\text{C}$  свинец окисляется кислородом, галогенами, халькогенами, например:



Свинец реагирует с горячей разбавленной азотной кислотой:

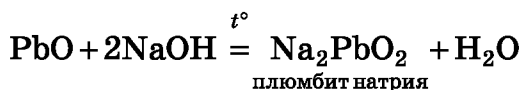


При комнатной температуре он взаимодействует с концентрированными щелочами, например:

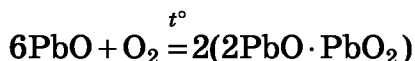


Оксид свинца (II)  $\text{PbO}$  получают разложением  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  или некоторых солей, например  $\text{PbCO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Это порошкообразное вещество, не реагирующее с водой.

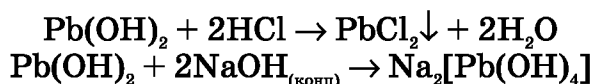
Этот оксид проявляет амфотерные свойства, реагируя с кислотами и концентрированными горячими растворами щелочей. При  $400^\circ\text{C}$  сплавляется со щелочами, например:



Оксид свинца (II) окисляется кислородом при повышенной температуре:

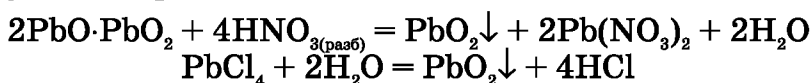


Гидроксид свинца (II)  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  получают действием разбавленных щелочей или концентрированного раствора аммиака на соли свинца. Это слабое амфотерное основание, которое реагирует и с кислотами, и с концентрированными щелочами:

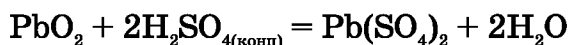


При  $100^\circ\text{C}$  оно разлагается с образованием  $\text{PbO}$ .

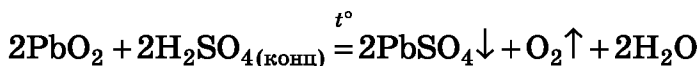
Оксид свинца (IV)  $\text{PbO}_2$  получают в соответствии со следующими реакциями:



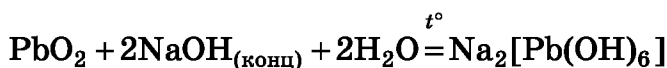
Этот оксид не реагирует с водой, разбавленными кислотами и щелочами, но взаимодействует с концентрированными кислотами при комнатной температуре:



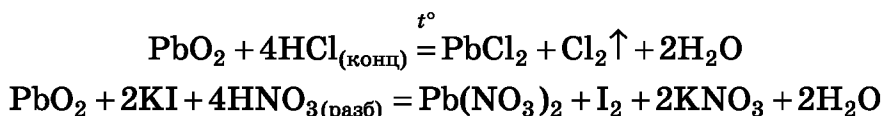
и при нагревании:



Он медленно реагирует при кипячении с концентрированными щелочами, например:



Оксид свинца (IV) — сильный окислитель. Это видно из следующих реакций:



Гидратная форма  $\text{Pb}^{+4}$  в свободном виде не выделена.

## 38.2. БИОЛОГИЧЕСКИЕ И МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ

Соединения свинца, особенно органические, очень токсичны. Взрослый человек получает от 150 до 400 мг

свинца в год и его концентрация в крови и других биожидкостях составляет до 25 мг/100 мл. Безопасной для человека считается суточная доза 0,2–2 мг Pb. Биологическая активность свинца определяется его способностью проникать в организм и накапливаться, например в костях в форме труднорастворимого фосфата  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ . Свинец и его соединения относятся к ядам, действующим на нервную, сердечно-сосудистую систему и кровь. Ионы  $\text{Pb}^{2+}$  являются сильными комплексообразователями, образуя прочные соединения со многими биомолекулами, которые нарушают синтез белка, энергетический баланс клетки и ее генетический аппарат. Они могут взаимодействовать с группами SH-белков, блокируя их.

Катионы свинца ингибируют ацетилхолин, щелочную фосфатазу, аденозин-трифосфатазу, карбоангидразу, цитохромоксидазу, рибонуклеазу, уреазу, холинэстеразу и другие, образуя комплексы с аминокислотами. Максимальное ингибирующее действие наблюдается при концентрации свинца  $10^{-3}$  М. Отмечается, что концентрации  $10^{-6}$  М и ниже могут активировать, например, холинэстеразу. Если первый эффект объясняют образованием соединения свинца с активным центром фермента, то второй — соединением типа фермент — металл — субстрат.

Ионы свинца обладают сродством к фосфатным группам ДНК и его азотистым основаниям, особенно к цитозину. Это изменяет конформацию нуклеиновых кислот на разных уровнях организации, влияя на их свойства, и тем самым определяет еще один механизм токсического действия свинца. Установлено также, что присутствие свинца в продуктах питания влияет на развитие кариеса. Это характерно для городов, где расположены производящие свинец предприятия. Он накапливается в кариозных зубах и проникает в определенные зоны дентина. В слюне здорового человека содержание свинца не должно превышать 1 мкг/100 мл.

Выбросы газов, содержащих свинец (тетраэтилсвинец — антидетонационная добавка к топливу), отравляют не только атмосферу, но и почву, воду и продукты питания. Только в Северной Америке выбросы в атмосферу составляют 200 тыс. т свинца ежегодно. Отравление свинцом (сатурнизм) представляет собой пример наиболее ча-



стого заболевания, обусловленного воздействием окружающей среды. В большинстве случаев речь идет о поглощении и накоплении свинца в малых дозах, пока его концентрация не достигнет критического уровня, необходимого для токсического проявления.

Существуют острая и хроническая формы сатурнизма. Острая форма возникает при попадании значительных доз свинца через желудочно-кишечный тракт, вдыхании содержащих его паров или при распылении свинцовых красок. Хроническое отравление наиболее часто возникает у детей, лижущих поверхность предметов, окрашенных свинцовой краской. Хроническое отравление может развиваться при использовании плохо обожженной керамической посуды, покрытой эмалью, содержащей свинец; при употреблении зараженной воды, особенно в старых домах, где канализационные трубы содержат свинец; при злоупотреблении алкоголем, изготовленным в перегонном аппарате, содержащим свинец. Проблема хронической интоксикации связана также с применением тетраэтилсвинца при ожогах в качестве антишокового препарата.

Для возникновения клинических признаков сатурнизма необходимо около 80 мг свинца на 100 мл крови. Попадая оральным путем, свинец абсорбируется в кишечнике и достигает печени, откуда с желчью вновь переходит в двенадцатиперстную кишку. Одна часть свинца реабсорбируется, другая удаляется с испражнениями. Если свинец попадает через дыхательные пути, он быстро достигает кровотока и тогда его действие максимально. Из крови свинец экскретируется почками, часть его депонируется в костях. Он ингибирует действие многих ферментов, а также инкорпорацию железа в организме, в результате чего в моче резко увеличивается количество свободного протопорфирина. Это является клиническим признаком сатурнизма. Органами-мишенями при отравлении свинцом являются кроветворная и нервная системы, а также почки. Менее значительный ущерб сатурнизм наносит желудочно-кишечному тракту.

Один из основных признаков болезни — анемия, возникающая в результате усиленного гемолиза. Она характеризуется «точечным крапом» эритроцитов в виде базофильных гранул, хорошо выявляемых при окраске мети-

леновым синим. На уровне нервной системы отмечается поражение головного мозга и периферических нервов. Сатурнизм — обусловленная энцефалопатия — чаще наблюдается у детей, реже у взрослых. В головном мозге выражен диффузный отек серого и белого вещества в сочетании с дистрофическими изменениями кортикальных и ганглионарных нейронов, демиелинизация белого вещества. В капиллярах и артериолах отмечается пролиферация эндотелиоцитов. Мозговые поражения клинически сопровождаются конвульсиями и бредом, иногда приводя к сонливости и коме. Из периферических нервов чаще всего поражаются двигательные нервы мышц (демиелинизация с последующим повреждением осевых цилиндров). Тяжелее всего страдают мышцы-разгибатели кисти, которые приобретают вид «рогов оленя». Паралич приводит к положению «согнутой ноги».

Признаки, свидетельствующие о почечных нарушениях при сатурнизме, менее очевидны. Обычно это проявляется в дисфункции, обусловленной повреждением проксимальных извитых канальцев почек в виде аминоацидурии, гликозурии и гиперфосфатурии (синдром Фанкони). Причина не совсем ясна, но экспериментально доказано, что соли свинца аккумулируются в митохондриях и нарушают митохондриальное дыхание. При хроническом сатурнизме характерно появление кислотоустойчивых внутриядерных включений в эпителиальных клетках проксимальных канальцев нефрона. Эти включения содержат магний, кальций, свинец и протеины. У некоторых больных может наблюдаться развитие хронического тубулоинтерстициального нефрита и почечной недостаточности.

Для хронического сатурнизма характерно развитие хронического гингивита и появление в полости рта темной каемки на десне, так называемой свинцовой десны (то же при отравлении ртутью и висмутом). Скопление свинца в эпифизарных концах трубчатых костей у детей имеет характерный вид на рентгенограммах. При отравлении свинец угнетает митохондриальную феррохелатазу, в результате чего резко повышается концентрация протопорфирина в эритроцитах.

Препараты на основе свинца.  $\text{PbO}$  — антисептик для приготовления ацетата и свинцового пластыря при гнойно-воспалительных заболеваниях кожи, фурункулезе, экземах, ожогах;  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  — вяжущее средство при воспалительных заболеваниях кожи и слизистых оболочек (свинцовая примочка). Эти препараты применяют только наружно. Антисептическое действие связано с тем, что ионы свинца (II), вступая в реакции с цитоплазмой микробных клеток и тканей, образуют гелеобразные альбуминаты, что затрудняет проникновение микробов внутрь клеток.

## Глава 39

### ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ IVB

#### 39.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

К элементам подгруппы IVB относятся четыре металла: титан (Ti), цирконий (Zr), гафний (Hf) и курчатовий (Ku). Все они относятся к *d*-элементам и имеют конфигурацию валентных подуровней в невозбужденном состоянии  $(n-1)d^2ns^2$ , а в возбужденном —  $(n-1)d^2ns^1np^1$ . Для этих элементов наиболее характерны валентность 4 и степень окисления +4. Кроме того, титан проявляет валентности 2 и 3 и, соответственно, степени окисления +2 и +3. В подгруппе сверху вниз устойчивой становится высшая степень окисления (+4) и снижается стабильность соединений элементов в низших (табл. 21).

Таблица 21

Некоторые свойства элементов подгруппы IVB

Характеристика	Ti	Zr	Hf
Валентные электроны	$3d^24s^2$	$4d^25s^2$	$5d^26s^2$
Степени окисления в соединениях	+2, +3, +4	+4	+4
Относительная атомная масса	47,880	91,224	178,490
Радиус атома, нм	0,145	0,160	0,159
Энергия ионизации, кДж/моль	658	659,6	642
Относительная электроотрицательность	1,54	1,22	1,3
Стандартный окислительно-восстановительный потенциал $E_{\text{Э}^{2+}/\text{Э}}^\circ$ , В	-1,63*	-1,55	-1,7
Плотность, г/см <sup>3</sup>	4,54	6,49	13,31
Температура плавления, °C	1660	1855	2230
Температура кипения, °C	3287	4377	5197

Примечание. \* —  $E_{\text{Э}^{2+}/\text{Э}}^\circ$ .

Титан содержится в земной коре в количестве 0,41% масс., т. е. относится к редким элементам. Важнейшие минералы титана: рутил  $\text{TiO}_2$ , титаномагнетит  $(\text{Fe}, \text{Ti})\text{O}_3 \cdot n\text{Fe}_3\text{O}_4$ , перовскит  $(\text{CaTi})\text{O}_3$  и ильменит  $(\text{Fe}, \text{Ti})\text{O}_3$ . Массовая доля циркония в земной коре составляет  $2,1 \cdot 10^{-2}\%$ . Он относится к редким рассеянными элементам.

Цирконий содержится в минералах бадделеите  $\text{ZrO}_2$  и цирконе  $\text{ZrSiO}_4$ . Массовая доля гафния в земной коре составляет  $4,2 \cdot 10^{-4}\%$ . Он собственных минералов не образует, но присутствует как примесь во всех минералах циркония. Курчатовий в природе не встречается и в литературе не описан.

Получают эти металлы либо восстановлением из соединений расплавленными активными металлами или углеродом (титан, цирконий), либо разложением солей (гафний). Все они сильные восстановители. При нагревании реагируют с неметаллами-сильными окислителями и водородом, образуя с ним нестехиометрические соединения.

При комнатной температуре они не взаимодействуют с разбавленными кислотами и водой, однако реагируют при нагревании, особенно с концентрированными кислотами. В отличие от циркония и гафния, титан при комнатной температуре реагирует с концентрированными щелочами, т. е. проявляет амфотерность.

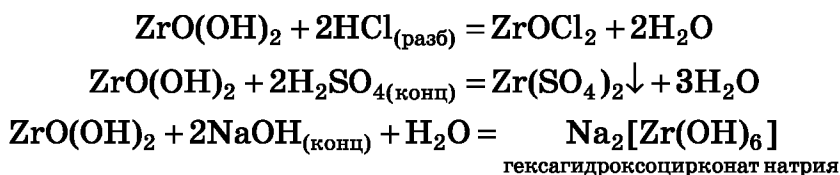
Титан, как и другие металлы этой подгруппы, в водных растворах не образует простых катионов (например,  $\text{Ti}^{4+}$  и т. д.), а склонен образовывать оксидкатионы  $\text{TiO}^{2+}$ .

Известны оксиды титана и циркония, являющиеся нестехиометрическими соединениями, общего состава  $\text{Э}_n\text{O}_{2n-1}$ . Наиболее распространены и изучены амфотерные оксиды четырехвалентного титана  $\text{TiO}_2$ , циркония  $\text{ZrO}_2$  и гафния  $\text{HfO}_2$ . Это белые термически устойчивые и химически стойкие кристаллические вещества, из раствора осаждающиеся в виде гидратов. Оксиды не реагируют с разбавленными кислотами, щелочами, гидратом аммиака, водой, но реагируют с горячей концентрированной серной и плавиковой кислотами, а при температуре более  $1000^\circ\text{C}$  сплавляются со щелочами, т. е. амфотерны. Кроме того, при температуре выше  $800^\circ\text{C}$   $\text{TiO}_2$  сплавляется с карбонатами магния и щелочноземельных металлов, а также с оксидами некоторых металлов ( $\text{CoO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ), например:

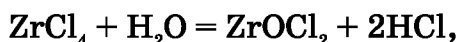


Гидроксиды металлов подгруппы IVB неизвестны. При добавлении щелочей к растворам соединений четырехва-

лентных титана и циркония выпадают осадки. После их высушивания получают дигидроксиды оксидов титана  $\text{TiO}(\text{OH})_2$ , циркония  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  и гафния  $\text{HfO}(\text{OH})_2$ . Они не реагируют с водой, разбавленными кислотами, но взаимодействуют с концентрированными кислотами и разлагаются при нагревании. Дигидроксид оксида циркония обладает амфотерностью, т. е. реагирует с кислотами и концентрированными растворами щелочей, например:



Металлы подгруппы IVB не образуют солей (за редким исключением). Так, соединения  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{TiOSO}_4$ ,  $\text{TiOCl}_2$  и др., а также все тетрагалогениды, кроме фторидов, являются ковалентными соединениями. Для циркония (IV) известны ковалентные соединения с различными неметаллами. Тетрагалогениды циркония (IV) химически активны, в частности, способны реагировать с водой (кроме тетрафторида), например:



а также с восстановителями и щелочами. Описаны и ковалентные соединения гафния (IV) с различными неметаллами, аналогичные соединениям циркония и титана.

Оксид титана (IV) используют для получения белой краски. Диоксид циркония применяется в стекольной промышленности и для получения глазурей и эмалей, а гафния — для изготовления оптических стекол. Посуда на основе циркония является химически стойкой. Соединения циркония применяются для изготовления дезодорантов для тела.

## 39.2. БИОЛОГИЧЕСКИЕ И МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ

### 39.2.1. Титан

У человека суточное поступление титана с продуктами питания и водой составляет 0,85 мг. Выводится титан с мочой и калом (0,33 и 0,52 мг соответственно). Этот элемент является постоянной составной частью организма и

выполняет определенные жизненно важные функции: повышает эритропоэз, катализирует синтез гемоглобина, иммуногенез. Комплексоны титана стимулируют фагоцитоз и активируют реакции клеточного и гуморального иммунитета. Он содержится в костной и мышечной тканях, крови, зубной эмали. Содержание титана в крови человека колеблется от 2,3 до 20,7 мг% на золу. Цельная кровь содержит 6,53 мкг% титана, эритроциты — 2,34, плазма — 2,39, лейкоциты — 0,0067 мкг%.

Распределение титана в различных отделах головного мозга неравномерно. Наибольшее его количество обнаружено в слуховом центре и зрительном бугре. Он постоянно присутствует в женском молоке в количестве 14,7 мг%. Самое высокое содержание титана в кобыльем молоке. Постоянное присутствие титана в эмбрионе указывает на проходимость плаценты для циркулирующих в крови его соединений.

В экспериментах на растениях и животных путем определения реакции организма на добавку титана отмечено возникновение ряда заболеваний при нарушении его обмена. В развернутой фазе острого лейкоза, при гастрогенной железодефицитной анемии, постгеморегической анемии, раке, язвенной болезни желудка и оперативном вмешательстве в ранние послеоперационные сроки содержание титана в крови снижается. Нарушение его обмена отмечено также при болезни Боткина, токсикозе и нефропатии беременных, у больных микробной экземой и нейродермитом, при ожогах. При повышении дозы титана в организме ответная реакция организма сначала возрастает, затем достигает нормы.

Титан благодаря инертности к тканям организма широко применяется в медицине — протезирование (в том числе стоматология), медицинские инструменты, присыпки, наполнители таблеток. Повышенный уровень титана в организме отражает контакты с ним, не представляющие серьезной опасности для человека. В то же время имеются данные о токсикологическом воздействии на организм самого металла и его соединений. Так, мелкодисперсный титан и оксид титана (IV) при их содержании в воздухе выше 10 мг/м<sup>3</sup> вызывают отек легких, эмфизему.

Профессиональными заболеваниями людей в производстве титана и его соединений являются заболевания дыхательных путей, носа, глотки, гортани.

### 39.2.2. Цирконий

Надежных сведений о содержании циркония в организме в литературе не найдено, но имеются предположения о его присутствии, поскольку ежедневно в организм, например, человека поступает около 1 мг циркония. Вместе с тем указывается, что длительный контакт с ним (более 40 лет) может приводить к интоксикации. Отмечается высокая токсичность и его производных. Повышенное содержание циркония в организме возможно у рабочих атомной промышленности и машиностроительных отраслей. Сам мелкодисперсный цирконий вызывает раздражение при попадании на кожу, а при попадании в глаза требуется медицинская помощь. В США ПДК циркония в рабочих помещениях составляет 5 мг/м<sup>3</sup>. При остром ингаляционном отравлении возможно развитие острого пневмонита, проявляющегося в виде тяжелого воспаления бронхиол и эпителиальных изъязвлений. При отравлении соединениями циркония появляются боли в сердце и голове, понижается содержание гемоглобина в крови.

Несмотря на указанное выше, цирконий обладает высокой стойкостью к воздействию биологических сред и биосовместимостью, благодаря чему применяется для создания костных, суставных и зубных протезов (керамика на основе диоксида), а также хирургического инструмента. Кроме того, благодаря биоинертности этот материал — альтернатива титану при изготовлении дентальных имплантатов.

Соли циркония применяются для лечения отравления плутонием, вытесняя плутоний (и иттрий) из мест накопления в скелете и препятствуя накоплению при лечении на ранних стадиях. Соединения циркония рекомендованы и используются для местного лечения дерматита Руса (плечевого отравления). Некоторые из применяющихся соединений: карбонизированный водный оксид циркония, водный оксид циркония и циркониевый лактат натрия. Надо отметить, что цирконий и его соединения могут приводить к развитию пневмонии (пневмокониоза).



В заключение заметим, что циркониевые браслеты, якобы снижающие артериальное давление, не оказывают реального терапевтического воздействия. Их возможное субъективное действие объясняется эффектом плацебо.

### 39.2.3. Гафний

Широкое применение гафния в промышленности стимулировало исследования его биологического действия. В промышленных условиях он может поступать в организм ингаляционным путем. Из всего количества всосавшихся изотопов гафния половина накапливается в минеральной части кости, остальное равномерно распределяется в других органах и тканях:  ${}_{72}\text{Hf}^{175}$  — желудочно-кишечный тракт и легкие,  ${}_{72}\text{Hf}^{181}$  — желудочно-кишечный тракт, легкие и селезенка. Из организма он выводится с мочой.

Токсическое действие гафния исследовалось в опытах на животных. ЛД<sub>50</sub> для крыс при внутрижелудочном введении — около 2400 мг/кг массы тела. В желудке развивались некротические изменения, а при ингаляционном введении такие изменения обнаружены на слизистой бронхов. Наблюдался также отек легких. Отмечают, что острая токсичность соединений гафния несколько больше, чем у солей циркония. Гафний и его соединения повреждают печень. Хлорид гафния (10 мг/кг) вызывает кардиоваскулярный коллапс и задержку дыхания у кошек также, как растворимые соли циркония.

## Глава 40

### ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ VA

#### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

В V группе Периодической системы содержатся *p*- и *d*-элементы, металлы и неметаллы. В подгруппу VA входят *p*-элементы: азот (N), фосфор (P), мышьяк (As), сурьма (Sb) и висмут (Bi). Внешний энергетический уровень:  $ns^2np^3$ , т. е. атомы этих элементов имеют по пять валентных электронов. В возбужденном состоянии все кроме азота образуют пять ковалентных связей. Для всех элементов характерны степени окисления +5, +3 и -3. Возможны также +1, +2, +4, -1, -2, характерные для азота в его соединениях.

В подгруппе сверху вниз увеличивается радиус атома, уменьшаются относительная электроотрицательность, сродство к электрону и энергия ионизации, т. е. наблюдается усиление восстановительной и снижение окислительной активности (табл. 22).

Таблица 22

Некоторые характеристики элементов подгруппы VA

Характеристика	N	P	As	Sb	Bi
Валентные электроны	$2s^22p^3$	$3s^23p^3$	$4s^24p^3$	$5s^25p^3$	$6s^26p^3$
Степени окисления в соединениях	+1, +2, +3, +4, +5, -3	+3, +5, -3	+3, +5, -3	+3, +5, -3	+3, +5, -3
Атомная масса Ar	14,01	30,97	74,92	121,75	208,98
Радиус атома, нм	0,055	0,095	0,125	0,145	0,155
Энергия ионизации, кДж/моль	1402,3	1011,8	947	834	703,1
Энергия сродства к электрону, кДж/моль	20	77	103	101	91
Относительная электроотрицательность	3,04	2,2	2,18	2,05	2,02

Продолжение табл. 22

Характеристика	N	P	As	Sb	Bi
Стандартный ОВП $E_{\text{Э/ЭН}_3}^\circ$ , В	0,057	-0,89	—	-0,51	0,215*
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,81	1,83	5,72	6,68	9,80
Температура плавления, °С	-210	44,2**	815	630	271
Температура кипения, °С	-195,8	287**	613***	1637	1560

Примечание. \* —  $E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}}^\circ$ ; \*\* — белый фосфор; \*\*\* — сублимация.

Одновременно ослабевают неметаллические и усиливаются металлические свойства: азот и фосфор — типичные неметаллы, мышьяк и сурьма — амфотерные металлы, у висмута преобладают металлические свойства.

Среди элементов группы V различаются биологические макро- (азот, фосфор) и микроэлементы (мышьяк, сурьма, висмут и др.). Они выполняют различные функции в организме и по-разному распределены в нем. Макроэлементы составляют основу всех несущих тканей и определяют основные свойства среды организма: водно-солевой, кислотно-щелочной и окислительно-восстановительный баланс, осмотическое давление — тургор, поддержание во взвешенном коллоидном состоянии биомолекул и их комплексов и т. д. Макроэлементы достаточно однородно распределены в организме в отличие от микроэлементов, которые обладают избирательностью в отношении определенных систем, органов, тканей, что связано с их уникальными функциями.

Содержание макроэлементов достаточно постоянно и большие отклонения (в пределах десятка процентов) не сказываются на состоянии организма. Содержание микроэлементов не может меняться даже на проценты, не вызывая нарушений и заболеваний. Это указывает на их чрезвычайную роль как функциональных элементов в организме. Анализ на содержание микроэлементов в отдельных тканях является диагностическим тестом, позволяющим прогнозировать и лечить те или иные заболевания.

## Глава 41

### АЗОТ

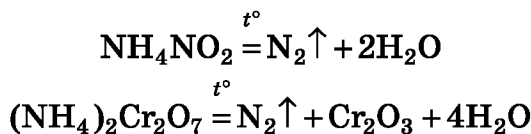
#### 41.1. ХИМИЯ АЗОТА

Азот — один из самых распространенных элементов на Земле. Большая его часть содержится в воздухе в виде  $N_2$  (78,2% об.). Помимо свободного азота в воздухе есть следы азотсодержащих соединений ( $NH_3$ , NO и  $NO_2$ ). Содержание азота в земной коре составляет 0,03% масс. Здесь азот находится в виде неорганических соединений — солей аммония или азотной кислоты (селитры  $NaNO_3$  и  $KNO_3$ ). Кроме того, азот входит в состав органических соединений, в том числе в живых организмах (белок содержит около 16% масс. азота).

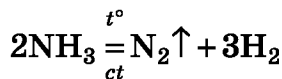
За счет неспаренных  $p$ -электронов азот проявляет валентность, равную 3, но может быть четырехвалентным за счет неподеленной электронной пары на  $2s$ -подуровне, образующей связь по донорно-акцепторному механизму. В своих соединениях азот имеет степени окисления  $-3$ ,  $+1$ ,  $+2$ ,  $+3$ ,  $+4$ ,  $+5$ , положительные в оксидах:  $N_2O$ , NO,  $N_2O_3$ ,  $NO_2$  ( $N_2O_4$ ),  $N_2O_5$ . Кроме того, встречаются степени окисления  $-1$  ( $NH_2OH$ ) и  $-2$  ( $N_2H_4$ ).

В промышленности азот выделяют из сконденсированного воздуха после отгонки кислорода. Однако основная его масса получается в результате конверсии азотсодержащих органических соединений (азот-водородная смесь).

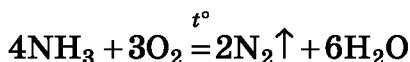
В лаборатории азот получают термическим разложением некоторых его соединений, например:



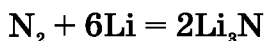
Можно также получить азот каталитическим разложением аммиака при высокой температуре:



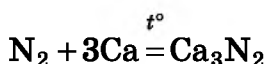
или окислением аммиака при нагревании:



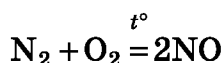
Азот — газ без цвета, запаха и вкуса, немного легче воздуха, малорастворимый в воде и органических растворителях. Свободный азот весьма инертен вследствие большой прочности его двухатомной молекулы (энергия распада 940 кДж/моль). Это обусловлено наличием в молекуле тройной связи между атомами азота:  $N \equiv N$ . При комнатной температуре азот реагирует только с литием, выступая в роли окислителя:



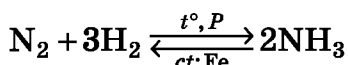
При повышенной температуре (400–500°C) он реагирует со щелочными и щелочноземельными металлами, например:



При очень высоких температурах азот соединяется с кислородом:



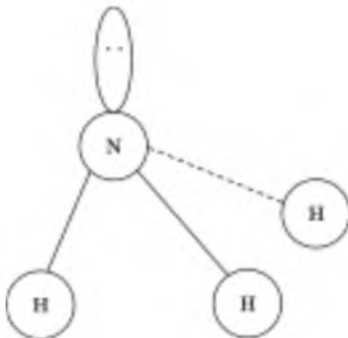
и водородом, в последнем случае проявляя окислительные свойства:



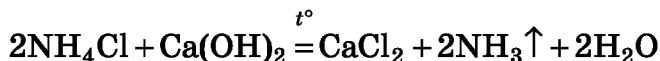
Образующийся в первой реакции NO сразу переходит на воздухе в  $NO_2$ .

## 41.2. АММИАК

Азот образует с водородом несколько соединений: аммиак  $NH_3$ , гидразин  $N_2H_4$  и азотистоводородную кислоту  $HN_3$ . Наиболее важным является аммиак, в молекуле которого валентные электронные орбитали азота находятся в состоянии  $sp^3$ -гибридизации:

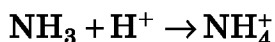


Аммиак в природе выделяется в больших количествах при гниении белковых веществ. Он встречается также в составе аммонийных солей. В промышленности аммиак синтезируют из атмосферного азота и водорода (см. выше). В лаборатории аммиак получают взаимодействием хлорида аммония с гашеной известью:

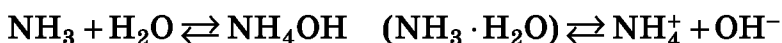


Аммиак можно также выделить из его водного раствора (напатырного спирта).

$\text{NH}_3$  — бесцветный газ с резким запахом, легче воздуха. Он хорошо растворяется в воде, образуя гидроксид аммония (гидрат аммиака). Аммиак химически активен. Он обладает восстановительными и основными свойствами (по Льюису), поскольку наличие валентной электронной пары у азота определяет его способность к образованию связей по донорно-акцепторному механизму. В частности, в кислой среде идет реакция:



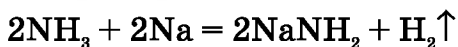
Этим объясняется свойство аммиака вступать в реакции присоединения с водой, кислотами и катионами металлов в растворе:



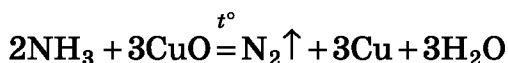
Реагируя с кислотами, аммиак, как основание, нейтрализует их, образуя соли аммония, например:



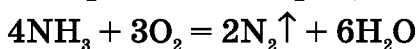
При взаимодействии  $\text{NH}_3$  со щелочными и щелочноземельными металлами происходят окислительно-восстановительные реакции, в которых окислителем является водород аммиака, например:



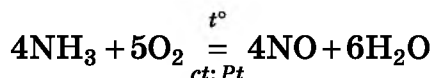
Азот в аммиаке находится в низшей степени окисления  $-3$ , и в окислительно-восстановительных реакциях он является восстановителем, например металлов из их оксидов:



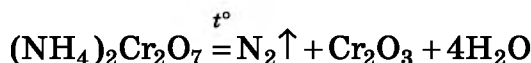
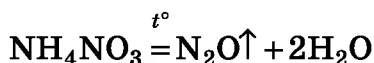
В кислороде и хлоре аммиак горит, например:



В производстве азотной кислоты большую роль играет каталитическое окисление аммиака до NO:

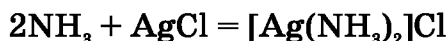


Соли аммония термически неустойчивы и при нагревании разлагаются: если анион не является окислителем, то с выделением аммиака, а если анион окислитель, то с окислением катиона аммония, например:



Все соли аммония в воде подвергаются гидролизу по катиону, так как  $\text{NH}_4\text{OH}$  — слабое основание.

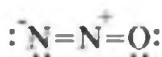
Электронодонорные свойства  $\text{NH}_3$  и его производных проявляются в их способности образовывать с ионами металлов комплексные соединения, например:



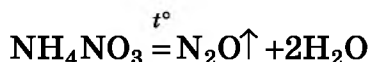
Наиболее прочные комплексы образуются с ионами переходных металлов.

### 41.3. ОКСИДЫ АЗОТА

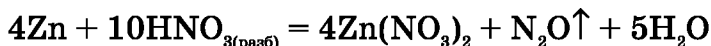
Оксид азота (I)  $\text{N}_2\text{O}$  имеет линейную структуру молекулы:



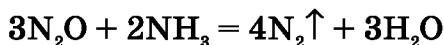
Он образуется при медленном разложении нитрата аммония при  $250^\circ\text{C}$ :



или при действии разбавленной азотной кислоты на цинк:



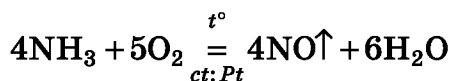
$\text{N}_2\text{O}$  — бесцветный газ, малорастворимый в воде. Это не-солеобразующий оксид, довольно инертный при комнатной температуре (не взаимодействует с водой, растворами кислот и щелочей), но сильный окислитель, например:



Оксид азота (II) NO имеет строение:



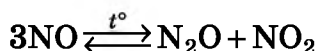
В промышленности его получают каталитическим окислением аммиака кислородом:



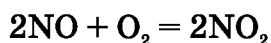
Этот оксид можно получить также синтезом из простых веществ ( $\text{N}_2$  и  $\text{O}_2$ ) при очень высоких температурах, например в электрическом разряде. В лаборатории оксид азота (II) получают действием азотной кислоты средней концентрации на металлы, например:



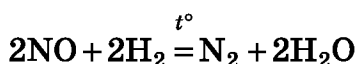
NO — бесцветный газ, малорастворимый в воде, токсичен (связывается с гемоглобином крови). Это несолеобразующий оксид, не взаимодействующий с водой и разбавленными растворами кислот и щелочей. Он термически неустойчив:



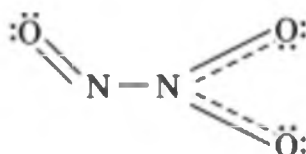
Этот оксид легко окисляется кислородом воздуха до  $\text{NO}_2$ :



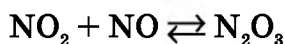
а также восстанавливается водородом до элементарного азота:



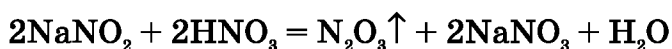
Оксид азота (III)  $\text{N}_2\text{O}_3$  имеет плоское строение молекулы:



Он образуется в результате смешивания равных объемов  $\text{NO}_2$  и NO при охлаждении:

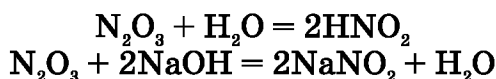


Его можно получить также действием азотной кислоты на соли азотистой кислоты:

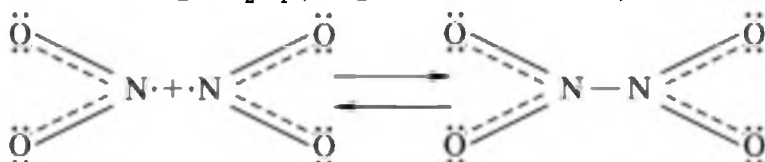




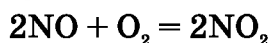
$\text{N}_2\text{O}_3$  — азотистый ангидрид, типичный кислотный оксид. С водой он реагирует, образуя азотистую кислоту, а со щелочами — ее соли (нитриты):



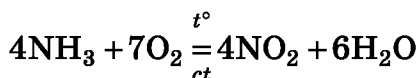
Оксид азота (IV)  $\text{NO}_2$  при низкой температуре существует в виде димера  $\text{N}_2\text{O}_4$  (тетраоксид диазота):



Получают  $\text{NO}_2$  окислением  $\text{NO}$  на воздухе:



или каталитическим окислением аммиака в избытке кислорода:



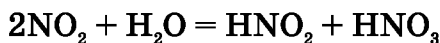
В лаборатории  $\text{NO}_2$  можно получить в результате реакций концентрированной азотной кислоты с металлами, например:



или термическим разложением некоторых нитратов, например:



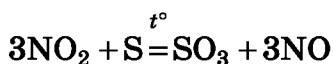
$\text{NO}_2$  — бурый ядовитый газ с характерным запахом, очень токсичный. При растворении в воде он диспропорционирует с образованием азотной и азотистой кислот:



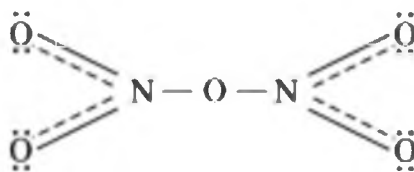
а при взаимодействии со щелочами образует соли этих кислот — нитриты и нитраты. В присутствии избытка кислорода  $\text{NO}_2$  в воде сразу превращается в азотную кислоту:



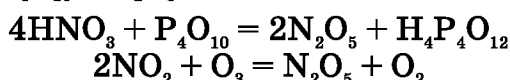
Оксид азота (IV) — сильный окислитель. Многие вещества (металлы, уголь, сера, фосфор) могут гореть в атмосфере  $\text{NO}_2$ , давая высшие оксиды, например:



Оксид азота (V)  $N_2O_5$  — азотный ангидрид — типичный кислотный оксид имеет структуру:



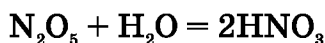
Его получают обезвоживанием азотной кислоты оксидом фосфора  $P_4O_{10}$  ( $2P_2O_5$ ) или окислением  $NO_2$  озоном:



$N_2O_5$  — белое кристаллическое неустойчивое вещество:

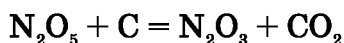


Оксид азота (V) при взаимодействии с водой образует азотную кислоту:



а со щелочами — ее соли (нитраты).

$N_2O_5$  — очень сильный окислитель. Он окисляет уголь, серу, фосфор, например:

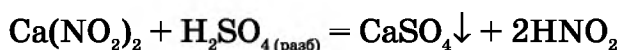


Многие органические вещества при соприкосновении с ним самовоспламеняются.

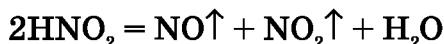
## 41.4. КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ КИСЛОТЫ АЗОТА

### 41.4.1. Азотистая кислота

$HNO_2$  получают действием на раствор ее соли разбавленной серной кислотой:

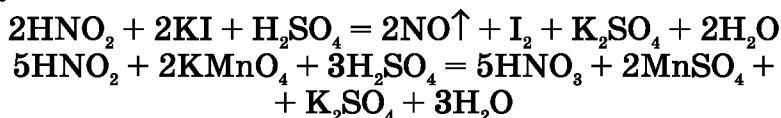


Это слабая типичная кислота, реагирующая с металлами, их оксидами, гидроксидами и солями. Она существует только в разбавленных водных растворах. При нагревании или концентрировании раствора разлагается по реакции:



Азотистая кислота проявляет окислительно-восстановительную двойственность: как окислитель восстанавлива-

ется, обычно до  $\text{NO}$ , а как восстановитель окисляется до  $\text{HNO}_3$ , например:

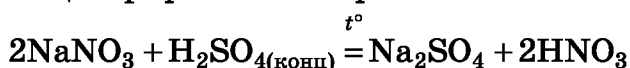


Соли азотистой кислоты — нитриты — более устойчивы и при обычных температурах не разлагаются. Аналогично кислоте они проявляют окислительно-восстановительную двойственность.

#### 41.4.2. Азотная кислота

В промышленности азотную кислоту  $\text{HNO}_3$  получают в несколько стадий (реакции см. выше): каталитическое окисление аммиака до  $\text{NO}$  кислородом воздуха при  $750\text{--}900^\circ\text{C}$ ; окисление оксида азота (II) до оксида азота (IV); и, наконец, растворение  $\text{NO}_2$  в воде в присутствии кислорода под давлением с образованием азотной кислоты.

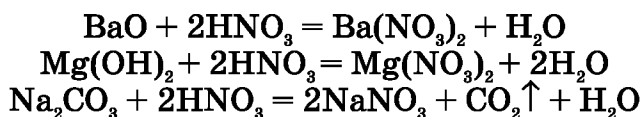
В лаборатории  $\text{HNO}_3$  получают нагреванием нитрата натрия с концентрированной серной кислотой:



Азотная кислота — бесцветная жидкость, которая с водой смешивается в любых отношениях. Она термически неустойчива и при стоянии или нагревании разлагается:



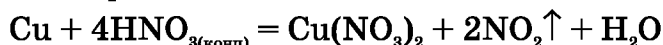
$\text{HNO}_3$  — сильная кислота и в водных растворах диссоциирует практически полностью. Как типичная кислота, она реагирует с оксидами металлов, основаниями и солями более слабых кислот, например:



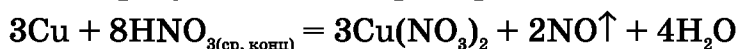
Азотная кислота — очень сильный окислитель. При взаимодействии ее с металлами в зависимости от концентрации кислоты, природы металла и температуры образуются разные продукты:  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$  ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ). В этих реакциях действует следующее правило.

**Правило.** Чем выше активность металла и ниже концентрация окислителя ( $\text{HNO}_3$ ), тем глубже последний восстанавливается.

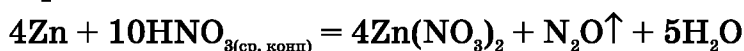
Так, в реакциях концентрированной  $\text{HNO}_3$  чаще всего выделяется  $\text{NO}_2$ , например:



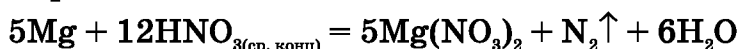
С кислотой средней концентрации и малоактивными металлами образуется  $\text{NO}$ , например:



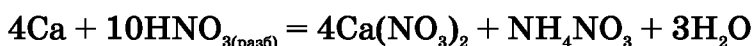
В случае более активных металлов выделяется  $\text{N}_2\text{O}$ , например:



В реакциях с еще более активными металлами возможно образование азота:



Сильно разбавленная азотная кислота взаимодействует с активными металлами ( $\text{Ca}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Al}$ ) с образованием аммиака в виде нитрата аммония, например:



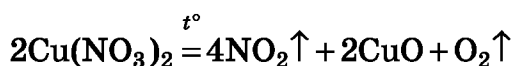
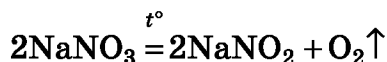
Смесь азотной кислоты с концентрированной соляной в объемном отношении 1:3 называют царской водкой и используют для растворения золота и платины.

Азотная кислота окисляет также некоторые неметаллы ( $\text{S}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{C}$ ), например:



На многие органические вещества азотная кислота действует, замещая один или несколько атомов водорода в молекуле на нитрогруппу  $-\text{NO}_2$ . Этот процесс называется нитрованием. Он имеет большое значение в органической химии.

Соли азотной кислоты — сильные окислители, при нагревании разлагающиеся с выделением кислорода, например:



Жидкий азот широко применяют в медицине и биологии для получения низких температур при консервирова-

нии замораживанием крови и биологических тканей. Азот является исходным сырьем для синтеза аммиака, из которого получают азотную кислоту, гидроксид аммония (нашатырный спирт), соли аммония и т. д. Нитрат аммония, фосфат аммония и другие аммонийные соли используют в сельском хозяйстве в качестве удобрений, как и соли азотной кислоты со щелочными и щелочноземельными металлами. К азотным удобрениям относятся также и некоторые органические азотсодержащие вещества, например мочевины  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ .

Азотная кислота применяется в производстве лекарственных веществ, красителей и пр.

#### 41.5. АЗОТ В БИОЛОГИИ

Азот поступает в организм с воздухом в виде  $\text{N}_2$  и пищей в виде органических и неорганических производных. Это один из четырех важнейших так называемых строительных биогенных макроэлементов. Вместе с водородом, кислородом и углеродом он образует жизненно важные соединения — аминокислоты — структурные элементы белков. Кроме того, азот содержится в аминах, амидах, липидах, пептидах и пуриновых основаниях нуклеиновых кислот. Азот находится также в составе порфиринов, образующих хлорофилл, гемоглобин и другие органические лиганды. Следовательно, организмам он необходим в больших количествах. В частности, азот в виде, например, азотных удобрений активно поглощается из почвы растениями, что приводит к ее обеднению за два-три года посева и, как следствие, к снижению урожайности.

Проявляя, как было показано выше, различные степени окисления и участвуя в образовании координационных связей, азот не только является строительным элементом при образовании органических молекул, но и функциональным, принимающим непосредственное участие в каталитических процессах. Известно, что «живая материя предпочитает», с одной стороны элементы, формирующие прочные, но лабильные связи, а с другой — элементы, меняющие степень окисления и тем самым способные участвовать в окислительно-восстановительных реакциях процессов метаболизма в организме и его клетках. Отметим,

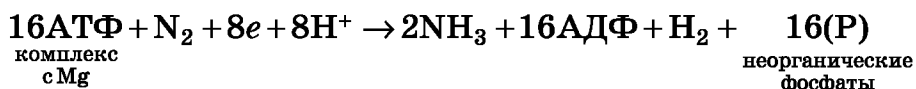
что в природе Земли и отрицательные, и многие положительные степени окисления азота вполне устойчивы, что важно для их использования организмами в доступной для ассимиляции форме.

Аммиак и диоксид азота — продукты жизнедеятельности организмов. Это отчетливо видно из отдельных стадий цикла превращений производных азота в почве под влиянием различных бактерий: азот → аммиак, аммиак → диоксид азота, нитрат-анион → диоксид азота, нитрат-анион → аммиак и др. Аммиак содержится в крови (10–30 мкг/100 мл) и моче животных. Его суточное выделение составляет 0,5–1 г.

Неорганические формы азота, как правило, токсичны, за исключением самого азота, малых количеств веселящего газа и окиси азота. Ежегодно в атмосферу выбрасывается порядка  $5 \cdot 10^7$  т различных соединений азота, главным образом оксидов ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ), а они — причина и кислотных дождей, и фотохимического смога (ПАН — пероксоацетонитрилы  $\text{RCOOONO}_2$  — токсичны).

#### 41.5.1. Фиксация азота

Следует сказать, что значительное количество молекулярного азота в составе воздуха практически недоступно для основной массы организмов. Только некоторые микроорганизмы (азотфиксирующие «клубеньковые» бактерии: азотобактер, клостридий и др.; цианобактерии и пр.) способны ассимилировать азот воздуха, переводя его в органические соединения. В этом процессе биологической фиксации азота участвуют молибден- и железосодержащий белок (азофермо) и железосодержащий белок (азофер). Они образуют комплекс, в котором атомы металлов соединены серным мостиком. Этот комплекс — фермент нитрогеназа, который с помощью электронов металлов и с участием электронотранспортных белков ферредоксина и флаводоксина катализирует восстановление азота до аммиака:



Это происходит, как полагают, путем промежуточного образования нитрида металла (нитридный механизм).

В природе, в отличие от заводской технологии, процесс восстановления азота до аммиака происходит достаточно легко без высоких энергозатрат.

Остальные организмы способны усваивать лишь связанный азот, т. е. переведенный в форму аммиака, ионов аммония, нитрат- или нитрит-анионов, азотсодержащей органики. В природе это происходит главным образом в результате отмирания организмов и их разложения, когда азотсодержащие соединения превращаются в аммиак под влиянием бактерий почвы. Далее аммиак окисляется другими бактериями (нитрофикаторами) до азотной кислоты, превращающейся в растворимые соли нитраты.

#### 41.5.2. Аммиак

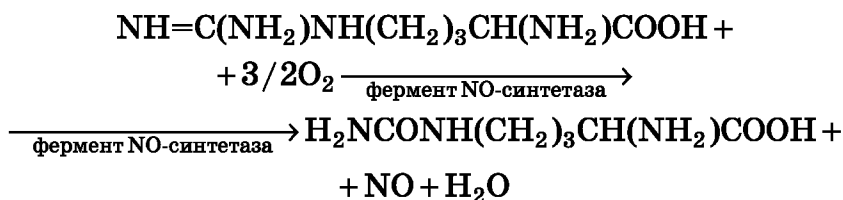
В результате дезаминирования и трансаминирования аминокислот, свободных пуриновых и пиримидиновых нуклеотидов и некоторых других азотсодержащих соединений в организме образуется большое количество аммиака. Основным механизмом его обезвреживания является биосинтез мочевины — главного конечного продукта азотистого обмена. Часть аммиака расходуется на биосинтез аминокислот, а также амидов глутаминовой и аспарагиновой кислот — глутамина и аспарагина (глутамин используется почками в качестве резервного источника аммиака в тех случаях, когда необходимо нейтрализовать кислые продукты обмена при ацидозе и сберечь в организме ионы  $\text{Na}^+$ ). Некоторое количество аммиака выводится с мочой в виде солей аммония, главным образом сульфата  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . В крови и моче содержание аммиака определяют методом нейтрализации с метиловым оранжевым в качестве индикатора или при помощи цветной реакции с реактивом Несслера (щелочным раствором  $\text{K}_2\text{HgI}_4$ ).

В норме в крови содержится 7–21 мкмоль или 10–30 мкг аммиака в 100 мл (в пересчете на азот), а в суточном количестве мочи — 29–59 ммоль или 0,5–1 г аммиака. При высоком содержании белка в пищевом рационе, а также при тяжелых заболеваниях печени (например, циррозе) концентрация аммиака в крови увеличивается. Выведение его с мочой возрастает при ацидозе, голодании, обезвоживании организма, гиперальдостеронизме и др. Уменьшение содержания аммиака в суточном количестве

мочи отмечают при алкалозе, аддисоновой болезни, нефрите и др. При приеме барбитуратов, наркотических анальгетиков, мочегонных средств, а также этилового спирта выведение аммиака с мочой увеличивается; леводопа, антибиотики неомидин и канамицин вызывают уменьшение содержания аммиака в суточном количестве мочи.

### 41.5.3. Окись азота

Синтез NO происходит в клетках разных типов при окислении L-аргинина специфической монооксигеназой (NO-синтетаза), активность которой зависит от кальмодулина и внешних стимулов: интерферонов, стероидов, факторов некроза опухолей и других цитокинов. В организме человека окись азота образуется ежедневно в количестве порядка 100 мг в сутки по реакции:



Синтез этого соединения фагоцитами связывают с их микробицидным и противоопухолевым действием.

Окись азота содержит неспаренный электрон и в результате обладает высокой химической активностью. Она легко реагирует со многими клеточными структурами и химическими компонентами, что обуславливает многообразие ее биологических эффектов. Например, в живых организмах она может регулировать тонус сосудов. Отмечают, что она оказывает влияние на рост и развитие организмов, их память. Молекулы окиси азота способны проникать в клетки стенок кровеносных сосудов и регулировать кровоток. Окись азота рассматривают как один из мессенджеров внутри и межклеточной сигнализации в центральной и периферической нервной системы. Проходя через плазматические мембраны, NO действует не только как переносчик межклеточного сигнала, но и как составная часть внутриклеточных эффекторных систем, подобно другим известным вторичным посредникам.



Считают, что NO по своим биологическим свойствам идентична эндотелиальному фактору релаксации, расслабляющему гладкие мышцы, предотвращающему агрегацию тромбоцитов и адгезию нейтрофилов к эндотелию. Наряду с цитокинами и другими тканевыми гормонами NO влияет на эффекторные системы, контролирующие пролиферацию, апоптоз и дифференцировку клеток, а также на их устойчивость к стрессовым воздействиям. Это соединение регулирует также секрецию инсулина, почечную фильтрацию, репаративные процессы в тканях и многое другое. Действие NO способно вызывать различные и даже противоположные эффекты в клетках-мишенях, что зависит от дополнительных факторов: окислительно-восстановительного и пролиферативного статуса, концентрации NO и ряда прочих условий. Здесь мы вновь встречаемся с двойственной биоактивностью: токсичность (большие дозы) и полезность (малые дозы).

Оксид азота выполняет функции посредника в передаче паракринного сигнала. Действие NO вызывает быстрый и относительно кратковременный ответ в клетках-мишенях, обусловленный снижением уровня  $Ca$ , а также долговременные эффекты, обусловленные индукцией определенных генов. Эндогенный NO — важный компонент кальциевого гомеостаза в клетках и активности  $Ca^{2+}$ -зависимых протеинкиназ.

В клетках-мишенях NO и ее активные производные, такие как пероксинитрит, действуют на белки, содержащие гем, железосерные центры и активные тиолы. Она ингибирует железосерные ферменты и активирует гуанилатциклазу, транскрипционные факторы NF- $\kappa$ B и AP-1 и систему MAP-протеинкиназ, контролируемую G-белком H-Ras. Основными физиологическими мишенями для NO считают растворимую гуанилатциклазу и ADP-рибозилтрансферазу. Кроме того, оксид азота рассматривают как регулятор пролиферации лимфоцитов. Есть также предположение, что при приеме кардиопрепарата нитроглицерина происходит его гидролиз до нитрат-иона, восстанавливаемого железом гемоглобина до окиси азота, которая и вызывает расслабление гладких мышц сосудов.

#### 41.5.4. Азотсодержащая биоорганика. Белки

Как уже отмечалось, азот содержится в липидах — структурной основе биомембран; в пуриновых основаниях информационных молекул — ДНК и РНК; в составе порфиринов, образующих органику и молекулы, производящие и переносящие кислород, — хлорофилл, гемоглобин и др. Следовательно, это один из важнейших макроэлементов в организме. Тем более, что он (вместе с углеродом, водородом и кислородом) образует белки — «кирпичики жизни». Действительно, превращения, которым подвергаются белки, и процессы, в которых они участвуют в клетках растений и животных, составляют основу всех жизненных процессов. В клетках существуют строительные, информационные, транспортные белки, белки-рецепторы, насосы, каналы и пр. Каталитические белки — ферменты направляют и регулируют в организмах разнообразные реакции обмена веществ. Азот содержат белковые гормоны, регулирующие работу различных органов. Белковую природу имеют и антитела, защищающие организм от инфекций.

Итак, белки — необходимая составная часть любого организма. Отсутствие или недостаток их в пище высших животных и человека, особенно так называемых незаменимых белков, может привести к серьезным заболеваниям. В организме плотоядных животных, в том числе человека, они появляются за счет потребляемых белковых веществ, имеющихся в организмах травоядных животных и растениях. В биосинтезе белков важна роль нуклеиновых кислот — производных фосфорной кислоты и азотистых оснований, осуществляющих передачу наследственной информации (ДНК, РНК).

#### 41.6. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ

Резкий запах аммиака раздражает специфические рецепторы слизистой оболочки носа. Это способствует возбуждению дыхательного и сосудодвигательного центров, вызывает учащение дыхания и повышение артериального давления, поэтому при обморочных состояниях или отравлении пострадавшему дают вдыхать пары аммиака в виде нашатырного спирта. В хирургической практике

10%-ный раствор аммиака — нашатырный спирт применяют для обработки рук (способ Кочергина — Спасокукоцкого), стимуляции рвоты, а также наружно (невралгии, миозиты, укусы насекомых).

Раствор аммиака при приеме внутрь (нашатырно-анисовые капли) оказывает отхаркивающее действие. 0,1–0,2%-ные растворы аммиака используют как противовоспалительное средство при панарициях, фурункулах и др. Однако вдыхание больших количеств аммиака вызывает раздражение и отек гортани и легких. Кроме того, аммиак легко проникает через клеточные мембраны и конкурирует со многими биолигандами за соединения с ионами металлов, что также чревато серьезными последствиями. Тем не менее, в литературе отмечается, что катион аммония (в составе солей) оказывает специфическое действие на нервы и спинной мозг, кровообращение, дыхание, органы выделения и мышцы. В частности, он способствует устранению септического заражения крови. В связи с этим углекислый аммоний находит применение в народной медицине.

В заключение поговорим об оксидах азота. Вдыхание окиси азота человек не чувствует, но она, как и угарный газ, связывается с гемоглобином. Кроме того, она переводит гемоглобин в метгемоглобин, окисляя железо (II) до железа (III). Метгемоглобин не способен переносить кислород в организме и человек задыхается. Это наблюдается только в закрытых помещениях.

Оксиды азота (III) и (IV) токсичны в высоких концентрациях (диоксид азота накапливается в склянках с азотной кислотой). Проникая в органы дыхания, они сначала вызывают раздражение дыхательных путей, а затем могут привести к удушью и отеку легких. Диоксид азота вызывает ряд сенсорных, функциональных и патологических эффектов в организме. Человек чувствует его присутствие в воздухе (сухость, першение в горле) в достаточно низких концентрациях (0,23 мг/м<sup>3</sup>). Однако при тех концентрациях, которые присутствуют в атмосфере, NO<sub>2</sub> является скорее потенциальным раздражителем. В то же время у детей в возрасте 2–3 лет в такой атмосфере наблюдался некоторый рост заболеваний бронхитом. Кроме того, диоксид азота даже в низких концентрациях ослабляет ноч-

ное зрение. Важно, что под воздействием солнечной радиации при наличии несгоревших углеводородов в воздухе окислы азота (плюс озон) вступают с ними в реакции с образованием пероксиацетонитрилов — канцерогенов фотохимического или так называемого лос-анджелевского смога.

Из окислительных форм азота особенно опасен нитрит-анион  $\text{NO}_2^-$ , поскольку он окисляет метгемоглобин и тем самым нарушает процесс переноса кислорода в организме. Кроме того, он превращается в организме в канцероген — нитрозамин. Раньше нитрит натрия применяли как сосудорасширяющее средство при стенокардии и спазмах сосудов головного мозга. В последнее время, оценив токсичность, его заменяют нитроглицерином или нитросорбитом.

Оксид азота (I)  $\text{N}_2\text{O}$  — «веселящий газ» — используется для анестезии. Кроме того, известен ряд лекарств — органических производных азота (нитроглицерин и др.).

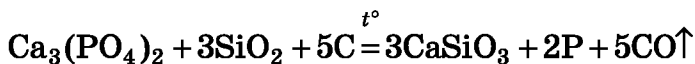
## Глава 42

### ФОСФОР

#### 42.1. ХИМИЯ ФОСФОРА

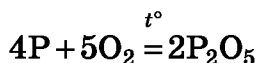
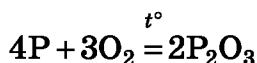
Фосфор имеет валентности 3 и 5, степени окисления в соединениях  $-3$ ,  $+3$ ,  $+5$ . Его содержание в земной коре — 0,08% масс. Основные природные соединения:  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (фосфорит),  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  (гидроксилапатит),  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  (фторапатит).

В промышленности фосфор (белый) получают из фосфата кальция в соответствии со следующей реакцией:

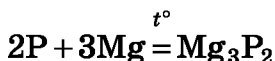


Белый фосфор ( $\text{P}_4$ ) чрезвычайно активен и ядовит. Он светится в темноте и самовоспламеняется на свету.

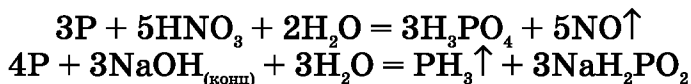
Как простое вещество фосфор проявляет окислительно-восстановительную двойственность. Его восстановительные свойства обнаруживаются при взаимодействии с неметаллами-окислителями, например:



При взаимодействии с металлами фосфор проявляет окислительные свойства, например:

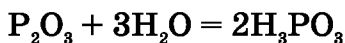


Фосфор взаимодействует со сложными веществами, например:



Образующийся в последней реакции фосфин  $\text{PH}_3$  — ядовитый газ с чесночным запахом, восстановитель.

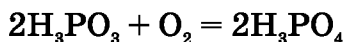
$\text{P}_2\text{O}_3$  — оксид фосфора (III), или фосфористый ангидрид, получают по реакции, приведенной выше. Он — типичный кислотный оксид, ядовит, восстановитель. С водой дает фосфористую кислоту:



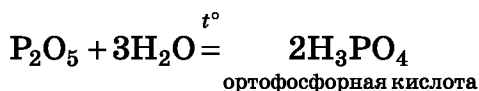
Она обладает восстановительными свойствами, что проявляется, например, в реакциях с катионами-окислителями:



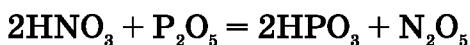
На воздухе она медленно окисляется до фосфорной кислоты:



$\text{P}_2\text{O}_5$  — оксид фосфора (V), или фосфорный ангидрид, получается в реакции фосфора с избытком кислорода (см. выше). Это гигроскопичный порошок, проявляющий свойства кислотных оксидов. С водой в зависимости от мольного соотношения могут получиться три разных кислоты:

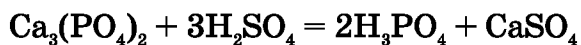


Способность  $\text{P}_2\text{O}_5$  энергично взаимодействовать с водой позволяет использовать его как осушитель различных веществ и водоотнимающее средство, например:



Фосфорные кислоты

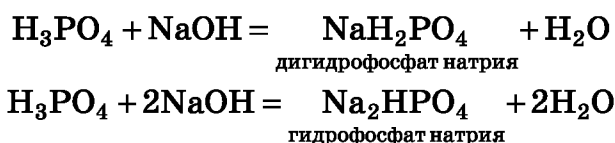
На практике известны метафосфорная кислота  $\text{HPO}_3$ , ортофосфорная кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и пирофосфорная кислота  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (наиболее распространенная, ее соли есть в природе). В промышленности ортофосфорную кислоту получают различными способами. Экстракционный способ основан на взаимодействии солей ортофосфорной кислоты с серной кислотой:



В основе термического способа лежит реакция окисления фосфора до  $\text{P}_2\text{O}_5$  и растворения ангидрида в воде (см. выше).

Ортофосфорная кислота — прозрачные легкоплавкие кристаллы. Это типичная кислота (реагирует с металлами).

ми, их оксидами, гидроксидами и солями) средней силы, нелетуча, хорошо растворима в воде. Как трехосновная кислота она образует кроме средних кислые соли:



Из средних солей растворимы только соли щелочных металлов и аммония. Дигидрофосфаты все хорошо растворимы в воде,  $\text{CaHPO}_4$  малорастворим. Все ортофосфаты подвергаются гидролизу с образованием щелочной среды.

Кроме производства удобрений (см. ниже) немало ортофосфорной кислоты потребляет пищевая промышленность, поскольку на вкус разбавленная ортофосфорная кислота и некоторые ее соли очень приятны и их добавки в мармелады, лимонады и сиропы заметно улучшают вкусовые качества. Гидрофосфаты кальция, например, с давних пор входят в хлебопекарные порошки, улучшая вкус булочек и хлеба. Чистую фосфорную кислоту используют и в фармацевтической промышленности.

Радиоактивный изотоп фосфора  $^{32}\text{P}$  широко применяют в биологии и медицине как индикатор при исследовании всех видов обмена веществ и энергии в живых организмах.

Фосфорные производные — составляющие антропогенных выбросов в окружающую нас природу (около  $6,5 \cdot 10^6$  т в год). Это является источником опасности для организмов, пусть не в силу токсичности фосфорных соединений (она мала), а в результате загрязнений водоемов и почвы. Например, фосфорные отложения — причина образования солончаков.

## 42.2. ФОСФОР В БИОЛОГИИ

Фосфор и его соединения являются важнейшими биогенами, поскольку относятся к органогенам — строительным элементам биомолекул. Фосфаты — основа наших костей (см. выше) и буферная система крови. Фосфор входит в состав фосфолипидов — структурной основы биомембран. Он образует макроэрги (АТФ и др) — энергети-

ческие источники клетки. Фосфор формирует нуклеиновые кислоты — ДНК и РНК — генетический код организма.

По содержанию в организме человека (порядка 1%) фосфор располагается между макро- и микроэлементами. Потребность взрослого в фосфоре — 1,2 г/сут. Относительно много фосфора находится в рыбе, хлебе, мясе, молоке и сыре. Еще больше фосфора находится в фасоли, горохе, овсяной, перловой и ячневой крупах, а также в ягодных культурах, орехах, петрушке, капусте, моркови, чесноке, шпинате. Большая часть потребляемого с пищей фосфора всасывается в проксимальном отделе тонкого кишечника.

Около 86% всего фосфора организма входит в состав твердых тканей человека и животных (деривативы, кости, зубная эмаль и пр.) в виде ортофосфата кальция  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , гидроксоапатита и фторапатита. В организме человека и животных 10–14% фосфора содержат мышцы (внутриклеточные компартменты мягких тканей) и только порядка 1% находится во внеклеточной жидкости и 1% в нервной ткани. В мышцах, печени, мозге и других органах фосфор находится в виде фосфатидов и фосфорных эфиров. Из организма фосфор выводится с мочой и калом.

Хотя фосфор достаточно лабилен в отношении образования разных химических связей и получения разных степеней окисления, но в организме имеет валентность 5 и степень окисления +5. Особенно важно то, что образуемые фосфором связи  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$  несут большой запас энергии, поэтому фосфор входит в состав так называемых макроэргов (аденозинтрифосфат — АТФ, а также АДФ, ЦТФ, ГТФ, УТФ и др.), которые как источники энергии принимают участие в работе клеток, биохимических реакциях, умственной деятельности и в целом в жизнеобеспечении организма.

Фосфор обеспечивает проявление биохимических функций ряда витаминов, регуляцию обменных процессов (через цАМФ), проведение нервного импульса и мышечного сокращения. Кроме этого он является составной частью нуклеиновых кислот, которые принимают участие в процессах роста, деления клеток, хранения и использования генетической информации. Фосфор входит в состав неко-



торых ферментов, витаминов, липидов, простетических групп фосфопротеидов (белки мозга, казеиноген, фосфоорилаза, вителлин, фосвитин и др.), а также участвует в формировании коферментов (НАД, НАДФ, ФАД, ФМН, HS-KoA и др.).

Раствор фосфатов  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  — основная буферная система плазмы крови, создающая и поддерживающая pH 7,4. Соединения фосфора действуют в роли посредника при гормональной регуляции и активатора углеводов, аминокислот и продуктов омыления жиров в процессе их окисления (глицерофосфат, глюкозо-6-фосфат и др.). Важно отметить, что углеводы и жиры, их жирные кислоты могут быть использованы организмом в качестве источников энергии только после присоединения к ним фосфорного остатка — фосфорилирования. Тот же процесс предваряет работу многих белков-катализаторов. Опыты показали, что наиболее интенсивное использование фосфора происходит в активно функционирующих органах (мозг, печень, мышцы).

Регуляция обмена фосфора осуществляется паратгормоном, тироксином, эстрогенами. Обмен фосфора в организме тесно сопряжен с обменом кальция (и витамина D). Эти циклы — важная составляющая клеточного метаболизма в целом. В пище соотношение кальция к фосфору должно быть в диапазоне 2:1–3:2. При избытке фосфора может происходить выведение кальция из костей, при избытке кальция — развиваться мочекаменная болезнь. Среднесуточное потребление фосфора человеком составляет 4 г. Людям, занимающимся интенсивным умственным трудом, необходимо употреблять повышенное количество фосфора, чтобы не допустить истощения нервных клеток.

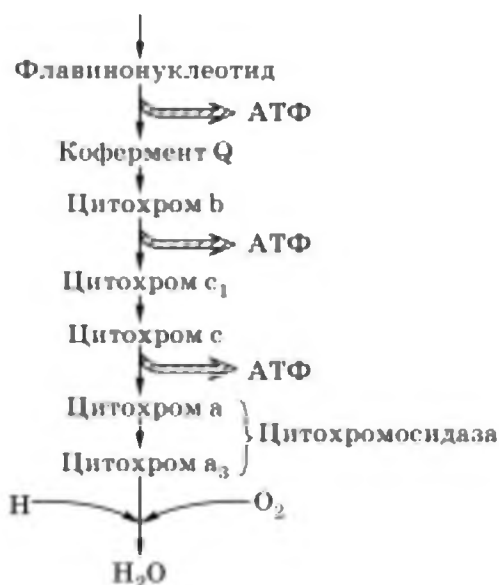
Фосфорная кислота и ее соли — продукты жизнедеятельности животных и человека.

#### 42.2.1. Окислительное фосфорилирование

Окислительное фосфорилирование (открыто в 1930 г. советским биохимиком В. А. Энгельгардтом) — это осуществляющийся в живых клетках синтез молекул аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ) из аденозиндифосфорной (АДФ) и фосфорной кислот за счет энергии окисления молекул органических веществ (субстратов). В результате

в клетках накапливается АТФ — важнейшее макроэргическое соединение, расходуемое затем на обеспечение энергией различных процессов жизнедеятельности. Основные субстраты окислительного фосфорилирования — органические кислоты, образующиеся в цикле трикарбоновых кислот.

В середине XX в. наши ученые показали, что окислительное фосфорилирование сопряжено с переносом электронов по цепи дыхательных ферментов, встроенных (как установлено позднее) во внутреннюю мембрану митохондрий. Электроны поступают в дыхательную цепь от восстановленного никотинамидадениндинуклеотида (НАД·Н) или никотинамидадениндинуклеотидфосфата (НАДФ·Н) и через кофермент Q (см. схему) последовательно передаются от соединений с более отрицательным окислительно-восстановительным потенциалом — восстановителей к соединениям с более положительным потенциалом — окислителям.



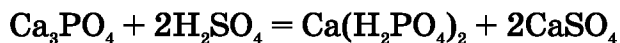
Перенос электронов по цепи завершается восстановлением  $O_2$  с помощью ферментного комплекса — цитохром-оксидазы. Таким образом, процесс окисления субстрата кислородом опосредован серией окислительно-восстановительных реакций. В результате каждой из этих реакций энергия, запасенная в молекуле окисляемого субстрата, освобождается небольшими порциями, что позволяет

клетке использовать ее более полно. Утилизация высвобождаемой энергии происходит в так называемых пунктах энергетического сопряжения. Синтез АТФ из АДФ и фосфата осуществляется ферментным комплексом АТФ-синтетазой (может катализировать и обратную реакцию — расщепление АТФ).

#### 42.2.2. Фосфорные удобрения

Природных фосфатов достаточно много содержится в литосфере, но они присутствуют в ней в нерастворимой форме. Перевод их в растворимые соли — гидро- и дигидрофосфаты осуществляют немногочисленные бактерии почвы. Потребность в фосфоре растений высока, именно поэтому он должен вноситься дополнительно в виде фосфорных удобрений.

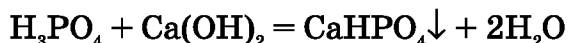
Два слова об их получении. Из фосфорита получают простой суперфосфат по реакции:



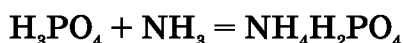
Но выгоднее получать двойной суперфосфат по реакции:



Кроме суперфосфата хорошим фосфорным удобрением для кислых почв является преципитат:



Кислые соли аммония — удобрения, содержащие два питательных элемента — азот и фосфор, получают, например, в соответствии с реакцией:



Важно отметить, что увеличение количества вносимых в почву удобрений не вызывает пропорционального роста урожайности, а в ряде случаев — ее снижение. При этом ухудшается качество почвы и водоемов (сток избытка удобрений), а также продукции растениеводства.

#### 42.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ

Фосфаты практически безвредны, но белый фосфор ядовит. Смертельная доза для человека 0,15 г. Кроме того, при ожогах горящим фосфором на коже остаются долго незаживающие раны. Это связано, в том числе, с образованием при горении фосфора фосфорного ангидрида, свя-

зывающего воду с выделением большого количества тепла, что усугубляет ожог.

Фосфор влияет на деятельность сердца и почек. Его недостаток в пище (см. ниже) — причина размягчения костной ткани, задержки роста и развития, расстройства обмена веществ, снижения активности мозга. Нехватка фосфора у животных сопровождается возникновением рахита, остеомалации, фибриозного остита. Поэтому во многих странах разрабатываются препараты на основе фосфора.

Важный класс фосфорсодержащих препаратов — бисфосфонаты. Они представляют собой потенциальные терапевтические средства для лечения различных заболеваний костей и мягких тканей, сопровождающихся нарушением обмена кальция. К настоящему времени изучено множество бисфосфонатов, каждый из которых обладает своим собственным характерным спектром активности. Все бисфосфонаты устойчивы к ферментативному гидролизу, обладают высоким сродством к ионам металлов, образуя как растворимые, так и нерастворимые хелатные комплексы и агрегаты в зависимости от величины рН раствора. Из плазмы бисфосфонаты фильтруются только частично из-за связывания с белками и возможно с другими биокомпонентами.

Наиболее изученным и применяемым в большинстве стран является этидронат (ксидифон). Данный препарат был первым синтетическим аналогом природных пирофосфатов, эффективным при нарушениях обмена кальция в организме. Он используется при болезни Педжета, прогрессирующем оссифицирующем миозите, при опухолевом остеоллизе, а также при гетерогенной оссификации (мышцы, ткани мозга, почки, надпочечники и др.). Особенно тщательно изучается проблема лечения бисфосфонатами остеопорозов, наиболее тяжелым осложнением которых являются переломы позвонков, в частности, в период постменопаузы у женщин.

#### 42.3.1. Гипофосфатемия

Недостаток фосфора влияет на его уровень в крови (гипофосфатемия). Это явление наблюдается при:

- гиперфункции паращитовидных желез (торможение реадсорбции фосфора в канальцах почек);

- гиповитаминозе D (усилена экскреция фосфата с мочой);
- первичной недостаточности канальцев почек (проксимальных, дистальных — нарушена реабсорбция фосфора).

Гипофосфатемия ведет к торможению образования макроэргических соединений (аденозинтрифосфат, креатинфосфат), нарушению образования РНК и ДНК, задержке минерализации костей, развитию рахита, остеомалации, остеопороза.

Значительный дефицит фосфора в организме — причина заторможенности, нарушения системы крови (гемолитическая анемия, тромбоцитопения и др.), мышечных нарушений вплоть до параличей, нарушения костной ткани и сердечной деятельности.

#### 42.3.2. Гиперфосфатемия

При гипофункции паращитовидных желез и поражениях клубочков почек наблюдается увеличение уровня фосфора в крови (гиперфосфатемия). Увеличение содержания фосфора в пищевом рационе (повышенное употребление продуктов из рыбы, зернистой икры) при одновременном снижении содержания кальция (употребление с пищей больших количеств хлебных изделий, содержащих фитиновую кислоту, которая образует с кальцием нерастворимые соединения и выводит его из организма) приводит к отложению кальция в почках, сосудах кишечника, коронарных сосудах. Данная патология может развиваться не только у взрослых, но и у детей.

Заметный избыток фосфора в организме приводит к гипотонии и снижению концентрации кальция в крови.

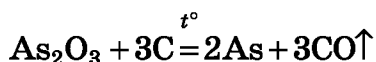
## Глава 43

### МЫШЬЯК

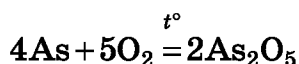
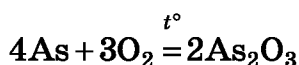
#### 43.1. ХИМИЯ МЫШЬЯКА

Мышьяк встречается в природе в небольшом количестве в виде сернистых минералов: реальгара ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ), аурипигмента ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ), а также в виде примеси в рудах разных металлов. В соединениях характерны степени окисления мышьяка  $-3$ ,  $+3$ ,  $+5$  и валентности 3 и 5.

Обычно металл получают из мышьяковистого колчедана  $\text{FeAsS}$ . При нагревании его на воздухе образуется оксид мышьяка (III), который далее восстанавливают углем или водородом до свободного мышьяка:

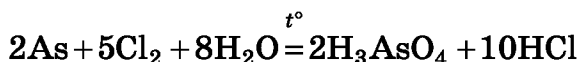


Мышьяк существует в виде нескольких аллотропных модификаций и проявляет окислительно-восстановительную двойственность. Как восстановитель на воздухе при комнатной температуре он медленно окисляется, а при сильном нагревании сгорает, образуя оксиды:



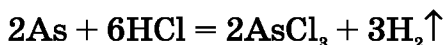
Аналогично мышьяк соединяется с серой.

При высокой температуре мышьяк непосредственно взаимодействует со многими окислителями, причем сильные, как правило, переводят его в мышьяковую кислоту, например:

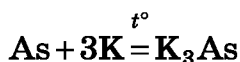


Азотная кислота и царская водка также окисляют его до мышьяковой кислоты.

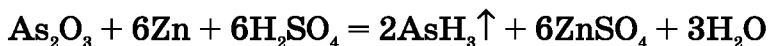
Как металл, мышьяк реагирует с кислотами, например:



Как окислитель мышьяк при нагревании соединяется с некоторыми металлами, образуя арсениды, например:

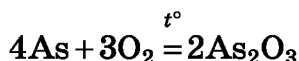


С водородом мышьяк не взаимодействует, но его соединение  $\text{AsH}_3$  — мышьяковистый водород, или арсин, — образуется при восстановлении соединений мышьяка (III) водородом в момент выделения:

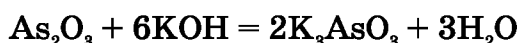


Это бесцветный ядовитый газ с резким запахом. Хорошо растворяется в воде, восстановитель, неустойчив.

$\text{As}_2\text{O}_3$  (мышьяковистый ангидрид) образуется при сгорании мышьяка на воздухе:



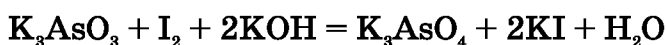
Мышьяк плохо растворим в воде, восстановитель. Это типичный кислотный оксид, например в реакции со щелочами получают соли мышьяковистой кислоты — арсениды:



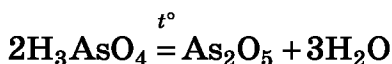
Оксиду мышьяка (III) отвечают слабые ортомышьяковистая  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  и метамышьяковистая  $\text{HAsO}_2$  кислоты:



Соединения мышьяка (III) проявляют восстановительные свойства. В результате их окисления получают соединения мышьяка (V), например:



$\text{As}_2\text{O}_5$  (мышьяковый ангидрид) можно получить из простых веществ и нагреванием ортомышьяковой кислоты  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ :



Саму ортомышьяковую кислоту  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  получают окислением  $\text{As}_2\text{O}_3$  азотной кислотой:



Являясь трехосновной, мышьяковая кислота образует средние и кислые соли, например  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  — арсенат натрия,  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  — гидроарсенат натрия,  $\text{NaH}_2\text{AsO}_4$  — дигидроарсенат натрия.

В кислой среде мышьяковая кислота и ее соли проявляют окислительные свойства, например:



Применение мышьяка и его соединений ограничено из-за их ядовитости. В производстве наибольшую опасность представляют технологические процессы, при которых выделяется газообразный мышьяковистый водород и летучие соединения мышьяка. Очень опасны арсениты натрия и кальция и арсенат кальция.

Тем не менее, окислы мышьяка и соли мышьяковистой (арсениты) и мышьяковой (арсенаты) кислот применяются в медицине и промышленности. Например, в сельском хозяйстве соединения мышьяка используют в качестве инсектицидов.

### 43.2. МЫШЬЯК В БИОЛОГИИ

В форме органических соединений мышьяк содержится в микроколичествах в тканях растений и животных. По содержанию в организме ( $10^{-6}\%$  масс.) мышьяк относится к микроэлементам. Он находится в печени, почках, селезенке, легких, костях и волосах. Больше всего его в мышцах и мозговой ткани, но биологическая роль его не вполне ясна. Однако известно, что мышьяк способен связываться с серосодержащими лигандами, в частности он может накапливаться в щитовидной железе, вызывая эндемический зоб.

Мышьяк накапливается в костях и волосах и в течение нескольких лет не выводится из них полностью. Эта особенность используется в судебной экспертизе для выяснения вопроса, имело ли место отравление соединениями мышьяка.

Радиоактивный мышьяк применяют для изучения распределения его в теле животных и человека, а также для определения путей и скорости выведения из организма.

### 43.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ

При применении соединений мышьяка возможны острые отравления, при длительной работе с мышьяковыми соединениями — хронические заболевания. В организм человека соединения мышьяка проникают в виде пыли и через желудочно-кишечный тракт (случайное применение в пищу муки из протравленных злаков,



употребление овощей и фруктов, обработанных соединениями мышьяка).

Соединения мышьяка являются сильными капилляротоксическими ядами, вызывая увеличение проницаемости сосудистых стенок и паралич капилляров, особенно брыжеечных. Кроме того, нарушается обмен веществ и функция центральной и периферической нервной системы. Эти соединения оказывают выраженное раздражающее действие на кожу, а при длительном применении могут вызывать образование злокачественных опухолей.

Острое отравление соединениями мышьяка при попадании в желудок сопровождается появлением металлического вкуса, затруднением глотания, рвотой, сильными болями в животе, в дальнейшем появляется понос (испражнения в виде рисового отвара). В более тяжелых случаях при остром отравлении может развиваться паралитическая форма — общая слабость, судороги различных мышц, потеря сознания, коматозное состояние, паралич сосудодвигательного и дыхательного центров.

При вдыхании пыли соединений мышьяка развивается хроническое отравление. Отмечается раздражающее действие мышьяка на слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей. Появляются насморк, кашель, конъюнктивит, кровохарканье, в более тяжелых случаях присоединяются симптомы поражения центральной нервной системы. Хронические отравления имеют несколько форм в зависимости от обнаруживаемых симптомов: желудочно-кишечная форма, форма с преимущественным поражением кожи и слизистых оболочек, поражение нервной системы (парезы, полиневриты, параличи), поражение печени и почек, возможна апластическая анемия. При воздействии пыли мышьяка на первый план выступают поражения кожи и слизистых оболочек (фурункулез, экзема, гиперкератоз ладоней и подошв, ломкость ногтей, выпадение волос).

Тем не менее, в состав некоторых лекарственных препаратов входят неорганические и органические соединения мышьяка. Например, 1%-ный раствор  $\text{NaH}_2\text{AsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  используют при нервных расстройствах и легких формах малокровия. Изотопы мышьяка используют для обнаружения опухолей головного мозга, так как введенные в

кровь препараты имеют свойство накапливаться в зоне опухолевого роста. Значительное накопление мышьяка в эпидермисе позволяет использовать его радиоактивный изотоп для лечения кожных проявлений лимфогранулематоза и лимфолейкоза.

Неорганические соединения мышьяка назначают в качестве общеукрепляющих и тонизирующих средств при истощении, неврозах, так как при их введении в малых дозах в организм возникают изменения обмена веществ, проявляющиеся преобладанием анаболических процессов над катаболическими. При непосредственном воздействии на ткани высоких концентраций некоторых препаратов мышьяка (например, мышьяковистого ангидрида) происходит гибель тканей без предшествующего раздражения, отчего этот процесс протекает почти безболезненно. Это свойство используют в стоматологической практике для разрушения пульпы зуба. Неорганические препараты мышьяка иногда оказывают благоприятное влияние на течение некоторых хронических заболеваний кожи, например чешуйчатого лишая.

К органическим препаратам мышьяка относятся амиарсон, миарсенол, новарсенол. Эти средства используют для лечения сифилиса и протозойных заболеваний. Из неорганических соединений используют мышьяковистокислый натрий, мышьяковистокислый калий, мышьяковистый ангидрид. Под их влиянием происходит некоторое усиление эритропоэза, что применяется для лечения анемии. В больших дозах они угнетают лейкопоэз, что используется для лечения хронической миелоидной лейкемии.

Оксиды мышьяка используются с древнейших времен в китайской медицине для лечения сифилиса. Многие из соединений мышьяка в малых дозах благоприятно влияют на кроветворение (процесс образования, развития и созревания клеток крови — лейкоцитов, эритроцитов, тромбоцитов) и применяются как лекарства для борьбы с малокровием и другими тяжелыми заболеваниями.

Триоксид мышьяка используется для лечения раковых заболеваний, таких как лейкемия, поскольку он препятствует росту раковых клеток и замедляет их распространение в организме. В частности, ученые исследовали

лабораторных мышей с опухолью мозга и обнаружили, что относительно небольшое количество триоксида мышьяка, подобное тому, которое вот уже 10 лет используется для лечения пациентов с лейкемией, блокирует ген, действие которого провоцирует рост клеток опухоли. Лечение мышей с опухолью мозга с помощью триоксида мышьяка позволило замедлить или в некоторых случаях даже остановить ее рост.

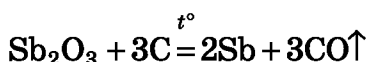
Также триоксид мышьяка успешно лечит аутоиммунные заболевания. Они возникают тогда, когда происходит сбой в работе иммунной системы, как правило в результате повреждения ДНК. Оксид мышьяка (V) применяется для приготовления пилюль, а в малых дозах — в стоматологии, дерматологии и лечении органов дыхания.

## Глава 44

### СУРЬМА

#### 44.1. ХИМИЯ СУРЬМЫ

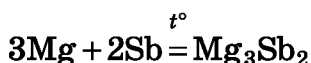
Сурьма встречается в природе в соединении с серой, например в виде сурьмяного блеска или антимонита  $\text{SbS}_3$ , а также как примесный элемент в рудах других металлов. В соединениях имеет степени окисления  $-3$ ,  $+3$ ,  $+5$ , а валентности 3 и 5. При прокаливании на воздухе сурьмяный блеск превращается в оксид сурьмы  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , из которого сурьма получается восстановлением углем:



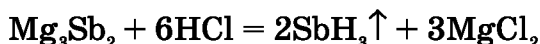
Это серебристо-серый металл в химическом отношении малоактивный. Из кислот реагирует лишь с  $\text{HNO}_3$ :



При взаимодействии сурьмы с активными металлами образуются антимониды, например:

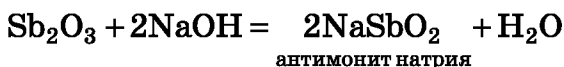
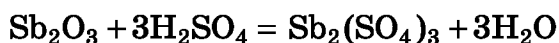


Сурьмянистый водород (стибин)  $\text{SbH}_3$  получается при действии на антимониды соляной кислотой:

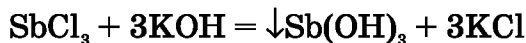


$\text{SbH}_3$  — бесцветный ядовитый газ с неприятным запахом, хорошо растворим в воде, восстановитель. При нагревании легко разлагается.

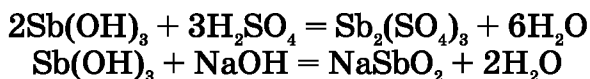
$\text{Sb}_2\text{O}_3$  (сурьмянистый ангидрид) получается при нагревании сурьмы в кислороде. Он является амфотерным оксидом (с преобладанием основных свойств), что видно из следующих реакций:



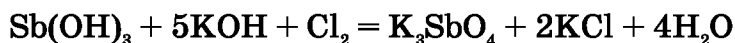
С водой он не взаимодействует. Его гидроксид образуется при действии щелочи на растворимые соли  $\text{Sb}$  (III):



$\text{Sb}(\text{OH})_3$  амфотерен, т. е. реагирует как с кислотами, так и с избытком щелочей, например:



Сурьмянистая кислота сильным восстановителем не является, но ее окисление в щелочной среде идет довольно легко, например:

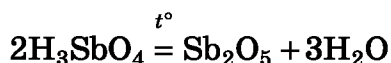


Соли сурьмы (III) — антимониды, как соли слабого основания в водном растворе подвергаются гидролизу с образованием основных солей. Образующаяся основная соль  $\text{Sb}(\text{OH})_2\text{Cl}$  неустойчива и разлагается с отщеплением молекулы воды:

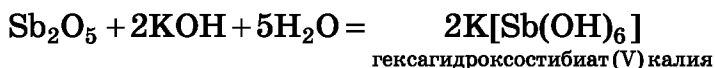


Радикал антимонил  $\text{SbO}$  выступает здесь в качестве одновалентного катиона.

$\text{Sb}_2\text{O}_5$  (сурьмяный ангидрид) получается при прокаливании сурьмяной кислоты:

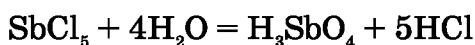


Он является кислотным оксидом и растворяется в щелочах, например:

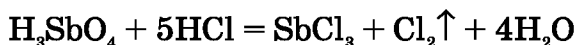


С водой оксид сурьмы (V) не реагирует.

Сурьмяную кислоту можно получить из хлорида сурьмы (V), который легко разлагается водой:



Сурьмяная кислота является слабой и существует только в водном растворе. Ее окислительные свойства проявляются в кислой среде, например:



Соли сурьмяной кислоты называются антимонатами.

Некоторые антимониды, обладающие полупроводниковыми свойствами, используют в электронике, а сульфиды сурьмы — в производстве спичек и резиновой промышленности.

## 44.2. СУРЬМА В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ

По содержанию в организме человека (10%) сурьма относится к микроэлементам. По В. В. Ковальскому, ее относят к той группе микроэлементов, которые постоянно находятся в живых организмах, но физиологическая и биохимическая роль которых не выяснена.

Физиологическая роль сурьмы, как полагают, подобна мышьяку. В частности, трехвалентные соединения сурьмы, так же как и мышьяка, токсичнее пятивалентных. Причем, ионы мышьяка и сурьмы являются синергистами. Так, известно, что в местах с избытком мышьяка в почве в организмах увеличивается содержание не только мышьяка, но и сурьмы. Оба элемента накапливаются в щитовидной железе, угнетая ее функцию и вызывая эндемический зоб. Синергизм мышьяка и сурьмы связывают с их способностью к образованию соединений с серосодержащими лигандами. Отмечается, что сурьма в организме может влиять на мышцы, вызывая вялость и уменьшение мышечной силы, а также на сердце, дыхание, пищеварение, кожу и слизистые оболочки.

Поступление внутрь организма водорастворимых соединений сурьмы, например стибина  $\text{SbH}_3$ , оказывает токсический эффект. Однако при попадании большинства других соединений сурьмы в пищеварительный тракт они практически не оказывают ядовитого действия. Это объясняется тем, что соли  $\text{Sb}$  (III) подвергаются гидролизу с образованием малорастворимых продуктов, которые не всасываются в стенки желудочно-кишечного тракта. На этом основано применение многих лекарственных препаратов сурьмы.

Сурьма обладает как общим, так и местным действием. При втирании в кожу сурьма вызывает раздражение, эритемы, пустулы, подобные оспенным. Это может наблюдаться в профессиях, имеющих дело с сурьмой, например у эмалировщиков, печатников. Вследствие местного действия сурьмы при приеме ее препаратов *per os* наблюдается раздражение слизистой желудка, отчего наступает рефлекторная рвота. Как все рвотные, сурьма в меньших дозах обладает отхаркивающим действием. После приемов значительных количеств сурьмы или при длительном

ее применении могут наблюдаться местные поражения желудочно-кишечного тракта: гиперемия, набухание слизистой, язвы.

При введении токсических доз сурьмы в кровоток появляются рвоты центрального происхождения. То же у животных с удаленным желудком. Капилляры расширяются, наступает ослабление деятельности сердца, падение кровяного давления. Центральная нервная система угнетается. Дыхание, учащенное в периоде рвоты, в дальнейшем угнетается. Обнаруживается раздражение почек, возможны нефриты. При повторных введениях в кровь токсических, но не смертельных доз сурьмы, вес тела падает, наступает жировое перерождение органов; при малых дозах возможно нарастание веса тела.

Природный сульфид сурьмы (стибнит) в библейские времена использовали в медицине и косметике. Стибнит, несмотря на вышесказанное, до сих пор используется в некоторых странах и в косметике, и в качестве лекарственного препарата. В последнее время делаются попытки применения препаратов сурьмы при сифилисе (новарселон). Другие соединения сурьмы, например антимо niat меглюмина (глюкантим) и стибоглюконат натрия (пентостам), применяются в лечении, например лейшманиоза. Сурьма обладает паразитотропным действием и применяется внутривенно при некоторых заболеваниях. Тем не менее, необходима осторожность ввиду значительной ее токсичности. Следует добавить, что при продолжительном употреблении сурьмы наблюдаются патологоанатомические изменения в мышце сердца, печени, легких, желудочно-кишечном канале и почках у животных даже под влиянием малых доз препаратов сурьмы.

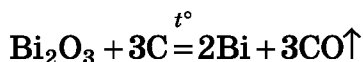
## Глава 45

### ВИСМУТ

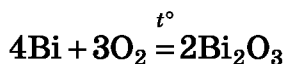
#### 45.1. ХИМИЯ ВИСМУТА

В природе висмут встречается как в свободном состоянии, так и в виде соединений — висмутовой охры  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и висмутового блеска  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Его примеси содержатся в рудах различных металлов. Степени окисления висмута  $-3$ ,  $+3$ ,  $+5$ , валентности 3 и 5.

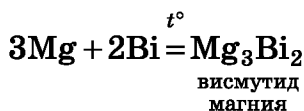
Висмут получают обжигом его природных сернистых соединений на воздухе и восстановлением образующихся оксидов углем:



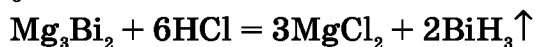
Это блестящий розовато-белый металл. Может быть и окислителем, и восстановителем. На воздухе при комнатной температуре он не окисляется, но при нагревании сгорает, образуя оксид висмута (III):



С сильными восстановителями висмут проявляет окислительные свойства, например:



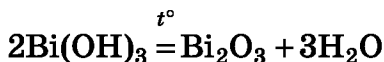
В реакции висмутидов с кислотами образуется газ висмутин —  $\text{BiH}_3$ :



Висмут растворяется в кислотах. Так, разбавленная азотная кислота взаимодействует с ним по реакции:

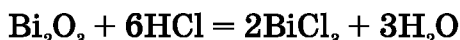


Оксид  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  образуется при прокаливании висмута на воздухе, а также при разложении гидроксида висмута (III):

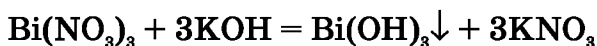




Это основной оксид, например он растворяется в кислотах с образованием солей висмута (III):



Ему соответствует основание, которое может быть получено при действии щелочей на растворимые соли висмута:

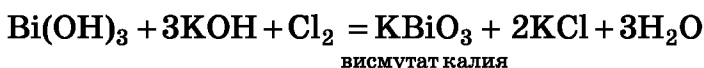


$\text{Bi}(\text{OH})_3$  — слабое основание. Его соли подвергаются гидролизу, образуя основные соли, состав которых зависит от условий, например:

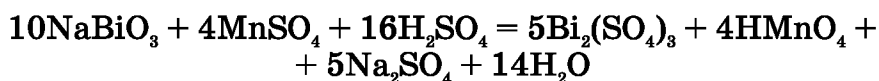


Здесь радикал  $\text{BiO}$  — висмутил играет роль одновалентного катиона.

Действием сильных окислителей на соединения висмута (III) можно получить соединения висмута (V), например:



Висмутаты являются очень сильными окислителями, например:



Соединения висмута (III), в частности его основной нитрат, применяются в медицине и ветеринарии. Оксихлорид висмута (хлорида висмутила) применяется в косметике для получения шелковистого эффекта кожи. Есть предложение использовать окись висмута в онкологии.

## 45.2. ВИСМУТ В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ

По содержанию в организме человека (около 10%) висмут относится к микроэлементам. По В. В. Ковальскому, он относится к микроэлементам, постоянно находящимся в живых организмах, но с неизвестной ролью. Вместе с тем известно, что, попадая в организм, висмут способен связываться с аминсодержащими лигандами. Такие комплексы аминокислот и ионов висмута широко используются в биологии и медицине.

Следует отметить, что ионы мышьяка, сурьмы и висмута являются синергистами. Причем, висмут более склонен связываться с лигандами, содержащими аминогруппы. В результате попадание растворимых соединений висмута в организм приводит к угнетению ферментов amino- и карбоксиполипептидазы.

Препараты висмута известны несколько сот лет и применяются, в том числе, для лечения желудочно-кишечных заболеваний. Сегодня в этих целях наиболее активно используется комплексный цитрат висмута  $K_3(NH_3)_2Bi_6O_3(OH)_5(HCit)_4$ .

Соединения висмута обладают резорптивным и местным действием. При наружном применении, он, подобно другим тяжелым металлам, дает соединения с белками. В результате его препараты обладают как вяжущими, так и антисептическими свойствами. В частности, нерастворимые соединения висмута применяются на коже и раневых грануляционных поверхностях. Заметного их всасывания при этом, как правило, не происходит. Но на свежих раневых поверхностях висмут переходит в растворимые соединения, которые быстро всасываются и могут вызвать тяжелое отравление (см. ниже).

При внутреннем применении нерастворимые соединения висмута практически не всасываются слизистыми оболочками пищеварительных путей, даже в случае их воспаленного состояния. Действие висмута на них также чисто местное и такого же характера, как при наружном его применении: слабо вяжущее, ограничивающее секрецию и антисептическое. Некоторому растворению висмута и усилению его действия в желудке способствует кислая среда. При поступлении в желудок висмут сначала скапливается в более низких отделах этого органа, а потом распределяется по всей его слизистой оболочке, образуя как бы защитный покров, что имеет особое значение при нарушении целостности слизистой (при язве).

Действие висмута на слизистую кишечника аналогично с действием его на слизистую желудка, однако его препараты способствуют ослаблению перистальтики кишок. Зависит это от вяжущего действия висмута и связывания им  $H_2S$ , который является одним из факторов, усиливающих перистальтику. Испражнения после приема препара-

тов висмута (полагают, что сернистого висмута) имеют черный цвет.

### Избыток висмута в организме

Висмут является токсичным элементом, токсичны и его соединения (например, при внутривенной инъекции). Так, для собак смертельная доза составляет 6 мг/кг массы. Однако при попадании большинства его соединений в пищеварительный тракт они практически не оказывают ядовитого действия. Их слабую токсичность объясняют тем, что соли Bi (III), как и сурьмы, в пищеварительном тракте подвергаются гидролизу с образованием малорастворимых продуктов, которые не всасываются в стенки желудочно-кишечного тракта. На этом основано пероральное применение лекарственных препаратов висмута, например основного нитрата висмута. Но в некоторых случаях отравление наблюдается и при приеме препаратов висмута *per os*. Тут может играть роль присутствие кислот, которые переводят висмут в растворимое состояние, способствуя его всасыванию.

Резорптивное действие висмута имеет терапевтическое значение, например при лечении сифилиса. При этом следует обратить внимание, что при всасывании висмута проявляются как его специальные терапевтические, так и указанные токсические свойства. Ядовитость висмута при введении в кровь высока (около 1 мг/кг живого веса) и колеблется в зависимости от быстроты введения и вида животного. Отравление висмутом может быть острым и хроническим. Первое наблюдается как при нанесении его соединений на свежие раневые поверхности, так и при введении в кровь животных растворимых соединений висмута, не осаждающих белка и потому не вызывающих эмболии.

Введение соединений висмута под кожу также вызывает отравление, но медленнее, и токсические дозы гораздо выше, особенно при применении нерастворимых соединений, лишь постепенно рассасывающихся. Следует отметить, что и растворимые соединения при введении под кожу образуют сначала нерастворимые формы и лишь затем рассасываются благодаря переводу кровью и соками организма этих соединений в коллоидно-растворимые

формы. В переносе висмута из места введения в другие органы принимают участие лейкоциты. Захваченный лейкоцитами и разнесенный током крови и лимфы по всему организму висмут скапливается в селезенке, центральной нервной системе и органах выделения — почках, печени, кишечнике, а также в слюнных железах.

У человека после применения токсической дозы висмута симптомы отравления появляются через несколько дней. Вначале обнаруживается пигментация во рту (на деснах появляется черная кайма, как полагают, вызываемая отложением сернистого висмута). Затем наблюдается стоматит, иногда язвенный, который может распространиться на гортань и пищевод. Далее отмечается тошнота, рвота, гастралгия, метеоризм, понос, олигурия, альбуминурия, цилиндры в моче, слущивание почечного эпителия. Наконец наступает снижение питания, исхудание и кахексия. Появляются нервные симптомы — повышенная чувствительность, судороги и сердечные расстройства (неправильный пульс и слабость). Патологоанатомическая картина при отравлении висмутом выражается в поражении печени, частью застойного, частью дегенеративного, а иногда и склеротического характера. В почках наблюдаются слущивание, перерождение и некроз эпителия, особенно извитых канальцев, что является причиной появления в моче гиалиновых, зернистых и эпителиальных цилиндров. Слизистая нижнего отдела кишечника бывает окрашена в черный цвет.

## Глава 46

### ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ VB

#### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Элементы подгруппы VB периодической системы — это металлы: ванадий (V), ниобий (Nb), тантал (Ta) и трансурановый элемент — нильсборий (Ns). На внешнем энергетическом уровне у них один или два электрона, поэтому они проявляют восстановительные свойства. Степени окисления в соединениях +2, +3, +4, +5. Последняя наиболее характерна и элементы в ней являются активными окислителями, причем, окислительная способность снижается в ряду ванадий — ниобий — тантал.

Таблица 23

Некоторые характеристики элементов подгруппы VB

Характеристика	V	Nb	Ta
Валентные электроны	$3d^3 4s^2$	$4d^4 5s^1$	$5d^3 6s^2$
Степени окисления в соединениях	+2, +3, +4, +5	+2, +3, +4, +5	+2, +3, +4, +5
Относительная атомная масса	50,942	92,906	180,948
Радиус атома, нм	0,134	0,145	0,146
Энергия ионизации, кДж/моль	650,3	664	761
Относительная электроотрицательность	1,9	1,7	1,6
Стандартный ОВП $E_{\text{Э}^{2+}/\text{Э}}^\circ$ , В	-1,175	-1,10*	—
Плотность, г/см <sup>3</sup>	5,96	8,57	16,6
Температура плавления, °C	1900	2470	3000
Температура кипения, °C	3400	4760	5500

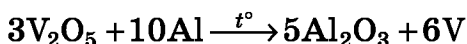
Примечание. \* —  $E_{\text{Э}^{3+}/\text{Э}}^\circ$ .

## Глава 47

### ВАНАДИЙ

#### 47.1. ХИМИЯ ВАНАДИЯ

Соединения ванадия широко распространены в природе, но не образуют больших скоплений. Источником ванадия служат железные и полиметаллические руды. Получить его можно методом алюмотермии из оксида:

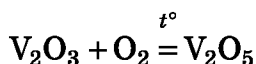


Иногда для этой цели используется металлический кальций.

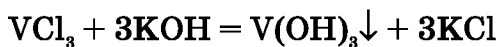
Ванадий — серебристо-серый металл, твердый, тугоплавкий, устойчив по отношению к воде и растворам щелочей. Растворяется в плавиковой кислоте  $HF$  или в кислотах-окислителях, например:



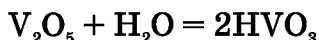
Оксид ванадия (III)  $V_2O_3$  образуется при мягком окислении металла. Он обладает основными свойствами. При нагревании в присутствии кислорода сгорает, образуя оксид ванадия (V):



Гидроксид ванадия (III)  $V(OH)_3$  — типичное основание. Образуется при взаимодействии растворов солей ванадия (III) со щелочами:



Высший оксид ванадия  $V_2O_5$  имеет кислотный характер, ему соответствует ванадиевая кислота  $HVO_3$ . Ее получают по реакции:



Соединения ванадия используются в фотографии, медицине, где некоторые из них применяются как дезинфицирующие и лечебные препараты. Однако вопрос о виде ионов ванадия в этих соединениях нельзя считать выясненным до конца. Особенно это относится к ванадию (V). Во многих случаях даже не определено, в какой форме, катионной или анионной, находится ванадий в

своих соединениях, в том числе органических. Он может быть в составе либо катионов  $\text{VO}^{3+}$ ,  $\text{VO}^{2+}$ ,  $\text{VO}(\text{OH})^{2+}$ , либо анионов  $\text{V}_4\text{O}_{11}^{2-}$  и  $\text{V}_6\text{O}_{17}^{4-}$ .

## 47.2. ВАНАДИЙ В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ

Содержание ванадия в растениях составляет около 0,001% масс. Они поглощают его из почвы. Недостаток этого элемента значительно снижает содержание хлорофилла и уменьшает скорость фотосинтеза. Много ванадия содержится в кактусах, грибах и др. Один из «аккумуляторов» ванадия — бледная поганка, а плесневый гриб *Aspergillus niger* развивается нормально только в присутствии солей ванадия. Установлена также положительная роль ванадия в фиксации микроорганизмами атмосферного азота. Он необходим для роста и развития некоторых бактерий, входит в состав фермента азотфиксирующих микроорганизмов почвы, восстанавливающих азот до аммиака.

Содержание ванадия в организме животных составляет в среднем 0,0001% масс., а в крови некоторых морских ежей и голотурий достигает 10%. Предполагается, что у них ванадий играет ту же роль, что железо в гемоглобине или магний в хлорофилле. Суточная потребность организма человека в ванадии — около 2 мг в день. В виде порошка или аэрозоля ванадий легко проникает в организм через легкие, но в основном поступает с пищей. Большое количество ванадия содержится в растительном масле, грибах, петрушке, печени, жирном мясе, морской рыбе, сое, укропе и хлебных злаках.

В организме взрослого человека содержится около 100 мкг ванадия. Этот элемент входит в состав мышечной и костной ткани, может накапливаться в сердечной мышце, селезенке, щитовидной железе, легких, почках. В большом количестве он содержится в жировой ткани, костях, откуда и депонируется. Введенный подкожно, ванадий концентрируется в местах минерализации — в костях и дентине.

Ванадий играет важную роль в повышении защитных функций организма, стимулируя подвижность фагоцитов — клеток, поглощающих болезнетворные микробы и

обеспечивающих устойчивость организма к инфекционным заболеваниям. По некоторым данным, ванадий в сочетании с другими минеральными веществами замедляет процессы старения, так как усиливает поглощение кислорода тканями. При этом указывают, что микрокаталитические дозы ванадия ускоряют процессы окисления в биологических системах. Он также влияет на функции нервной системы, глаз, почек, печени, миокарда, оказывает влияние на уровень сахара в крови, рост и метаболизм жиров. Показано, что ванадий стимулирует рост и репродукцию клеток, действуя при этом как противораковое средство. Ванадий вместе с цирконием и серебром благотворно действует на функции паренхиматозных органов (печень, селезенка, легкие), щитовидной и поджелудочной желез, гипофиза, половых органов, мышечной системы.

При всем сказанном следует отметить, что физиологическая роль ванадия изучена пока недостаточно. Полагают, что он участвует в регуляции углеводного обмена, уменьшая выработку холестерина; в сердечно-сосудистой деятельности, влияя на сердечную мышцу; а также в метаболизме тканей костей и зубов. Известно, что ванадий является противокариесным элементом, способствуя осаждению кальция в костях и зубной эмали. Считается, что ему свойственны функции катализатора окислительно-восстановительных процессов. Но ванадий является ингибитором и, возможно, регулятором  $\text{Na}^+ - \text{K}^+$ , АТФ-азы, рибонуклеазы и других ферментов. Он усиливает поглощение кислорода тканями печени, катализирует окисление фосфолипидов ферментами печени (*in vitro*) и, возможно, оказывает влияние на уровень сахара в крови.

Ванадий оказывает благотворное влияние на процессы пищеварения. При добавлении его микроколичеств в корма быков и свиней улучшался аппетит и животные быстро прибавляли в весе. Известно, что нехватка ванадия у цыплят (менее 10 мкг/кг в сутки в рационе) вызывает ухудшение роста перьев, а у молодых животных приводит к повышению триглицеридов в сыворотке крови. У подопытных животных нехватка ванадия вызывала ухудшение роста зубов, костей, хрящей и мускулов, а также ослабление репродуктивной функции. Напротив, высокие концентрации ванадия в пище снижают биосинтез холе-



стерина в печени молодых крыс, мобилизуя его из аорты. Подобный эффект не наблюдается у старых животных. В то же время у животных, долгое время вдыхавших или получавших с пищей значительные количества ванадия, появлялись некоторые проблемы с печенью и почками. Хотя дефицит ванадия у человека — редкое явление, существуют данные о том, что недостаток ванадия связан с развитием диабета. Дефицит ванадия в организме, наряду с недостатком хрома и цинка, является одним из важнейших индикаторов его симптомов.

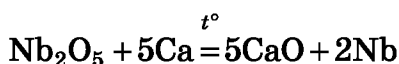
Токсичность ванадия проявляется при попадании значительных его количеств в организм, например при вдыхании содержащей ванадий пыли. Поражению подвержены легкие, бронхи, глаза. Рабочие, вдыхавшие такую пыль даже непродолжительное время, жалуются на раздражение и хрипы в легких, кашель, боли в груди, насморк и першение в горле. Иногда наблюдается удушье, зеленоватый налет на языке и побледнение кожных покровов.

## Глава 48

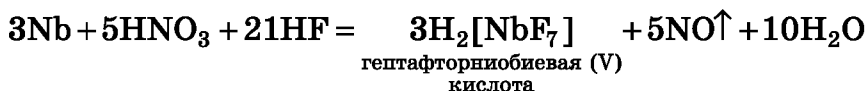
### НИОБИЙ

#### 48.1. ХИМИЯ НИОБИЯ

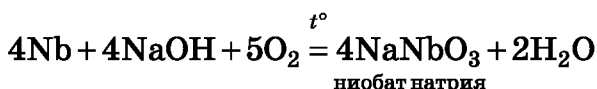
Ниобий встречается в виде минерала колумбита  $\text{Fe}(\text{NbO}_3)_2$ . Металл можно получить металлотермически из его оксида, например:



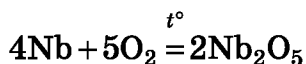
Это тугоплавкий твердый металл. Он устойчив во многих агрессивных средах. На него не действуют азотная кислота и царская водка, так как на поверхности образуется защитная пленка. Ниобий растворяется в плавиковой кислоте в присутствии сильных окислителей, например:



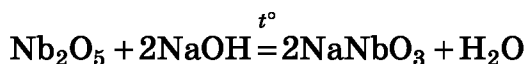
Он растворяется также в расплавленных щелочах в присутствии кислорода, например:



При нагревании ниобий взаимодействует с кислородом и хлором, например:



Низший оксид ниобия  $\text{Nb}_2\text{O}_3$  обладает основными свойствами, высший  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  имеет кислотный характер, ему соответствует ниобиевая кислота  $\text{HNbO}_3$ . Сам  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  в воде нерастворим. Его соли (ниобаты) образуются при сплавлении оксида со щелочами, например:



Наиболее известными и устойчивыми из соединений ниобия являются галогениды. Все низшие галогениды — твердые кристаллические вещества от темно-красного до черного цвета. Их устойчивость уменьшается по мере понижения степени окисления металла.

## 48.2. НИОБИЙ В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ

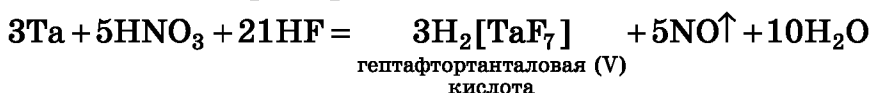
Ниобий в организме не обнаружен и биологическая роль его пока не известна. Описаны некоторые мистические свойства ниобия в составе амулетов. Ниобиевые металлические нити не вызывают раздражения живой ткани и хорошо срастаются с ней. Восстановительная хирургия успешно использует такие нити для сшивания сухожилий, кровеносных сосудов и нервов. Однако не следует исключать возможности проникновения ниобия в организм и токсичности его соединений (по аналогии с ванадием).

## Глава 49

### ТАНТАЛ

#### 49.1. ХИМИЯ ТАНТАЛА

В природе тантал встречается в виде минерала танталита  $\text{Fe}(\text{TaO}_3)_2$ . Его получают методом металлотермии из оксида (см. главы 47, 48). Это твердый, тугоплавкий металл, устойчивый в агрессивных средах. На него не действуют азотная кислота и царская водка (оксидная пленка). Тантал растворяется только в  $\text{HF}$  в присутствии сильных окислителей, например:



Тантал растворяется также в расплавленных щелочах в присутствии кислорода, а в виде порошка при нагревании взаимодействует с кислородом и хлором (реакции аналогичны ниобию, см. главу 48).

Низший оксид  $\text{Ta}_2\text{O}_3$  обладает основными свойствами, высший  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  — кислотными, ему соответствует танталовая кислота —  $\text{HTaO}_3$ .  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  нерастворим в воде. Соответствующие соли образуются при сплавлении этого оксида со щелочами или основными оксидами. Сам оксид тантала (V) и его производные являются окислителями.

#### 49.2. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ

В организме тантал пока не обнаружен. Его биологические свойства изучены мало. Однако известно, что металлический тантал не взаимодействует с тканями организма и не вредит им, поэтому он применяется в хирургии для скрепления костей при переломах. Пластины из этого металла используют, например, при повреждениях черепа. Танталовой пряжей иногда возмещают потери мускульной ткани. С помощью тонких танталовых пластин хирурги укрепляют после операции стенки брюшной полости. Танталовыми скрепками соединяют кровеносные сосуды. Сетки из тантала применяют при изготовлении глазных протезов. Нитями из этого металла заменяют сухожилия и сшивают нервные волокна. Однако нельзя полностью исключить токсичности соединений тантала, в том числе органических (см. главу 47).

### ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ VIA

#### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Шестая группа Периодической системы элементов характеризуется наличием биологических макроэлементов (кислород, сера), микро- (селен, хром) и ультрамикроэлементов (теллур, полоний, молибден, вольфрам), но все они отличаются биологической активностью. Макроэлементы — строительные, т. е. образуют биологические молекулы, микро- и ультрамикроэлементы — функциональные. Это правило работает всегда. В значительных концентрациях микро- и ультрамикроэлементы токсичны, но в малых дозах они обладают как специфическим распределением по органам и тканям организма, так и специфической активностью, в первую очередь каталитической.

К элементам подгруппы VIA относятся неметаллы: кислород (O), сера (S), селен (Se), теллур (Te) и радиоактивный металл полоний (Po). Общая формула внешнего электронного слоя:  $ns^2np^4$ . Особенность электронного строения атома кислорода в том, что у него отсутствует предвнешний валентный  $d$ -подуровень, поэтому его валентность может быть равна 2 или 3, если образуется дополнительная связь по донорно-акцепторному механизму, например в комплексах, где лигандами являются  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . У остальных элементов имеется свободный  $d$ -подуровень, куда они могут поместить пару электронов, поэтому кроме валентности 2 возможны также 4 и 6.

Все неметаллы VIA-подгруппы в соединениях с металлами и водородом проявляют степень окисления  $-2$  (кислород  $-1$  в пероксидах). В соединениях с кислородом и другими неметаллами сера, селен и теллур могут иметь степень окисления  $+4$  или  $+6$ . Сверху вниз в подгруппе наблюдается увеличение радиуса атома, уменьшение электроотрицательности, неметалличности и окислительной активности простых веществ (табл. 24). При этом растет восстановительная активность отрицательных ионов.

Таблица 24

## Некоторые свойства элементов подгруппы VIA

Характеристика	O	S	Se	Te	Po
Валентные электроны	$2s^2 2p^4$	$3s^2 3p^4$	$4s^2 4p^4$	$5s^2 5p^4$	$6s^2 6p^4$
Степени окисления в соединениях	-2, -1, +2	-2, -1, +4, +6	-2, +4, +6	-2, +4, +6	-2, +4, +6
Относительная атомная масса, а. е. м.	15,9994	32,064	78,96	127,60	(210)
Радиус атома, нм	0,073	0,104	0,117	0,137	(0,167)
Энергия ионизации, кДж/моль	1313	999,6	941	869,2	812
Энергия сродства к электрону, кДж/моль	141,5	200,4	194,9	190,2	127
Относительная электроотрицательность	3,44	2,58	2,55	2,10	2.00
Стандартный электродный потенциал $E^\circ_{\text{э/э}^{2-}}$ , В	1,229*	-0,45	-0,67	-1,14	-1,4
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,13 (жидк.)	2,07 (ромб.)	4,79	6,24	9,32
Температура плавления, °С	-218,2	112,8	217,0	450	254
Температура кипения, °С	-183,0	444,6	685,1	990,0	962

Примечание. \* —  $E^\circ_{(\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O})}$ .

Соединения элементов с водородом в водных растворах проявляют, как правило, слабые кислотные свойства. Прочность связи в гидридах уменьшается от  $\text{H}_2\text{O}$  к  $\text{H}_2\text{Te}$ . Сера, селен, теллур образуют два ряда кислотных оксидов —  $\text{ЭO}_2$ ,  $\text{ЭO}_3$  и соответствующие им кислоты, которые не очень стабильны, но если степень окисления центрального элемента равна +6, более устойчивы. Они ведут себя только как окислители, причем активность увеличивается при переходе от серной кислоты к теллуровой.

Радиоактивный изотоп полоний-210 при попадании в организм вызывает развитие лучевой болезни.

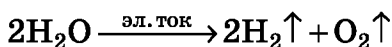
## Глава 51

### КИСЛОРОД

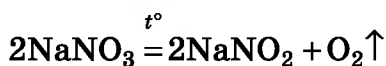
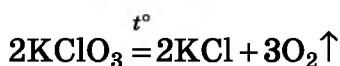
#### 51.1. ХИМИЯ КИСЛОРОДА

Кислород в природе содержится в виде трех изотопов (% масс.):  $^{16}\text{O}$  — 99,759;  $^{17}\text{O}$  — 0,037;  $^{18}\text{O}$  — 0,204. Он образует две аллотропные модификации: кислород  $\text{O}_2$  и озон  $\text{O}_3$ . Это самый распространенный элемент на Земле. В воздухе его 20,9% (по объему). Кислород составляет химически активную часть атмосферы. Его суммарное содержание в литосфере (атомы кислорода составляют 55% от общего числа атомов всех элементов в литосфере) и атмосфере составляет 47,2% масс., где он образует соединения с большинством химических элементов. Органические кислородсодержащие вещества (белки, жиры, углеводы) составляют основу любого организма.

В промышленности кислород выделяют из воздуха. Чистый газ получают электролизом воды с добавлением щелочи:

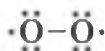


В лаборатории кислород можно получить термическим разложением ряда солей, например:



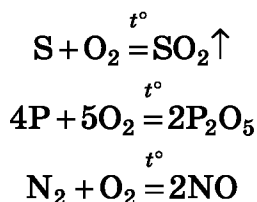
Это газ без цвета, запаха и вкуса. В воде малорастворим (3% объемн. при 20°C).

Структуру возбужденной молекулы кислорода можно изобразить в виде бирадикала, где каждый атом имеет неспаренный электрон:



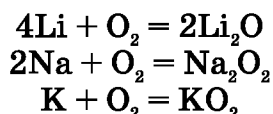
Это обуславливает его высокую активность. Кислород — сильный окислитель. Он образует соединения почти со всеми элементами — металлами и неметаллами. Многие простые соединения окисляются уже на воздухе, а в чистом кислороде горят, выделяя большое количество

энергии. С водородом при обычных температурах кислород реагирует медленно, но инициируемая внешней энергией (искра) эта реакция идет со взрывом с образованием воды (химически — оксида водорода). С другими неметаллами кислород также образует оксиды, например:

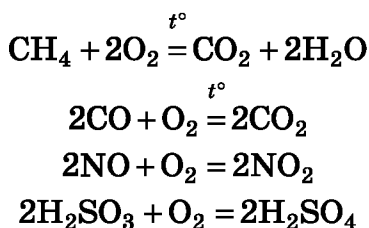


Со щелочными металлами кислород образует ряд соединений: оксиды  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}$  содержат катионы металла и анион  $\text{O}^{2-}$ , пероксиды ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}_2$ ,  $\text{BaO}_2$ ) — перекисный анион  $\text{O}_2^{2-}$ , супероксиды ( $\text{NaO}_2$ ,  $\text{KO}_2$ ) — парамагнитный анион  $\text{O}_2^-$ , а озониды  $\text{NaO}_3$ ,  $\text{KO}_3$ ,  $\text{RbO}_3$ ,  $\text{CsO}_3$  — парамагнитный анион  $\text{O}_3^-$ . Здесь атомы кислорода образуют цепочки  $-\text{O}-\text{O}-$ , в том числе в пероксидах неметаллов (пероксид водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ , пероксодвусерная кислота  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  и др.).

Некоторые металлы реагируют с кислородом при комнатной температуре, например:



С другими металлами эта реакция идет при нагревании. Кислород окисляет сложные соединения, например:



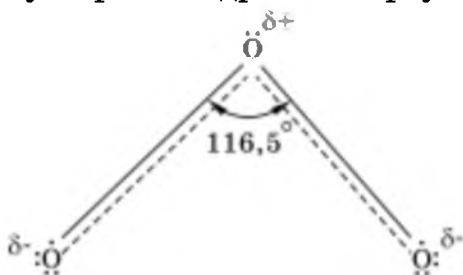
Кислород применяют для дыхания на подводных судах, в авиации, космических аппаратах, медицине (кислородная маска). Он используется в виде кислородных коктейлей в биотехнологии для выращивания бактерий и рыбы в прудовых хозяйствах. Кислородные коктейли применяются также для прибавки в весе животных. Кислород (в первую очередь озон, см. ниже) используется для обеззараживания производственных помещений и



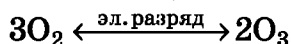
хранилищ, а также для обработки воды и при изготовлении пищевых продуктов, где зарегистрирован в качестве добавки Е948. Он применяется также как пропеллент и упаковочный газ.

## 51.2. ОЗОН

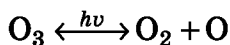
Озон — аллотропная модификация кислорода, представляющая собой трехатомную молекулу ( $O_3$ ). Три атома кислорода образуют равнобедренный треугольник:



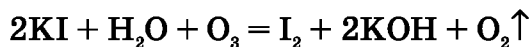
где валентные электронные орбитали атома кислорода находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. В природе озон образуется при электрических разрядах в воздухе (гроза), окислении органических веществ, а также при действии ультрафиолетовых лучей на кислород. В технике озон получают при действии тихого электрического разряда на сухой газообразный кислород (в озонаторах):



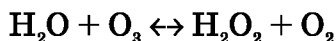
Это газ с характерным запахом свежести, в полтора раза тяжелее воздуха. При  $-112^\circ\text{C}$  он превращается в синюю жидкость. В воде озон растворяется лучше кислорода (49% объемн. при  $0^\circ\text{C}$ ). Озон — один из наиболее сильных окислителей, что обусловлено нестойкостью его молекулы:



Озон окисляет все металлы (за исключением благородных), а также большинство других простых веществ. Он окисляет галогеноводороды (кроме  $HF$ ) и некоторые их соли с образованием свободных галогенов, например:



Вода может взаимодействовать с озоном с образованием пероксида водорода:



Применение озона обусловлено его дезинфицирующим и бактерицидным действием. Наиболее широко он применяется для дезинфекции промышленных сточных вод и питьевой воды. Озонированная вода обладает хорошими гигиеническими и вкусовыми качествами. В пищевой промышленности озон применяется как бактерицидное средство на консервных, пивоваренных и других заводах.

### 51.3. КИСЛОРОД В БИОЛОГИИ

Кислород на Земле — продукт фотосинтеза автотрофов, в первую очередь растений, причем на 90% — гидробионтов. Его биологическое значение огромно. Этот макроэлемент — один из основных структурообразующих элементов биомолекул: белков, нуклеиновых кислот и других жизненно-необходимых компонентов организма. Кислород нужен для дыхания — основы энергетики организма и метаболизма веществ. Как животные, так и растения при дыхании поглощают атмосферный кислород, а выделяют углекислый газ. Без кислорода могут существовать только низшие живые организмы, способные к анаэробному дыханию (дрожжи, некоторые бактерии). Теплокровные животные погибают без кислорода в течение нескольких минут.

В процессах окисления кислородом жиров, белков, углеводов, аминокислот и других органических молекул в организме, происходит выделение значительной энергии, необходимой для жизнедеятельности. Но у зеленых растений на свету происходит обратный процесс — ассимиляция, при которой поглощается углекислый газ, а выделяется кислород (фотосинтез). Так происходит круговорот кислорода в природе, в результате которого поддерживается его постоянное содержание в атмосфере.

Содержание кислорода в организме взрослого человека составляет около 62% от массы тела (порядка 43,5 кг/70 кг массы тела). Вместе с водородом он образует молекулу воды, содержание которой в организме взрослого человека составляет 55–65%. Обычный путь поступления кислорода в организм высших животных — через легкие, где этот биоэлемент проникает в кровь, соединяется с гемоглобином и образует малоустойчивое соединение — оксигемоглобин. В капиллярах это соединение распадается на ге-

моглобин и кислород, который через стенки капилляров диффундирует в ткани. Кислород поступает в организм также в связанном состоянии в виде воды и др. В тканях он расходуется преимущественно на окисление различных веществ в процессе их метаболизма (с участием ферментов — оксигеназ). Далее почти весь кислород превращается в углекислый газ и воду и выводится из организма через легкие и почки.

Один из современных аспектов биологии кислорода и активных окислителей на его основе (АФК — активные формы кислорода: озон, пероксиды, озониды, гидроксо- и пероксорадикалы, супероксид радикал кислорода и др.) — это свободно-радикальные процессы в организме, его клетках. Они сопровождают разного рода стрессы, ведут к старению, но подавляют канцерогенез. АФК используются антителами в борьбе с бактериями и другими антигенами.

В заключение отметим, что кислород — участник окислительно-восстановительных процессов, происходящих в почве и обуславливающих ее плодородие (минерализация — гниение, окисление и деструкция растительных и животных остатков).

#### 51.4. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ

Кислород применяется в медицине в кислородных барокамерах, в палатах со специальным микроклиматом (реанимация, роддом), для дыхательной аппаратуры (скорая помощь — кислородные дыхательные аппараты и др.). На основе кислорода сегодня получается оксигенированная вода, обладающая, как пишут, благотворным воздействием на организм.

Кислород используется для обогащения дыхательных газовых смесей при легочных и сердечных заболеваниях в случае нарушения дыхания, для лечения астмы, профилактики гипоксии в виде кислородных коктейлей и подушек. Подкожное введение кислорода оказалось эффективным средством лечения таких тяжелых заболеваний, как гангрена, тромбоз, флебит, слоновость, трофические язвы. При сердечно-сосудистых заболеваниях для улучшения обменных процессов в желудок вводят кислородную пену.

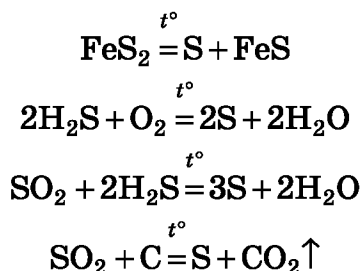
## Глава 52

### СЕРА

#### 52.1. ХИМИЯ СЕРЫ

В природе сера находится в виде четырех стабильных изотопов (% масс.):  $^{32}\text{S}$  (95,0),  $^{33}\text{S}$  (0,76),  $^{34}\text{S}$  (4,22),  $^{36}\text{S}$  (0,014). Искусственно получены радиоактивные изотопы:  $^{31}\text{S}$ ,  $^{35}\text{S}$ ,  $^{37}\text{S}$ . Общее содержание серы в земной коре составляет около 2% масс. Сера встречается в свободном состоянии и в виде соединений (сероводорода, сульфидов и сульфатов). В виде сульфидов сера находится в рудах: пирите  $\text{FeS}_2$ , медном блеске  $\text{Cu}_2\text{S}$ , цинковой обманке  $\text{ZnS}$ , свинцовом блеске  $\text{PbS}$  и т. д. Природные сульфаты: гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ангидрид  $\text{CaSO}_4$ , тяжелый шпат  $\text{BaSO}_4$ , горькая соль  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , глауберова соль  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Кроме того, с вулканическими газами выделяются оксид серы (IV)  $\text{SO}_2$  и сероводород  $\text{H}_2\text{S}$ . Сера присутствует в составе органических и неорганических соединений в углях, сланцах, нефти и природном газе, а также в организме животных и растений. В частности, в белках ее содержание составляет 0,8–2,4%.

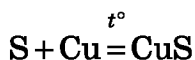
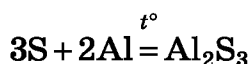
Элементарную серу в промышленности получают из самородной, из руд ( $\text{FeS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{ZnS}$  и др.), окислением сероводорода ( $\text{H}_2\text{S}$ ), восстановлением  $\text{SO}_2$  и из отходов коксохимического производства, например:



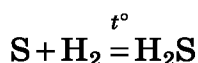
При обычной температуре это твердое вещество желтого цвета, которое при нагревании до  $119,3^\circ\text{C}$  превращается в жидкость ( $\text{S}_8$ ,  $\text{S}_6$ , в парах  $\text{S}_4$  и  $\text{S}_2$ ). Сера хорошо растворяется в неполярных органических растворителях, но не в воде.

В соединениях сера проявляет валентности 2, 4 и 6. Она химически активна и непосредственно соединяется с большинством элементов, за исключением азота, йода,

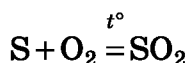
золота, платины и инертных газов. Как окислитель при нагревании с металлами (кроме ртути) сера образует сульфиды, например:



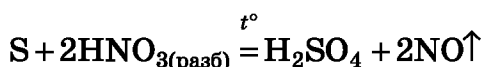
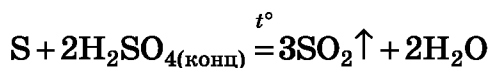
Окислителем она является и в реакциях с некоторыми неметаллами-восстановителями, например:



С неметаллами — сильными окислителями при нагревании она выступает в роли восстановителя, например:



Как восстановитель сера при нагревании взаимодействует и с кислотами-окислителями, например:

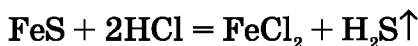


В реакциях со щелочами она одновременно является и окислителем, и восстановителем, например:



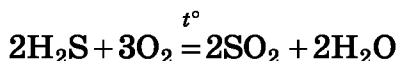
Сероводород ( $\text{H}_2\text{S}$ ) — газ, который образуется в реакции серы с водородом. В природе сероводород встречается в вулканических газах. Он содержится в водах минеральных источников и Черном море (на глубине более 200 м). Сероводород образуется при гниении растительных и животных организмов.

Сероводород получают действием на сульфиды металлов растворами кислот-восстановителей, например:

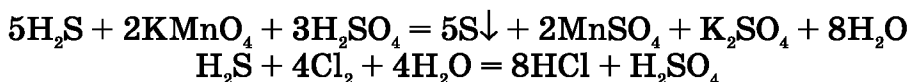


Это бесцветный газ с резким запахом тухлых яиц, ядовит, хорошо растворим в воде (240% объемн. при 20°C). Сера в сероводороде имеет степень окисления –2 и является

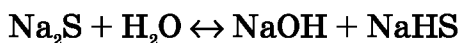
сильным восстановителем, поэтому сероводород взаимодействует с окислителями. Например, он горит на воздухе:



Сероводород реагирует и с другими окислителями ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), при этом окисляется до свободной серы, а с более сильными окислителями — до серной кислоты, например:



В водных растворах сероводород ведет себя как слабая двухосновная кислота. Она образует два вида солей: сульфиды (например,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{BaS}$ ) и гидросульфиды (например,  $\text{NaHS}$ ,  $\text{Ba}(\text{HS})_2$ ). Большинство сульфидов металлов нерастворимы в воде. Растворимы сульфиды аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , щелочных  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{K}_2\text{S}$  и щелочноземельных металлов  $\text{CaS}$ ,  $\text{BaS}$ . В воде они подвергаются гидролизу в основном по первой ступени, образуя щелочную среду, например:



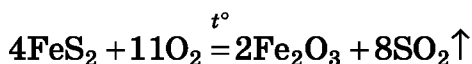
Растворы сульфидов растворяют серу с образованием полисульфидов (например, от  $\text{Na}_2\text{S}_2$  до  $\text{Na}_2\text{S}_5$ ). Полисульфиды содержат цепочки атомов серы  $-\text{S}-\text{S}-\text{S}-$ . Они непрочны и под действием кислот разлагаются с выделением серы и сероводорода.

Сера образует несколько соединений с кислородом. Важнейшие из них — оксид серы (IV)  $\text{SO}_2$  (сернистый ангидрид) и оксид серы (VI)  $\text{SO}_3$  (серный ангидрид).

Оксид серы (IV)  $\text{SO}_2$  (сернистый ангидрид) получают действием соляной кислоты на сульфиты:



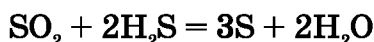
В промышленности его получают сжиганием серы в печах и при обжиге сульфидов металлов (колчеданов и др.):



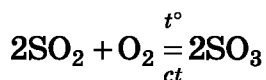
Оксид серы (IV) — бесцветный газ с характерным запахом горящей серы, сжижается при  $-10,1^\circ\text{C}$  и затвердевает при  $-70^\circ\text{C}$ , ядовит. Поскольку в нем сера находится в промежуточной степени окисления +4, это соединение

проявляет двойственность, т. е. может быть и окислителем, и восстановителем.

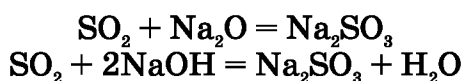
Как окислитель он реагирует с восстановителями, например:



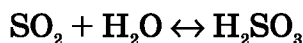
а как восстановитель — с окислителями:



$\text{SO}_2$  является типичным кислотным оксидом, т. е. реагирует с основными оксидами и основаниями, например:



Сернистая кислота  $\text{H}_2\text{SO}_3$  образуется при растворении в воде оксида серы (IV):

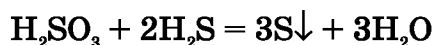


Эта кислота слабая, двухосновная, нестойкая (существует только в водных растворах). Ей присущи все типичные свойства кислот, т. е. взаимодействие с металлами, их оксидами, гидроксидами и солями. В окислительно-восстановительных реакциях сернистая кислота может выступать в роли восстановителя или окислителя. В частности, хлор как более сильный окислитель окисляет ее до серной кислоты:

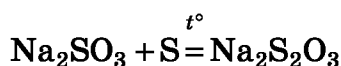


То же происходит при ее стоянии на воздухе.

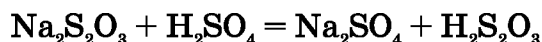
Взаимодействуя с более сильным восстановителем, например с сероводородом, сернистая кислота выступает в роли окислителя, восстанавливаясь до серы:



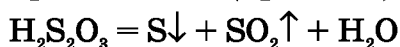
Как двухосновная кислота она образует два типа солей: средние соли — сульфиты (например,  $\text{K}_2\text{SO}_3$ ) и кислые — гидросульфиты (например,  $\text{KHSO}_3$ ). Сульфиты — активные восстановители, в воде подвергаются гидролизу. При нагревании они способны присоединять серу с переходом в соли тиосерной кислоты  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , например:



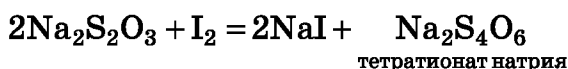
Тиосерная кислота  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  вытесняется сильными кислотами из тиосульфатов, например:



По силе тиосерная кислота близка к серной, но она неустойчива и легко разлагается (при  $10^\circ\text{C}$ ):

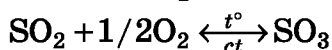


Соли тиосерной кислоты — тиосульфаты — устойчивы. Они — сильные восстановители. Тиосульфаты в реакции с некоторыми окислителями образуют тетратионаты, например:

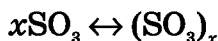


Они также являются восстановителями.

Оксид серы (VI)  $\text{SO}_3$  (серный ангидрид) получают окислением оксида серы (IV) кислородом. При обычных условиях реакция протекает медленно, но ускоряется при нагревании (до  $450^\circ\text{C}$ ) и в присутствии катализаторов (платины, оксидов ванадия, хрома, железа):



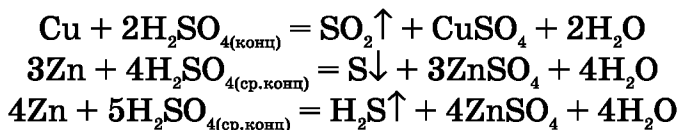
При хранении  $\text{SO}_3$  постепенно превращается в полимер:



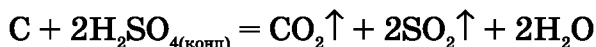
Оксид серы (VI) — сильный окислитель. Он энергично соединяется с водой с образованием серной кислоты:



Серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — тяжелая, бесцветная маслянистая жидкость, кристаллизующаяся при  $10,4^\circ\text{C}$ . Концентрированная серная кислота — сильный окислитель, особенно при нагревании. Она взаимодействует почти со всеми металлами (кроме золота и платины), например:

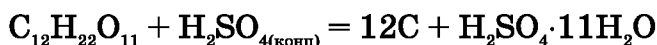


Концентрированная серная кислота окисляет и некоторые неметаллы (серу, углерод и др.), например:



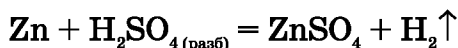


Она способна отнимать воду от углеводов (сахара, клетчатки), обугливая эти вещества, например:



Серная кислота — сильная двухосновная, образует два вида солей: сульфаты (например,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) и гидросульфаты (например,  $\text{Mg}(\text{HSO}_4)_2$ ,  $\text{KHSO}_4$ ).

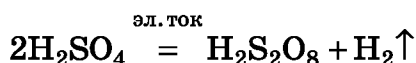
Разбавленная серная кислота обладает типичными свойствами кислот. Например, металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, реагируют с ней с вытеснением водорода:



Как типичная кислота она реагирует с основными оксидами, основаниями и солями.

Серная кислота образует кислые (гидросульфаты) и средние (сульфаты) соли. Большинство сульфатов растворимо в воде. Мало растворимы сульфаты кальция  $\text{CaSO}_4$ , свинца  $\text{PbSO}_4$  и бария  $\text{BaSO}_4$ . Многие соли серной кислоты, содержащие кристаллизационную воду, часто называют купоросами, например:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  — медный купорос;  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  — железный купорос;  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  — цинковый купорос;  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  — горькая соль и др.

Надсерная кислота  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  образуется при пропускании электрического тока через 50%-ный раствор серной кислоты:



Она относится к пероксидам. Сама кислота и ее соли — сильные окислители.

В сельском хозяйстве молотую серу — «серный цвет» используют для опыления растений против возбудителей грибковых заболеваний и некоторых вредителей. Сжигая серу, получают оксид  $\text{SO}_2$ , который убивает грибки плесени, микроорганизмы. Им окуривают зернохранилища и склады для уничтожения амбарных вредителей. Некоторые полисульфиды также используют как инсектициды (сольбар — полисульфид бария).

Сульфат меди (медный купорос  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) используется для борьбы с вредителями и возбудителями грибковых заболеваний растений. Из сульфата меди и гидроксид-

да кальция готовят «бордосскую жидкость» — средство защиты садов и виноградников от возбудителей болезней. Сульфат железа (железный купорос  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) используется как ядохимикат в сельском хозяйстве.

Сернистая кислота находит применение при консервировании плодов, овощей (сульфитация) и кормов, а серная кислота используется для получения фосфорных и азотных минеральных удобрений, инсектицидов, фунгицидов, лекарственных и взрывчатых веществ. Большое количество сернистой кислоты идет на получение минеральных кислот и солей, которые применяются в том числе и в пищевой промышленности.

Сульфат кальция (гипс)  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  применяют для гипсования засоленных почв в целях улучшения их структуры, а сульфат калия  $\text{K}_2\text{SO}_4$  — как ценное калийное удобрение.

## 52.2. СЕРА В БИОЛОГИИ

Сера — один из важнейших биогенных элементов. Например, в сухой массе растений ее среднее содержание составляет 0,05%. Сера присутствует в них в виде различных неорганических (соли серной кислоты) и органических соединений, например серосодержащих гликозидов, аминокислот. Известны бактерии, концентрирующие серу. Некоторые из микроорганизмов образуют в качестве продуктов жизнедеятельности специфические соединения серы. Например, грибки рода *Penicillium* синтезируют серосодержащий антибиотик пенициллин.

Норм приема серы животными и человеком не установлено. При нормальном питании с достаточным уровнем белков организм не испытывает дефицит серы. Ее источником для организма являются говядина, рыба, яйца, капуста, бобы. В организм животных сера поступает в виде органических белковых соединений, аминокислот, глутатиона, сульфатидов, витамина  $\text{B}_1$  и т. д. (всасывание происходит в кишечнике). Неорганические серные соли, не всасываясь, выделяются со стулом. Однако часть неорганической серы в кишечнике восстанавливается и в этом виде всасывается. В крови, кроме серы, входящей в состав белков, различают серу аминокислот, глутатиона, роданистых соединений,

эфиров серных кислот, нейтральную серу и ее содержащие ионы. Общее количество серы в крови (за исключением серы, входящей в состав белков) обозначают, по аналогии с азотом, как остаточную серу.

Как отмечалось, сера находится в составе биомолекул. В частности, дисульфидные связи  $-S-S-$  фиксируют третичную структуру белков. Эти связи образуются из сульфидных (сульфгидрильных) групп  $-SH$  серосодержащих аминокислот: цистеина, цистина, метионина (к ним иногда ошибочно относят серин). Атом серы сульфидной группы проявляет донорные свойства, образуя прочные связи с катионами металлов — *d*-элементов. Например, четыре молекулы цистеина вместе с кластером  $Fe_4S_4$  входят в состав белка ферридоксина. Способность железа легко переходить из степени окисления  $+3$  в степень окисления  $+2$ , а серы менять свою степень окисления от  $-2$  до  $-1$  позволяет этому комплексу участвовать в переносе электронов, например при фотосинтезе. Кроме того группа серосодержащих белков, включая железосеропротеин, участвует и в других биохимических процессах, включая фиксацию азота (при участии нитрогеназы).

У животных сера входит в состав коллагена кожи и ее придатков (волосы, ногти). Образование кератина, нормальная кератинизация клеток кожи, укрепление структурной канвы кожи (профилактика появления морщин, преждевременного увядания кожи) осуществляются только при достаточном поступлении серы и кислорода, т. е. сера тонизирует кожу и, кроме того, делает волосы блестящими.

Сера помогает поддерживать кислородный баланс, необходимый для нормальной работы мозга. Она вместе с витаминами группы В участвует в основном метаболизме в организме. Сера помогает печени выделять желчь и бороться с бактериальными инфекциями. Она способствует уничтожению микробов и паразитов. В организме высших животных сера характеризуется как противовоспалительный минерал. Она — эффективное средство для повышения иммунитета.

О токсичности соединений серы следует сказать следующее. Вдыхание воздуха, содержащего более  $0,05\%$  масс.  $H_2S$ , вызывает отравление, так как он связывается с желе-

зом гемоглобина крови. При отравлении сероводородом противоядием служит вдыхание свежего воздуха или кислорода с примесью хлора. Вдыхание воздуха, содержащего 0,03–0,05 мг/л сернистого ангидрида, вызывает одышку, бронхит, воспаление легких. При показателе выше 0,2% животные теряют сознание и погибают.

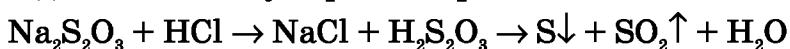
### 52.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ

Сера и ее неорганические соединения применяются в медицине с древнейших времен. В частности, ее лечебное действие используется в бальнеологии. Действие серных вод обусловлено содержащимся в них сероводородом. Вдыхаясь через кожу и легкие, он вызывает покраснение кожи в результате расширения мельчайших сосудов кожи, а также замедление пульса на 10–15 ударов, понижение систолического и диастолического давления на 5–10 мм. Лечение серными водами используется при хронических артропатиях и подагрической этиологии, заболеваниях сердечной мышцы типа кардиосклероза, остеомиелитах с рецидивирующими свищами, хронических женских заболеваниях, хронических кожных болезнях, профессиональных отравлениях ртутью. Серные воды используются и в качестве слабительных средств. Противопоказанием к лечению серными водами являются острые и подострые заболевания сердца, суставов, женских органов, гипертония с явлениями нефросклероза, костные анкилозы, фурункулез, все пиодермические заболевания.

Сегодня в медицинской практике находят применение препараты на основе самой серы — серный цвет, очищенная сера и серное молоко. Серный цвет назначается при болезнях кожи, главным образом, против чесотки и в некоторых случаях экземы. Очищенная сера в народной медицине — это антигельминтное (противоглистное) и антисептическое (обеззараживающее) средство. Используется она и как легкое слабительное средство. Сера убивает споры грибка (является дезинфектантом шерсти). Очищенную серу принимают внутрь при лечении ангины, ожогов, пиодермии, гнойных ран, раневых инфекций, стоматита, уретрита, фурункулеза, экземы, энтеробиоза, раневых инфекций. В качестве противоглистного средства серу

применяют при энтеробиозе. Для его лечения серу дают в чистом виде или в смеси с лакричным порошком в равных дозах. Очищенную серу применяют наружно в виде мазей различных концентраций и присыпок при лечении кожных заболеваний (псориаз, себорея, сикоз, чесотка и др.).

Серу добавляют в корм домашнему скоту в качестве лечебного и профилактического средства от грибка и других паразитов. В ветеринарии применяется реакция взаимодействия тиосульфата натрия с соляной кислотой:



Выделившаяся активная сера лечит кожные заболевания, а  $\text{SO}_2$  убивает чесоточного клеща.

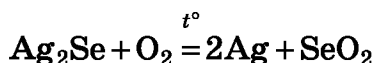
Если говорить о конкретных медицинских препаратах, то сера входит в состав многих из них (сульфидина, сульфазола и др.). Сульфат натрия (глауберова соль)  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  применяется в медицине и ветеринарии как слабительное. При нагревании до  $150^\circ\text{C}$  гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  переходит в алебастр  $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , находящий применение в медицине, стоматологии.

## Глава 53

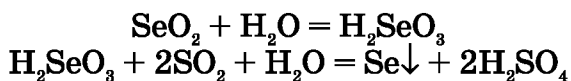
### СЕЛЕН

#### 53.1. ХИМИЯ СЕЛЕНА

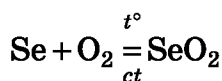
Селен в природе находится в виде шести стабильных изотопов (% масс.):  $^{74}\text{Se}$  (0,87),  $^{76}\text{Se}$  (9,02),  $^{77}\text{Se}$  (7,58),  $^{78}\text{Se}$  (23,52),  $^{80}\text{Se}$  (49,82),  $^{82}\text{Se}$  (9,19). Искусственно получены его радиоактивные изотопы. Содержание селена в земной коре  $6 \cdot 10^{-5}\%$  масс. Следы селена находятся во многих природных сульфидах: железном колчедане, цинковой обманке, медном колчедане, галените. Минералы самого селена редки. Важнейшие из них: науманцит  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , лаусталит  $\text{PbSe}$ , тиманит  $\text{HgSe}$ , берценанит  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , онофрит  $\text{Hg}(\text{Se}, \text{S})$ , халькоменит  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Источниками промышленного получения селена служат шламы медноэлектролитных заводов, серноокислотного и целлюлозно-бумажного производства, в которых часто содержится селенид серебра. Для выделения селена шламы сначала подвергают окислительному обжигу:



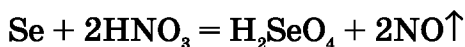
Далее оксид селена (IV) отделяется возгонкой и селен восстанавливается под действием сернистого газа в водной среде:



Селен — темно-серое вещество с температурой плавления  $217^\circ\text{C}$ . При обычной температуре на воздухе устойчив, однако при нагревании в кислороде окисляется до оксида селена (IV)  $\text{SeO}_2$  (лучше в присутствии оксидов азота как катализаторов):



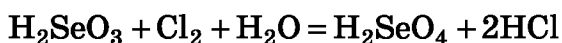
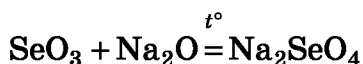
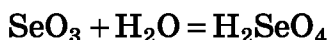
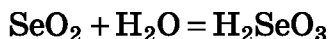
Селен устойчив к действию соляной и разбавленной серной кислот, но реагирует при нагревании с концентрированной азотной кислотой и царской водкой, например:



В щелочах селен растворяется с одновременным диспропорционированием:



Для селена характерно образование двух кислотных оксидов:  $\text{SeO}_2$  и  $\text{SeO}_3$ . Им соответствуют кислоты —  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  (селенистая) и  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  (селеновая). Оксиды селена взаимодействуют с водой и основными оксидами, а все производные селена (IV) — с окислителями, например:



Соединения Se (IV) в окислительно-восстановительных реакциях проявляют двойственность, а соединения Se (VI) — сильные окислители.

Селен используется в органическом синтезе как катализатор, например в процессах гидрогенизации — дегидрогенизации.

## 53.2. СЕЛЕН В БИОЛОГИИ

Селен пока не выявлен в организме, в том числе человека. Однако ничтожное его содержание ( $10^{-5}$ – $10^{-7}\%$ ) нужно для нормального метаболизма клеток, поэтому необходимо постоянное поступление селена с пищей. Среднесуточные нормы потребления селена составляют: 50 мкг — для женщин, 70 мкг — для мужчин, 65 мкг — для беременных и 75 мкг — для кормящих грудью. Он содержится в морепродуктах, почках, печени, пшеничных зародышах, отрубях, луке, помидорах, капусте брокколи. Если селена поступает меньше 5 мкг в день, то развивается его дефицит. Токсичной для человека является доза селена в 5 мг. Установлено, что селен концентрируется в печени и почках. Его концентрация в крови — около 0,003 ммоль/л.

Селен — биологически активный микроэлемент, входящий в состав ряда гормонов и ферментов и связанный с деятельностью всех органов, тканей и систем. Его наличие в организме необходимо для поддержания нормального функционирования. Селен вместе с витамином Е входит в

состав фактора, предотвращающего некротические процессы в клетках организма. Он участвует в процессах воспроизводства, развитии молодого организма, а следовательно, во многом влияет на продолжительность его жизни. В частности считается, что присутствие селена в организме оказывает антиоксидантное действие, замедляя старение. Кроме того, селен помогает поддерживать эластичность тканей и способствует устранению перхоти.

Селен является одним из ключевых элементов, обеспечивающих нормальную функцию ферментативной антиоксидантной системы организма. В частности он может выполнять функции витамина Е, повышать выработку эндогенных антиоксидантов белковой и липидной природы, влиять на многие стороны метаболизма и синтеза в организме. У животных селен препятствует действию некоторых химических канцерогенов и онкогенных вирусов, ослабляет токсическое действие кадмия, ртути и других металлов.

Селен — достаточно мощный антиоксидант: обеспечивает антиоксидантную защиту клеточных мембран и модулирует активность ферментов, участвующих в метаболизме ксенобиотиков. Селен участвует в выработке эритроцитов, способствует поддержанию и продлению сексуальной активности, стимулирует образование антител, повышая защиту от простудных и инфекционных заболеваний.

Селен предохраняет организм от отравления кадмием и ртутью. В комбинации с витаминами Е и А он защищает человека и высших животных от радиоактивного облучения. Известно, что селен входит в состав ряда ферментов, например глутатионредуктазы и глутатионпероксидазы. Последняя защищает клетки от разрушения пероксидами. Селен предохраняется от окисления витамином С и хорошо сочетается с витамином Е.

### 53.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ

В экспериментах на лабораторных животных установлено, что те особи, которые не получали с пищей достаточно селена, болеют тяжелее и болезнь сопровождается более выраженными изменениями в организме. Имеются



данные, что селен способен снижать заболеваемость и смертность от рака на 40–50%. Так, установлено, что в регионах мира, где более высокое его содержание в почве, значительно ниже показатели заболеваемости раком легких, прямой кишки, матки. Селен защищает организм от тяжелых металлов, но его избыток может привести к дефициту кальция.

Вместе с тем отмечается, что все соединения селена ядовиты. В частности это связано с тем, что он является антагонистом серы, т. е. способен замещать ее в соединениях. Симптоматику хронической интоксикации селеном можно свести к двум формам поражения — к гепатохолецистопатии (увеличение печени до 3 см и боли в правом подреберье) и изменениям в нервно-мышечном аппарате (боли в конечностях, судороги, чувство онемения).

Отсутствие или дефицит селена снижает иммунный ответ. В районах, где наблюдается недостаточное его потребление, увеличивается рост онкологических заболеваний. При этом в организме усиленно накапливаются мышьяк и кадмий, которые, в свою очередь, усугубляют дефицит селена. Низкое содержание селена отмечается у больных хронической ИБС, инфарктом миокарда, бронхиальной астмой.

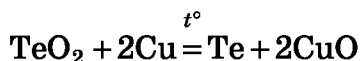
Появились исследования, согласно которым дефицит селена, возможно, является одной из причин развития кешанской болезни (Китай) и болезни Кашина — Бека. В очагах заболевания детская кардиомиопатия, обусловленная селеновой недостаточностью, предупреждалась назначением селено-метионина в дозе, соответствующей 150 мкг селена в сутки. Следует отметить, что на фоне недостаточного содержания селена в организме у многих людей отмечается более тяжелое течение гриппа.

## Глава 54

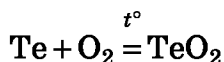
### ТЕЛЛУР

#### 54.1. ХИМИЯ ТЕЛЛУРА

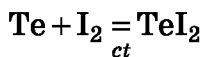
Теллур — неметалл. В природе он представлен 8 стабильными изотопами, из которых наиболее распространены  $^{128}\text{Te}$  (31,79% масс.) и  $^{130}\text{Te}$  (34,48% масс.). Получен ряд его радиоактивных изотопов. Содержание теллура в земной коре  $10^{-6}\%$  масс. Он встречается в виде минералов калаверита  $\text{AuTe}_2$ , креннерита  $(\text{Au}, \text{Ag})\text{Te}_2$ , гесента  $\text{Ag}_2\text{Te}$ , тетрадимита  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  и др. Получают теллур в основном из медьэлектролитных шламов, которые выщелачивают водой, содержащей  $\text{NaOH}$ . Теллур в виде производных  $\text{Te}$  (IV) переходит как в щелочной раствор, так и в водный. Его выделяют восстановлением медью:



Теллур имеет серебристо-серый цвет и металлический блеск. При комнатной температуре он устойчив, однако при нагревании в кислороде сгорает синим пламенем:



С галогенами теллур взаимодействует на холоде, а с йодом — в присутствии влаги:



С водородом, азотом, углеродом теллур не реагирует. Его соединения с указанными элементами получают косвенным путем. Теллуристый водород — бесцветный газ с запахом, напоминающим сероводород. Оксиды  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{TeO}_3$  и кислоты  $\text{H}_2\text{TeO}_3$  (теллуристая),  $\text{H}_2\text{TeO}_4$  (теллуровая) обладают такими же свойствами, как соответствующие соединения серы и селена (см. выше).

Соединения теллура применяются в биологии при изучении жизни бактерий для пигментирования клеток микроорганизмов.  $\text{Na}_2\text{TeO}_3$  (теллуристый натрий) и  $\text{K}_2\text{TeO}_3$  (теллуристый калий) используются в микробиологии, например при диагностике дифтерии.

## 54.2. ТЕЛЛУР В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ

Теллур присутствует в тканях растений и животных. В растениях, произрастающих на почвах, богатых теллуrom, его концентрация достигает  $2 \cdot 10^{-4}$ – $2,5 \cdot 10^{-3}$ % масс, в наземных животных — около  $2 \cdot 10^{-6}$ % масс. У человека суточное поступление теллура с продуктами питания и водой составляет около 0,6 мг. Он выводится из организма главным образом с мочой (свыше 80%), а также с калом.

Теллур умеренно токсичен для растений и высокотоксичен для млекопитающих (вызывает задержку роста, потерю шерсти, параличи и т. д.). Профессиональные отравления теллуrom возможны при его выплавке и других производственных операциях. Антропогенные источники теллура: сжигание угля, сточные воды химического машиностроительного, электротехнического, резинотехнического, нефтеперерабатывающего, стекольного производств. Теллур и его соединения поступают в организм главным образом через органы дыхания, а также через рот и кожу. В организме они восстанавливаются до элементарного теллура. Выделяется теллур через почки, в меньшей степени через желудочно-кишечный тракт. Частично он превращается в теллуристый метил, который выделяется с потом и выдыхаемым воздухом (запах чеснока).

Теллур и его соединения оказывают биологическое действие, во многом сходное с действием селена и его соединений. Сам теллур ядовит (ПДК в воздухе — 0,01 мг/м<sup>3</sup>). При остром отравлении аэрозолями теллура или его двуокиси наблюдаются раздражение слизистых верхних дыхательных путей, головная боль, головокружение, слабость, учащение дыхания и пульса, тахикардия, темная окраска слизистой ротовой полости и металлический вкус во рту, тошнота, рвота, озноб, быстрый подъем температуры, потливость, выпадение волос. Отмечаются также изменения на ЭКГ, умеренная лейкопения, моноцитоз и лимфоцитоз, чесночный запах выдыхаемого воздуха и пота. При более выраженном отравлении — боли в области почек, гематурия, нарастание легочной недостаточности, кома и смерть. Теллуристый водород также оказывает раздражающее действие, быстро разлагаясь при соприкосновении со слизистыми верхних дыхательных путей (окрашиваются в черно-зеленый цвет).

Соединения теллура действуют губительно на трипаносом и кишечнотифозные палочки, производят ярко выраженное действие на внешние проявления сифилиса и серореакцию. Как лечебное средство у людей и при экспериментальном сифилисе у животных применяются 20%-ная взвесь металлического теллура в 5%-ном растворе глюкозы или 10%-ная масляная взвесь трехокиси теллура. При проказе используют 10%-ную взвесь металлического теллура в 5%-ном растворе глюкозы или 10%-ную взвесь двуиодистого теллура в масле. При легкой общей реакции отмечены улучшения в лепрозных узлах и опухолях. Имеются случаи обратного развития и улучшения при наличии язв. Применению теллура препятствуют: окрашивание кожи больного в синий цвет, изменение цвета волос, продолжительный неприятный запах чеснока при выдохе.

## Глава 55

### ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ VIB

#### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Подгруппу VIB Периодической системы образуют переходные металлы: хром (Cr), молибден (Mo) и вольфрам (W). Это *d*-элементы, поскольку в их атомах идет заполнение электронами *d*-подуровня. Как типичные металлы эти элементы проявляют в химических реакциях восстановительные свойства за счет отдачи *s*-электронов внешнего и *d*-электронов предвнешнего уровня. От хрома к вольфраму эта способность уменьшается, но молибден и вольфрам близки по свойствам (табл. 25).

Таблица 25

Некоторые свойства элементов подгруппы VIB

Характеристика	Cr	Mo	W
Валентные электроны	$3d^5 4s^1$	$4d^5 5s^1$	$5d^4 6s^2$
Степени окисления в соединениях	+2, +3, +4, +5, +6	+1, +2, +3, +4, +5, +6	+1, +2, +3, +4, +6
Относительная атомная масса	52,01	95,95	183,92
Радиус атома, нм	0,127	0,137	0,140
Энергия ионизации, кДж/моль	652,7	685	770
Относительная электроотрицательность	1,66	2,16	2,36
Стандартный ОВП $E^\circ$ , В	-0,913 $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}$	-0,20 $\text{Mo}^{3+}/\text{Mo}$	-0,09 $\text{WO}_3/\text{W}$
Плотность, г/см <sup>3</sup>	7,2	10,2	19,3
Температура плавления, °C	1890	2620	3380
Температура кипения, °C	3390	4612	5900

В своей максимальной степени окисления +6 элементы подгруппы VIB образуют устойчивые соединения. У хрома устойчивы также соединения, в которых его степень окисления +2 и +3, а у молибдена и вольфрама — +4.

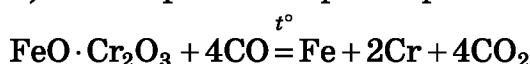
## Глава 56

### ХРОМ

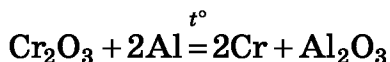
#### 56.1. ХИМИЯ ХРОМА

Хром в природе встречается в виде четырех стабильных изотопов (% масс.):  $^{50}\text{Cr}$  (4,31),  $^{52}\text{Cr}$  (83,76),  $^{53}\text{Cr}$  (9,55),  $^{54}\text{Cr}$  (2,38). В своих соединениях имеет степени окисления +2, +3 и +6, встречаются +4 и +5. Это распространенный элемент. В земной коре его содержится  $2 \cdot 10^{-2}\%$  масс. В природе хром встречается в виде кислородных соединений минералов: хромита  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , крокоита  $\text{PbCrO}_4$ , уваровита  $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$  и др.

Из хромистого железняка хром восстанавливают углем (в виде CO) в электропечах при нагревании:

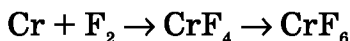


Чистый хром получают из оксида хрома (III) алюмотермическим методом:

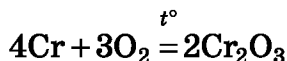
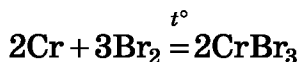


Также хром можно получить электролизом растворов или расплавов его солей.

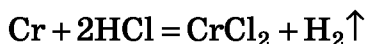
Это твердый, тугоплавкий металл серо-стального цвета, химически малоактивный. При обычных условиях он устойчив к кислороду и влаге. При комнатной температуре хром реагирует только с фтором:



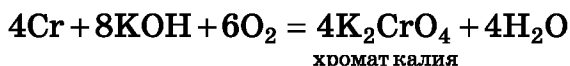
При нагревании выше  $600^\circ\text{C}$  хром взаимодействует с другими галогенами, серой, азотом, углеродом, кремнием, бором, кислородом, например:



Хром растворяется в кислотах (HCl и разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), а при нагревании реагирует с водой, вытесняя водород:

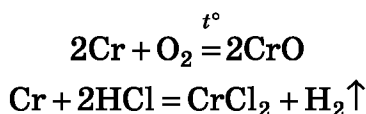


Концентрированная и разбавленная азотная кислота, а также царская водка пассивируют хром. В концентрированных растворах щелочей он растворяется в присутствии кислорода, окисляясь до хроматов:



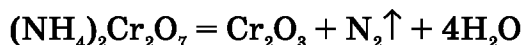
У хрома известны пять оксидов:  $\text{CrO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CrO}_3$ . Из них устойчивы: оксид хрома (II)  $\text{CrO}$  (основной), оксид хрома (III)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (амфотерный) и оксид хрома (VI)  $\text{CrO}_3$  (кислотный).

Соединения хрома (II) получают в соответствии со следующими реакциями:

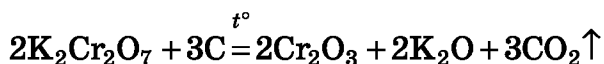


Это сильные восстановители. Они легко окисляются на воздухе до соединений хрома (III) и применения почти не имеют.

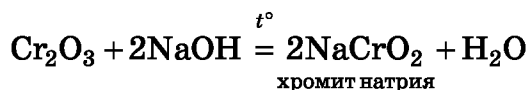
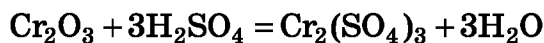
Оксид хрома (III)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в лаборатории получают разложением дихромата аммония:



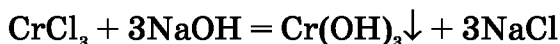
В промышленности  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  получают термическим разложением или восстановлением других соединений хрома (VI) ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) сернистым газом, углем, серой, например:



Это тугоплавкое вещество зеленого цвета («зеленый крон»), типичный амфотерный оксид. Он растворяется в кислотах и щелочах:

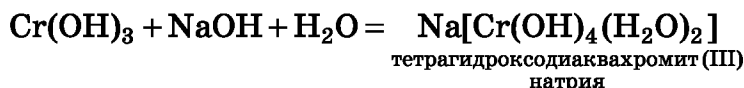


Гидроксид хрома (III)  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  получают при действии щелочей на соли хрома (III) в виде серо-зеленого осадка:



Он проявляет амфотерные свойства, т. е. реагирует с кислотами и щелочами, в том числе при сплавлении (реакции аналогичны  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

В результате реакции гидроксида хрома (III) со щелочами в растворе образуются комплексные соли, например:



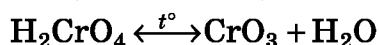
Соли хрома (III) в растворе окрашены в темно-зеленый цвет. В водных растворах они, как и хромиты, гидролизуются:



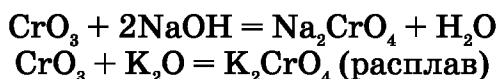
поэтому могут существовать только в сильнощелочных средах.

В водных растворах солей хрома (III) присутствует комплексный катион  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , имеющий фиолетовую окраску. При нагревании таких растворов в HCl часть связанной воды обменивается на хлорид-ионы и фиолетовая окраска раствора меняется на зеленую.

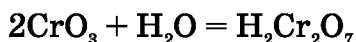
Оксид хрома (VI)  $\text{CrO}_3$  — темно-красное кристаллическое вещество. Его можно получить, например, из хромовой кислоты (сильная, нестойкая, окислитель):



Он обладает всеми свойствами кислотных оксидов, например:

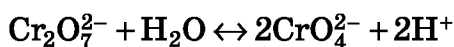


Оксиду хрома (VI) соответствует также дихромовая кислота (сильная, неустойчивая, окислитель):



Она существует только в водных растворах. Соли хромовой кислоты — хроматы (желтые) и дихромовой — дихроматы (оранжевые) более устойчивы, чем сами кислоты.

В водных растворах хромат- и дихромат-анионы образуют равновесную систему:



Хроматы устойчивы в щелочной среде, а дихроматы — в кислой.

Хроматы и дихроматы — сильные окислители, особенно в кислой среде, например:





Для хрома весьма характерно комплексообразование, причем во всех степенях окисления. Примеры комплексов хрома:  $[\text{Cr}(\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{Cl}_2$  — хлорид дигидрозинхрома (III),  $\text{K}_2[\text{CrF}_6]$  — гексафторохромат (IV) калия,  $\text{K}_2[\text{CrOCl}_5]$  — оксопентахлорохромат (V) калия,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  — хлорид гексаамминхрома (III),  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  — хлорид хлоропентаамминхрома (III).

Из солей хрома (III) наибольшее значение имеют хромово-калиевые квасцы  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , применяемые в кожевенном производстве и текстильной промышленности. Раствор хромпика (дихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  применяется для мытья стеклянной посуды.

## 56.2. ХРОМ В БИОЛОГИИ

Содержание хрома в растениях составляет в среднем 0,005% масс. Он обнаружен во многих овощах, ягодах, фруктах, в некоторых лекарственных растениях (сушеница топяная, гинкго билоба, мята и др.). Накопителем хрома является лобелия вздутая.

В организме животных среднее содержание хрома составляет 0,0001% масс. При дефиците хрома у животных нарушается способность включения четырех аминокислот: глицина, серина, метионина и  $\gamma$ -аминомасляной кислоты в сердечную мышцу. В организме человека в норме содержится около 6 мг хрома. Суточное поступление хрома в организм с продуктами питания составляет 50–200 мкг, а с воздухом — 0,0001 мг. Хотя суточная норма поступления невелика, примерно половина населения испытывает дефицит хрома, особенно лица старшего возраста, из-за излишнего рафинирования пищевых продуктов (рафинированный сахар содержит 0,1% хрома по сравнению с нерафинированным). Источники хрома: овощи, фрукты, ягоды, черный перец, рыба, крабы, креветки, печень, куриные яйца. Наиболее богаты хромом пивные дрожжи. Одной столовой ложки их достаточно, чтобы удовлетворить суточную потребность в элементе.

Хром — постоянная составная часть клеток всех органов и тканей (поступает с пищей, водой и воздухом). Из всего поступившего хрома всасывается лишь 1–2%, а остальные 98–99% выводятся из организма. В тканях содержание хрома в десятки раз больше, чем в крови. Больше

всего хрома в печени, почках, кишечнике, костях, хрящах и легких, в небольшом количестве он обнаружен в головном мозге.

Синтез нуклеиновых кислот невозможен без хрома — он отвечает за целостность структуры РНК и ДНК, сохраняя неизменной наследственную информацию в генах. Поэтому для правильного роста тканей и их регенерации хром просто необходим. Для щитовидной железы роль хрома спасительна — он может замещать йод, если того не хватает в организме. Хром помогает инсулину регулировать уровень сахара в крови, поддерживая его оптимальную концентрацию. Участвуя в регуляции липидного обмена, хром не дает накапливаться в крови «плохому» холестерину — он расщепляет его и способствует его выведению, а «хороший» холестерин, напротив, в присутствии хрома накапливается. Так что людям, склонным к развитию атеросклероза и сердечно-сосудистых заболеваний, хром помогает сохранять здоровье.

Хром — это элемент, который отвечает за поддержание нормального веса. Он нормализует углеводный обмен и помогает организму перерабатывать жир. Хром обеспечивает профилактику остеопороза, укрепляя костную ткань; снижает артериальное давление и предупреждает развитие гипертонии; выводит токсины, радионуклиды, соли тяжелых металлов. Кроме того, он препятствует развитию атеросклероза и сердечно-сосудистых нарушений, поскольку при его введении снижается уровень холестерина и триглицеридов в крови. Хром участвует в регуляции работы сердечной мышцы, транспорте белков, нормализует углеводный обмен и способствует поддержанию веса. Он поддерживает функцию щитовидной железы и стимулирует процессы регенерации, способствует функционированию кровеносных сосудов, выведению из организма токсинов и солей тяжелых металлов.

### 56.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ

Как отмечалось, в процессе углеводного обмена хром помогает инсулину регулировать процессы метаболизма и вообще облегчает его задачу — в присутствии хрома инсулина организму требуется меньше. Именно поэтому хром так необходим диабетикам. Если хрома достаточно,

то диабет вообще не будет развиваться. Однако при недостатке хрома нарушается углеводный обмен, что приводит к сахарному диабету, а также к заболеваниям глаз и замедлению роста.

Как было сказано выше, в сутки человеку требуется от 50 до 200 мкг хрома, но из неорганических соединений он усваивается плохо. При недостаточном поступлении хрома с пищей может развиваться его дефицит, однако избыток хрома тоже опасен. В больших дозах хром токсичен для человека. Отравления возникают после дозы в 200 мг, а 3 г и более могут стать смертельными. Особенно ядовиты хроматы и дихроматы. Они вызывают рак легких и аллергические заболевания.

Дефицит хрома может возникнуть по разным причинам. Даже если хрома с пищей поступает достаточно, но при этом у человека нарушен обмен веществ, хром не будет усваиваться и не задержится в организме. Когда хром расходуется организмом в больших количествах, например во время беременности, или усиленно выводится при питании преимущественно макаронами, белым хлебом и сладостями или при тяжелых физических нагрузках, это тоже ведет к его недостатку, а потом дефициту.

Медики выяснили, что хром, цинк и цистеин, если их принимать в комплексе по определенной схеме, способны вылечить катаракту, т. е. для того, чтобы полностью усваиваться в организме, минералы должны сочетаться с аминокислотами. А аминокислоты содержатся в растениях, поэтому хром хорошо усваивается в виде органических соединений, натуральных продуктов, а не в составе препаратов. При таких заболеваниях, как атеросклероз, ожирение, диабет, различные инфекции, а также при стрессах, тяжелых нагрузках, острой нехватке белка содержание хрома в организме падает. Это можно узнать по волосам — количество хрома в них резко уменьшается.

Хром может входить в состав лекарственных и витаминных препаратов. В медицине пиколинат и аспарагинат хрома применяются в качестве биологически активных добавок к пище, а также как компоненты витаминно-минеральных комплексов. Изотоп хрома  $^{51}\text{Cr}$  входит в состав препаратов для диагностики крови.

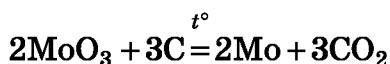
## Глава 57

### МОЛИБДЕН

#### 57.1. ХИМИЯ МОЛИБДЕНА

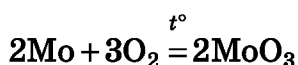
Молибден в природе встречается в виде 7 стабильных изотопов (% масс.):  $^{92}\text{Mo}$  (15,86),  $^{94}\text{Mo}$  (9,12),  $^{95}\text{Mo}$  (15,7),  $^{96}\text{Mo}$  (16,5),  $^{97}\text{Mo}$  (9,45),  $^{98}\text{Mo}$  (23,75),  $^{100}\text{Mo}$  (9,62). В своих соединениях он проявляет все степени окисления от 0 до +6. В литосфере молибдена содержится  $3 \cdot 10^{-4}\%$  масс. Важнейший минерал — молибденит  $\text{MoS}_2$ , но есть и другие.

Молибден впервые был получен реакцией восстановления углеродом оксида молибдена (VI):

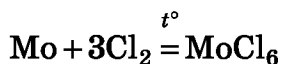
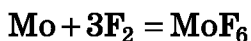


Сегодня чистый молибден получают методом порошковой металлургии, восстанавливая водородом из оксидов. Это светло-серый металл, который обладает слабо выраженными восстановительными свойствами.

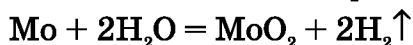
Для молибдена известны устойчивые оксиды:  $\text{MoO}_2$  и  $\text{MoO}_3$ , однако при обычной температуре на воздухе он не окисляется. При  $600^\circ\text{C}$  молибден взаимодействует с кислородом:



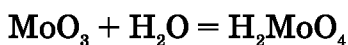
Молибден взаимодействует с галогенами: с фтором при обычной температуре, а с хлором при нагревании:



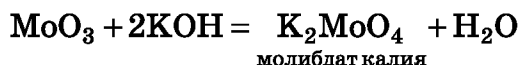
Молибден не взаимодействует с водородом. Пары воды при  $700^\circ\text{C}$  окисляют молибден до  $\text{MoO}_2$ :



Оксид молибдена (VI) проявляет типичные кислотные свойства. Он частично взаимодействует с водой и дает малорастворимую молибденовую кислоту:



Кроме того, он взаимодействует со щелочами. При этом получают соли молибдаты, например:



Растворимые соединения молибдена применяются в качестве микроудобрений и стимуляторов роста растений. Молибдат аммония  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  губителен для микроорганизмов и его применяют в качестве дезинфицирующего средства.

## 57.2. МОЛИБДЕН В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ

Молибден — микроэлемент в организмах животных и растений. Его содержание в растениях колеблется от 0,00001 до 0,001% (в пересчете на сухое вещество). Он накапливается преимущественно в молодых растущих органах (особенно богаты им семена). Молибден входит в состав ферментов, под действием которых происходит восстановление в клетках нитратного азота. Он играет большую роль в азотном обмене (способствует усвоению азота, растворенного в воде) и синтезе белковых веществ, участвует в синтезе нуклеиновых кислот. Под влиянием молибдена в растениях увеличивается содержание углеводов, каротина и аскорбиновой кислоты, белковых веществ, хлорофилла и повышается интенсивность фотосинтеза. Он улучшает синтез фосфорорганических соединений, способствует усвоению кальция. Молибден особенно важен для бобовых растений, так как концентрируется в клубеньках, способствуя их образованию. Концентраторами молибдена являются багульник болотный, горец птичий, плоды жостера слабительного, крапива двудомная, мята перечная.

При недостатке молибдена в растениях накапливается большое количество нитратов, образуются пятна на листьях, их края закручиваются вверх, мелкие жилки теряют зеленую окраску, между жилками образуются ярко-желтые пятна. Большие дозы молибдена весьма токсичны для растений. Избыток молибдена вызывает у томатов пятнистость, у цветной капусты — нитевидность листьев.

Содержание молибдена в организме животных составляет 0,000001–0,00001% масс., в организме человека (массой 70 кг) — 0,8–1 мг. Суточная потребность в молибдене

взрослого человека составляет 0,075–0,250 мг, ребенка — 0,06 мг. Основные пищевые источники молибдена: гречиха, зерновая завязь, бобы, соя, овес, чечевица, ячмень, семена подсолнечника, горох, салат, петрушка, шпинат, картофель, морковь, репчатый лук, помидоры, редька, злаковые культуры.

В организме животных и человека молибден накапливается главным образом в печени, почках, железах внутренней секреции и коже. В крови он равномерно распределен между форменными элементами и плазмой. Молибден входит в состав фермента ксантиноксидазы, участвующего в обмене пуринов. Он участвует в синтезе витаминов  $B_{12}$  и Е, окислительно-восстановительных процессах, препятствует развитию кариеса зубов.

Малые дозы молибдена в продуктах питания способствуют обезвреживанию токсинов, а избыток его в почках и пищевых продуктах приводит к появлению анемии, подагры, эндемического зоба (при одновременном недостатке йода), заболеваниям суставов, расстройству работы кишечника.

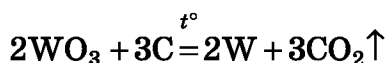
В медицине применяют радиоизотопы молибдена. Исследуется эффективность тетрамолибдата аммония в терапии новообразований головного мозга, а также при мужском бесплодии.

## Глава 58

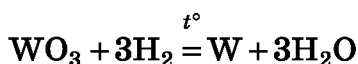
### ВОЛЬФРАМ

#### ХИМИЯ ВОЛЬФРАМА

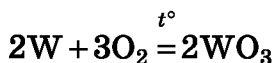
Вольфрам в природе встречается в виде 5 стабильных изотопов (% масс.):  $^{180}\text{W}$  (0,135),  $^{182}\text{W}$  (26,41),  $^{183}\text{W}$  (14,14),  $^{184}\text{W}$  (30,64),  $^{186}\text{W}$  (28,41). Известно также несколько его радиоактивных изотопов. В литосфере содержится  $6 \cdot 10^{-4}\%$  масс. вольфрама. Важнейшие минералы: шеелит  $\text{CaWO}_4$ , вольфрамит  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$  и др. Вольфрам впервые был получен в результате реакции:



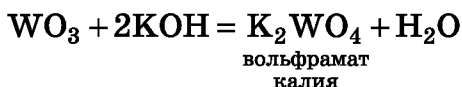
Сегодня чистый вольфрам получают методом порошковой металлургии, восстанавливая водородом из оксидов:



Это светло-серый металл, обладающий слабо выраженными восстановительными свойствами, в частности он взаимодействует с фтором при обычной температуре, а с хлором при нагревании с образованием высших галогенидов. При обычной температуре на воздухе вольфрам не окисляется, однако известны устойчивые оксиды:  $\text{WO}_2$  и  $\text{WO}_3$ . Их получают окислением металла кислородом при нагревании, например:



Оксиды вольфрама практически не реагируют с водой. Они проявляют типичные кислотные свойства, в частности, взаимодействуют со щелочами. При этом получают соли, например:



Монокристаллы вольфраматов используются как сцинтилляционные детекторы рентгеновского излучения и других ионизирующих излучений в ядерной медицине. При оттенении препаратов под углом вольфрамом возможно определять на электронно-микроскопических снимках размеры микрочастиц.

Данные о содержании вольфрама в организме в литературе практически не встречаются. Указывается, что он относится к потенциально токсичным элементам. Отмечается также, что высокие концентрации вольфрама в моче ассоциированы с риском развития инсульта.



## Глава 59

### ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ VIIA

#### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

В седьмой группе главной подгруппы находятся галогены. Это и макро- (хлор), и микроэлементы (фтор и др.), но все они биоактивны. Особое отношение к ним связано с экологией, где фреоны (фторхлорметаны) способны разрушать озоновый слой. В организме все галогены присутствуют и достаточно активно участвуют в его функциях: хлор в виде соляной кислоты (в желудке) и хлорида натрия в пищеварительном процессе, фтор в виде фторида кальция — в дентине зубов, йод — в щитовидной железе. Но в высоких концентрациях и они, и их производные, особенно кислоты, токсичны. В побочной подгруппе седьмой группы, по сути, представляет интерес на сегодня только биоактивный марганец. Он — и в составе ферментов, и их регулятор. Он — и медицинские препараты, и биодобавки, и пр. Технеций и рений пока находят использование только в радиоанализе.

Галогены: фтор (F), хлор (Cl), бром (Br), йод (I) и аstat (At) имеют электронную конфигурацию валентного уровня  $ns^2np^5$ . Это типичные неметаллы (кроме астата). Из-за недостающего электрона и небольших радиусов они обладают большим сродством к электрону (табл. 26), т. е. высокой окислительной активностью. Характерная валентность 1. Хлор, бром и йод могут проявлять валентность 3, 5 и 7.

Таблица 26

Некоторые свойства элементов подгруппы VIIA

Характеристика	F	Cl	Br	I	At
Валентные электроны	$2s^22p^5$	$3s^23p^5$	$4s^24p^5$	$5s^25p^5$	$6s^26p^5$
Степени окисления в соединениях	-1	-1, +1, +3, +4, +5, +7	-1, +1, +3, +5, +7	-1, +1, +3, +5, +7	+1, +3, +5, +7
Относительная атомная масса	18,988	35,453	79,909	126,904	—

Продолжение табл. 26

Характеристика	F	Cl	Br	I	At
Радиус атома, нм	0,064	0,099	0,114	0,133	—
Энергия ионизации, кДж/моль	1672	1248	1134	100	883
Энергия сродства к электрону, кДж/моль	332,7	348,7	325	297	271
Относительная электроотрицательность	4,1	2,83	2,74	2,21	2,2
Стандартный ОВП $E^\circ_{\text{Э}_2/2\text{Э}^-}$ , В	2,87	1,36	1,08	0,54	—
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,11 (жидк.)	1,56 (жидк.)	3,12 (жидк.)	4,93 (тверд.)	—
Температура плавления, °С	–220	–101	–7	+133	+127
Температура кипения, °С	–188	–35	+59	+184	+317

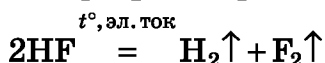
Галогены неполярны и малорастворимы в воде, лучше — в органических растворителях. В ряду HCl, HBr, HI сила кислоты и восстановительная активность повышается, а в ряду HClO<sub>3</sub>, HBrO<sub>3</sub>, HIO<sub>3</sub> кислотные и окислительные свойства ослабевают, а устойчивость повышается.

## Глава 60

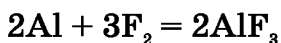
### ФТОР

#### 60.1. ХИМИЯ ФТОРА

Содержание фтора в земной коре  $9,5 \cdot 10^{-2}\%$  масс., в морской воде —  $1,3 \cdot 10^{-3}\%$  масс. Из солей распространен флюорит (плавиковый шпат)  $\text{CaF}_2$ . Фтор входит в состав апатита  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ . Его получают электролизом раствора фторида калия в безводном фтороводороде при  $100^\circ\text{C}$ :

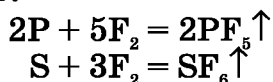


Это бесцветный газ с резким запахом, сжижается при низкой температуре (см. табл. 26), сильнейший окислитель. Реагирует при обычных условиях со всеми металлами, например:



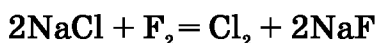
С некоторыми металлами (Pb, Cu, Ni) образуется защитная пленка.

Взаимодействие фтора с неметаллами протекает энергичнее, чем с металлами, с выделением большого количества тепла, например:

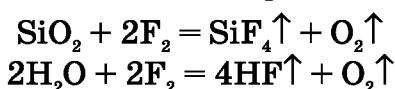


При обычных условиях фтор не соединяется только с азотом и кислородом.

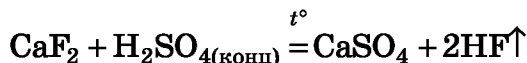
Фтор может вытеснять другие галогены из их соединений с водородом или металлами, например:



Фтор окисляет кремнезем  $\text{SiO}_2$  и воду:



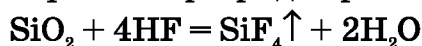
**Фторид водорода HF.** Его промышленное получение основано на следующей реакции:



Это газ с резким запахом. Он сжижается при  $19,5^\circ\text{C}$  и неограниченно растворяется в воде.

В водном растворе HF — плавиковая кислота средней силы. При ее диссоциации образуются комплексные ионы  $[\text{HF}_2^-]$ ,  $[\text{H}_2\text{F}_3^-]$ ,  $[\text{H}_3\text{F}_4^-]$ ,  $[\text{H}_n\text{F}_{n+1}^-]$ .

Характерная особенность фтороводорода и кислоты — способность взаимодействовать с оксидом кремния (IV) с выделением газообразного фторида кремния:



Плавиковая кислота — типичная, т. е. взаимодействует с большинством металлов (кроме золота и платины), основными оксидами, основаниями и солями (реакции аналогичны соляной кислоте, см. ниже) с образованием солей — фторидов. Большинство фторидов малорастворимы в воде. Хорошо растворимы фториды натрия, калия, алюминия, олова и серебра. Фторид-ион образует со многими металлами прочные комплексные ионы, например:  $\text{FeF}_6^{3-}$ ,  $\text{TiF}_6^{2-}$ ,  $\text{AlF}_6^{3-}$ . Все соединения фтора токсичны.

Фтор применяют для синтеза различных хладагентов-фреонов ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$  и др.), для получения фторопроизводных углеводородов, например «голубой крови» — переносчика кислорода в организме. Фторид натрия добавляют в питьевую воду и зубные пасты для снижения заболеваемости кариесом зубов. Фторид натрия и гексафторсилицид натрия  $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$  используют для борьбы с вредными насекомыми.

## 60.2. ФТОР В БИОЛОГИИ

Масса фтора в организме человека составляет около 7 мг (см. табл. 27). Основное количество содержится в зубной и костной тканях. В состав зубов входит около 0,01% фтора, причем большая часть приходится на эмаль, что связано с присутствием в ней труднорастворимого фторапатита  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ . Соединения фтора встречаются в крови, мышцах, костной ткани и ногтях. Он поступает в организм в составе пищи и воды через желудочно-кишечный тракт, а выводится, в основном, почками.

Наибольшее количество фтора содержат черный и особенно зеленый чай, грецкие орехи, морская и пресноводная рыба, креветки, зерновые культуры (гречка, овес, кукуруза, соя), овощи, вино, мясо, цельное молоко, яйца, яблоки, грейпфрукты. Среднесуточное поступление фтора с пищей составляет до 1,5 мг, хотя нормой считают 2–3 мг. Исследования показали, что, начиная с четырехлетнего возраста и в течение всей жизни суточного поступления фтора с продуктами питания организму обычно недостаточно.

Таблица 27

Содержание. токсическая и летальная дозы элементов подгруппы VIIA

ЭЛЕМЕНТЫ	в земной коре, %	В океане, %	В человеческом организме				Токсическая доза (ТД). летальная доза (ЛД)
			среднее, г (масса тела 70 кг)	кости, %	Мышцы, %	кровь, мг/л	
F	$9,6 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	0,007	0,2 — 1,2	$5 \cdot 10^{-6}$	0,5	ТД — 20 мг. ЛД — 2 г
Cl	0,013	1,8	10	0,09	0,2-0,52	2890	Токсичен
Br	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-2}$	0,200	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$7,7 \cdot 10^{-4}$	7,7	ТД-3 г, ЛД — >35 г
I	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$(0,43 — 0,58) \cdot 10^{-2}$	0,014	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$(0,05-5) \cdot 10^{-2}$	0,057	ТД — 2 мг, ЛД — 35-350 г
At	Следы в металлах	Следы	0	0	0	0	Токсичен из-за радиоактивности

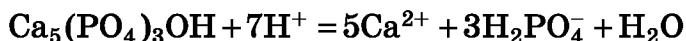
Фтор играет важную роль в минеральном обмене, предупреждает атеросклероз и снижает риск развития сердечно-сосудистых заболеваний. От содержания этого элемента зависит прочность костей скелета. Фтор обеспечивает нормальный рост волос и ногтей, принимает активное участие в обмене кальция и фосфора, способствует выводу из организма вредных солей тяжелых металлов и радионуклидов.

Фтор участвует в нескольких реакциях метаболизма, в частности, активирует при посредничестве ГТФ-аз аденилатциклазу. Этот фермент катализирует синтез из АТФ вторичного мессенджера обмена гликогена 3',5'-цикло-АМФ (цАМФ), который является стерическим эффектором протеинкиназ и ионных каналов, т. е. вместе с  $\text{Ca}^{2+}$  регулирует концентрации ионов внутри клеток. Протеинкиназы участвуют в образовании факторов транскрипции, проникая после фосфорилирования в клеточное ядро. Следовательно, дефицит фтора тормозит синтез мРНК и последующий синтез полипептидных молекул. Однако избыток фтора тоже может иметь негативные последствия, поскольку фторид-ионы ингибируют металлопротеины.

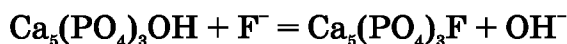
### 60.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ

#### 60.3.1. Недостаток фтора в организме

Недостаток фтора приводит к остеопорозу и кариесу зубов. Под действием кислот, вырабатываемых бактериями, происходит растворение содержащегося в них гидроксилапатита:

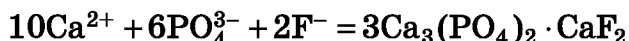


Полагают, что пока эмаль повреждена незначительно, введение фторида натрия способствует образованию фтор-апатита. Фторид-ион легко замещает гидроксид-ион в гидроксилапатите, образуя защитный эмалевый слой более твердого фторапатита:



При этом происходит подщелачивание среды ротовой полости, что способствует нейтрализации кислот, вырабатываемых бактериями. Кроме того, фторид-ионы способ-

ствуют осаждению фосфата кальция, ускоряя тем самым процесс реминерализации (образования кристаллов):



Дефицит фтора носит эндемический характер и вызывает несколько синдромов: способствует раннему разрушению зубов и, что более опасно, костей скелета, вызывая остеопороз. Снижение содержания фтора в организме детей может вызывать развитие патологии миндалин, разрастание аденоидов, а также нарушение кальциевого обмена. ВОЗ рекомендует фторировать питьевую воду до концентрации 1 мг в литре, что на 30–50% снижает вероятность заболевания кариесом.

Главной причиной развития кариеса является неправильный состав пищи, содержащей большое количество углеводов и недостаточное — минеральных веществ. Известно, что углеводы абсолютно необходимы для человека, и поджелудочная железа извлекает их из пищи ровно в том количестве, которое требуется для нормального функционирования организма. Однако современный человек потребляет их избыточно. Мучные сладости стимулируют заболевание кариесом пропорционально увеличению потребления сахара. Под воздействием бактерий, обитающих в полости рта, углеводы превращаются в кислоту, которая разрушает твердые ткани зубов. Разрушительное действие микроорганизмов начинается спустя 20 мин после приема сахара. Кроме того, в процессе рафинирования из полуфабриката, например белой муки или очищенного риса, удаляются минеральные соли и витамины. Возрастающее потребление рафинированных продуктов увеличивает дефицит основных минеральных веществ в пище. Это нарушает баланс кальция и фосфора. Другие факторы риска для заболевания кариесом: дефицит витамина С, заболевания ЖКТ и эндокринных желез, нарушение кальций-фосфорного обмена при стрессах, интоксикациях и пр.

Формирование эмали зубов и костей скелета нарушается при дефиците фтора, особенно при избытке селена. Усвоение фтора замедляется в присутствии алюминия, селена, кальция, магния. С другой стороны, в отсутствие фтора резко снижается усвоение железа, поэтому кариес

обычно сочетается с железодефицитной анемией. Влияние перечисленных антагонистов на усвоение фтора не зависит от соединений, в котором они находятся. Например, алюминий, поступающий в организм из кухонной посуды или в составе антацидных лекарственных препаратов, связывает фтор пищи и вызывает его дефицит.

Дефицит фтора можно снизить путем фторирования воды, приемом фторсодержащих продуктов или БАД. Лучше всего фтор усваивается из питьевой воды (примерно 65%), в меньшей степени — из продуктов питания.

### 60.3.2. Избыток фтора в организме

Фтор, как и все галогены, очень токсичен, поэтому его избыток в организме опасен (например, фтороз или флюороз зубов). На поверхности эмали зубов появляются белые пятна, приобретающие далее желтовато-коричневый цвет, и эмаль выглядит пятнистой (при дозах фтора свыше 5 мг/кг пищи). При флюорозе также нарушаются функции щитовидной и паращитовидной желез (фторид-ионы в больших количествах замещают иодид-ионы в тирозине), нервной и костной систем (при дозах выше 10 мг/кг пищи), изменяется обмен веществ. Высокое содержание фтора в воде может оказаться онкогенным. Все это наблюдается в местностях, где вода содержит повышенное количество фтора и человек вместо 2–4 мг/сут получает до 8–80 мг/сут.

У животных при фторозе наблюдаются отставание в росте и парезы. При передозировке фтора иногда развиваются герпес, насморк, эозинофилия. Также проявляются и другие симптомы хронического отравления фтором — повышение хрупкости костей, костные деформации и общее истощение организма. Дозы фтора до 2 г/кг пищи вызывают тяжелое отравление, а 5–10 г/кг пищи — смертельны.

Токсическое действие фторид-ионов связано с тем, что они связывают и тем самым инактивируют катионы-активаторы ферментных систем  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  с образованием малорастворимых фторидов. Комплексные ионы  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{SiF}_6^{2-}$  вследствие прочности ковалентных связей также биологически неактивны.

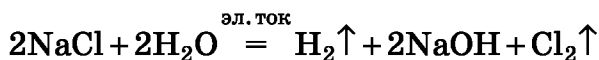


## Глава 61

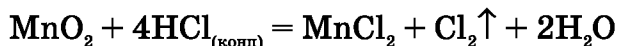
### ХЛОР

#### 61.1. ХИМИЯ ХЛОРА

Данные по содержанию хлора в земной коре, океане, организме человека приведены в таблице 27. Известными природными соединениями хлора являются «каменная соль»  $\text{NaCl}$ , сильвинит  $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$  и карналлит  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Значительное количество хлоридов различных металлов содержится в природной воде. Хлор входит в состав зеленого вещества растений — хлорофилла. В промышленности его получают электролизом растворов или расплавов хлоридов щелочных металлов, обычно насыщенного водного раствора  $\text{NaCl}$ :

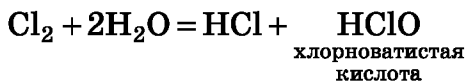


В лабораторных условиях хлор получают действием различных окислителей ( $\text{PbO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) на концентрированную соляную кислоту, например:

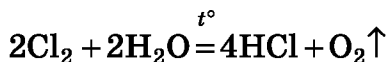


При обычных условиях это газ желто-зеленого цвета с резким запахом, ядовит, хорошо растворим в воде и во многих органических растворителях, особенно в четыреххлористом углероде. В отсутствие влаги хлор довольно инертен, но в присутствии ее следов его активность резко возрастает. Он непосредственно реагирует со всеми простыми веществами, за исключением кислорода, азота, углерода и благородных газов. Взаимодействие хлора с водородом идет при освещении со взрывом.

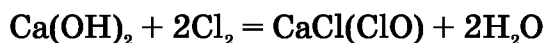
Растворяясь в воде, хлор реагирует с нею, диспропорционируя с образованием смеси двух кислот, называемой хлорной водой:



При нагревании хлорной воды из нее выделяется кислород:



При взаимодействии хлора с холодными растворами щелочей образуются соответствующие соли соляной и хлорноватистой кислот. Полученный раствор называется жавелевой водой. Обработывая хлором твердую гашеную известь  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , получают хлорную (белильную) известь, представляющую собой смесь хлорида и гипохлорита кальция:

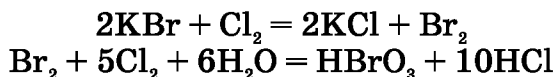


С горячими растворами щелочей хлор образует соли соляной и хлорноватой кислот, например:

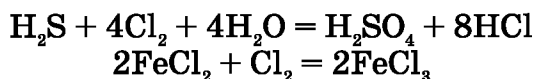


Образующийся хлорат калия называется бертолетовой солью.

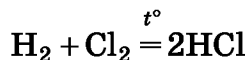
Хлор, являясь более сильным окислителем, чем бром и йод, способен вытеснять их из соединений с водородом или металлами и даже окислять до более высокой степени окисления, например:



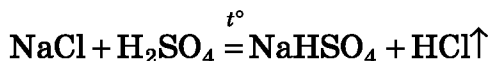
Хлор легко взаимодействует со сложными веществами-восстановителями, окисляя сульфиды, тиосульфаты, сульфиты до сульфатов, сероводородную кислоту — до серной, железо (II) — до железа (III), например:



Хлороводород  $\text{HCl}$  в промышленности получают по реакции:

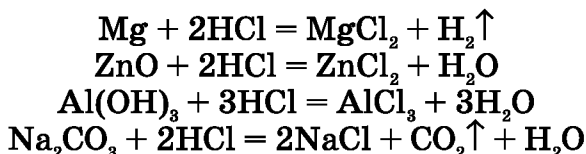


а также действием концентрированной серной кислоты на твердый хлорид натрия при высокой температуре. В лабораторных условиях его получают аналогично, но при слабом нагревании:

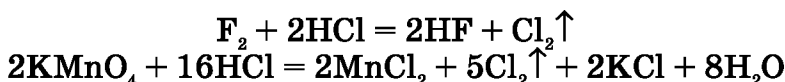


Это бесцветный газ с резким, удушливым запахом, хорошо растворимый в воде. Его раствор в воде называется хлороводородной, или соляной, кислотой. Это сильный

электролит. Как типичная кислота она реагирует со всеми металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода, с основными и амфотерными оксидами и гидроксидами, солями, например:



Эта кислота характеризуется также восстановительными свойствами. В частности, концентрированная соляная кислота реагирует с различными сильными окислителями, например:

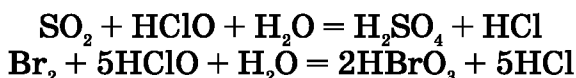


Соли соляной кислоты называются хлоридами. Их получение и свойства описываются типичными для солей реакциями. Большинство из них хорошо растворяется в воде. Слаборастворимыми являются хлорид свинца  $\text{PbCl}_2$ , хлорид серебра  $\text{AgCl}$ , хлорид ртути (I)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  и хлорид меди (I)  $\text{CuCl}$ .

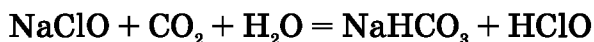
Хлорид-ионы, как доноры электронных пар, являются типичными лигандами в комплексных соединениях, например:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ .

Хлор образует четыре кислородсодержащих кислоты, где с повышением степени окисления хлора растет устойчивость и сила кислоты, но окислительная активность понижается.

Хлорноватистая кислота  $\text{HClO}$ , в которой хлор находится в степени окисления +1, образуется при взаимодействии хлора с водой (см. выше). Она является сильным окислителем. Это проявляется в следующих реакциях:

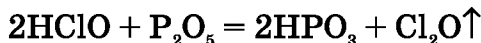


Как кислота она является слабой, поэтому даже угольная кислота вытесняет ее из растворов солей:



Хлорноватистая кислота очень неустойчива и разлагается с выделением кислорода. В присутствии водоотни-

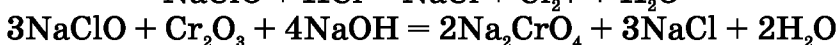
мающих веществ из этой кислоты образуется желто-бурый газ  $\text{Cl}_2\text{O}$  с запахом, похожим на запах хлора, например:



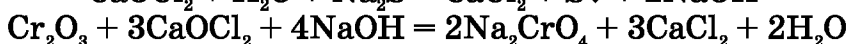
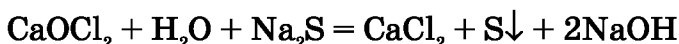
С водой он вновь образует  $\text{HClO}$ . При нагревании хлорноватистая кислота диспропорционирует с образованием двух кислот — соляной и хлорноватой:



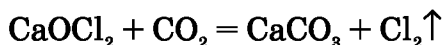
Соли хлорноватистой кислоты — гипохлориты — являются очень сильными окислителями, например:



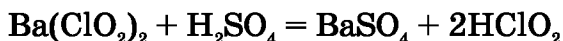
Хлорная известь  $\text{CaCl}(\text{ClO})$  (в современной редакции —  $\text{CaOCl}_2$ ) образуется при обработке хлором твердой гашеной извести (см. выше). Наличие в молекуле  $\text{CaOCl}_2$  иона хлора со степенью окисления +1 обуславливает сильные окислительные свойства хлорной извести, например:



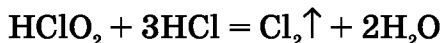
Под действием углекислого газа, содержащегося в воздухе, хлорная известь разлагается с выделением хлора:



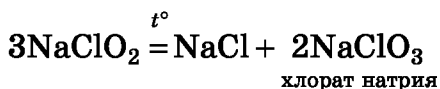
Хлористая кислота  $\text{HClO}_2$ , в которой хлор находится в степени окисления +3, образуется при действии концентрированной серной кислоты на хлорит бария  $\text{Ba}(\text{ClO}_2)_2$ :



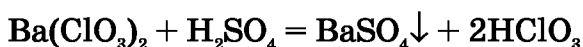
Это неустойчивое соединение, существующее только в растворе, кислота средней силы, сильный окислитель, например:



Соли хлористой кислоты — хлориты — при нагревании диспропорционируют:



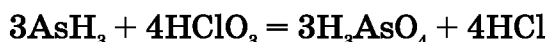
Хлорноватая кислота  $\text{HClO}_3$ , где хлор имеет степень окисления +5, обычно получается по реакции:



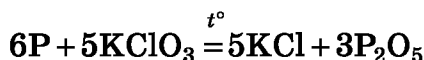
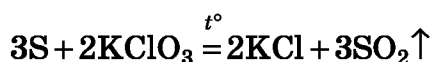
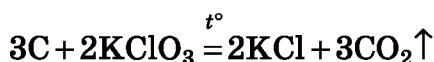
Ее соли хлораты образуются при пропускании хлора через горячий концентрированный раствор щелочи:



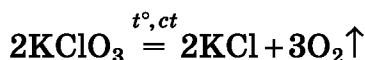
Хлорноватая кислота существует только в растворе. Это сильная кислота, энергичный окислитель, например:



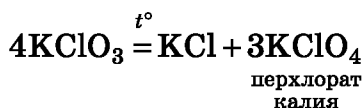
Наиболее распространенная соль хлорноватой кислоты — хлорат калия  $\text{KClO}_3$  (бертолетова соль) — тоже сильный окислитель, например:



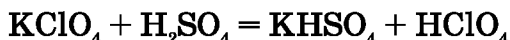
Хлораты окисляют нитриты до нитратов, сульфиты и сульфиды — до сульфатов, галогениды — до свободных галогенов, оксиды марганца (IV) и железа (III) — до соединений, соответственно, марганца (VI) и железа (VI). При термическом разложении бертолетовой соли в присутствии катализатора  $\text{MnO}_2$  выделяется кислород:



Если нагревать хлорат калия без катализатора, то он разлагается с образованием хлорида и перхлората калия:



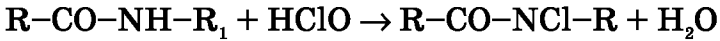
Хлорная кислота  $\text{HClO}_4$ , в которой хлор находится в высшей степени окисления +7, образуется при обработке перхлоратов концентрированной серной кислотой:



Сам перхлорат калия в промышленности обычно получают электролизом раствора  $\text{KClO}_3$ . Хлорная кислота — одна из наиболее сильных кислот. В концентрированных растворах она является сильным окислителем.

Хлор используется для получения хлорной извести, лекарственных веществ, моющих средств, пестицидов и

инсектицидов. Его применяют также для дезинфекции питьевой воды (1,5 г на 1 м<sup>3</sup>) и обеззараживания сточных вод. Бактерицидное действие водных растворов хлора связано как с образованием атомарного кислорода, так и с хлорирующим действием хлорноватистой кислоты  $\text{HClO}$ , образующейся при взаимодействии хлора с водой. Эта кислота разрушает (денатурирует) белки, из которых состоят микроорганизмы. При этом хлор замещает атомы водорода у азота в пептидных связях белка:



В результате нарушается вторичная структура белков, что приводит к гибели микроорганизмов. Практический интерес как дезинфицирующее средство представляет белильная, или хлорная, известь  $\text{CaOCl}_2$ . Из нее во влажном воздухе выделяется хлорноватистая кислота, которая и обуславливает ее дезинфицирующие свойства.

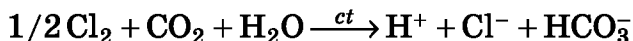
Хлорид калия  $\text{KCl}$  — ценное калийное удобрение. Хлорид бария  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  применяют как инсектицид. Хлорид ртути (II), или сулема,  $\text{HgCl}_2$  — сильнейший яд. Разбавленные растворы сулемы используют для дезинфекции в медицине и как протравку семян в сельском хозяйстве. Хлорид ртути (I), или каломель,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  применяют в медицине как противомикробное средство. Хлорид натрия — приправа к пище и средство консервирования (квашения, соления) в пищевой промышленности. Хлорид цинка  $\text{ZnCl}_2$  применяют, главным образом, для пропитки древесины против гниения. Хлорная известь  $\text{CaOCl}_2$  используется для дезинфекции. Хлораты натрия, магния и кальция ( $\text{NaClO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ ) применяются как гербициды. Внесенные в почву, они убивают вегетативные органы растений и семена. Не обладая избирательным действием, они ядовиты и для культурных растений, поэтому используются для борьбы с сорняками только на участках, не занятых сельскохозяйственными культурами (в парках, садах).

## 61.2. ХЛОР В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ

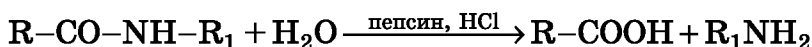
Хлор является важнейшим биогенным макроэлементом, содержание которого в организме составляет примерно 0,15% (см. табл. 27). Хлорид-ионы не обладают

токсическим действием. Хлор находится в виде солей с Na, K, Ca, Mg и другими во всех биожидкостях, преимущественно во внеклеточной. Суточная потребность в хлоре равна 4–6 г. В виде NaCl хлор создает физиологическую среду организма, его биологических жидкостей, в частности крови, осмотическое давление клеток в которой определяет ряд их свойств, например форму (см. ниже).

Роль хлорид-ионов разнообразна. В составе HCl они обеспечивают кислотность среды в желудке; перемещаясь свободно через мембраны клеток, поддерживают равновесие  $H^+$  в клетках и их окружении; принимают участие в формировании буферной системы крови. Совместно с ионами натрия и калия они регулируют осмотическое давление, участвуют в поддержании водно-солевого баланса, способствуют отложению гликогена в печени, поддерживают высокую кислотность в желудке (pH от 0,9 до 3), необходимую для перехода в активную форму фермента пепсина, обеспечивающего переваривание белков путем гидролитического расщепления пептидных связей благодаря ферментативной реакции:



Соляная кислота обеспечивает расщепление пептидов  $R-CO-NH-R_1$  под действием пепсина на карбоновую кислоту  $RCOOH$  и амин  $NH_2R_1$ :



При недостаточном количестве соляной кислоты в желудке повышается его pH и нарушается нормальное пищеварение. При пониженной кислотности желудочного сока в медицинской практике используют разбавленный раствор соляной кислоты. При воспалении желудка (гастрите), язвенной болезни секреция желудочного сока увеличивается, повышается его кислотность. Это заболевание требует специального лечения и обязательного уменьшения количества поваренной соли, потребляемой с пищей. Для выработки соляной кислоты в желудке необходима поваренная соль NaCl. Суточная потребность человека в хлориде натрия составляет 5–10 г.

Ион  $Cl^-$  влияет на активность и других ферментных систем, например активизирует фермент амилазу, секретруемую слюнными железами. При недостатке жидкости в

организме внутривенно вводят физиологические (изотонические) растворы, близкие по величине осмотического давления, солевому составу, pH и другим свойствам к сыворотке крови, в частности, 0,9% -ный раствор NaCl (или 4,5% -ный раствор глюкозы и др.).

В медицине применяются хлорсодержащие противоопухолевые препараты, такие как цис-диамминдихлороплатина (II)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ , цис-диамминтетрахлороплатина (IV)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ , этилендиаминдихлороплатина (II) и этилендиаминтетрахлороплатина (IV).

### Осмотическое давление

Напомним, что осмосом называется диффузия растворителя через мембрану, непроницаемую для растворенного вещества, а сила, вызывающая его, — осмотическим давлением. Растворы, имеющие одинаковое осмотическое давление, называются изотоническими. Например, изотоническими для плазмы крови являются 0,9% -ный раствор NaCl и 5% -ный раствор глюкозы в воде. Если давление одного раствора больше другого, то первый — гипертонический для второго, а второй — гипотонический для первого. Осмотическое давление природных растворов, в том числе биологических, определяется числом частиц — молекул и ионов растворенных в них веществ (их суммарная концентрация называется осмолярной). В частности, давление крови определяется в основном неорганическими ионами в ее составе. При этом, как видно из таблицы 28, хлорид-ионы находятся в биологических жидкостях в преобладающем количестве.

Таблица 28

#### Распределение важнейших ионов в клетках и биожидкостях

Биосреда	Катионы, ммоль/л				Анионы, ммоль/л		
	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{HCO}_3^-$
Плазма крови	152	5	2,5	1,5	113	1	27
Спинномозговая жидкость	143	4	2,5	1,5	117	1	27
Клетки	14	157	—	13	—	38	10



Осмотическое давление в живой клетке, например растительной, находящейся в контакте с водой, достигает 10–20 атм (1–2 МПа), а давление крови (осмолярная концентрация около 0,3 М) при нормальной температуре — 740–780 кПа. Это придает клетке упругость (тургор — внутреннее давление), поддерживающую ее форму и форму тканей. Часть осмотического давления биожидкостей, связанная с присутствующими в них полимерами (белки и пр.), называется онкотическим (2,5–4,0 кПа в крови). Постоянство осмотического давления биожидкостей поддерживается органами пищеварения (поступление воды и солей), дыхания (удаление воды) и системой выделения (удаление солей).

Если клетка оказывается в гипертоническом растворе (с повышенной концентрацией солей), то она сморщивается и теряет многие свои функции (плазмолиз), а если в гипотоническом, то это может вызвать осмотический шок с разрывом клеточной оболочки (цитолиз, лизис, в частности, гемолиз).

Роль осмоса в организмах велика. Он — одна из причин поступления природной воды из почвы по стеблю или стволу растения к листьям, в животных организмах — усвоения пищи; окисления, связанного с дыханием; распределения питательных веществ и жидкостей в тканях; выделения продуктов жизнедеятельности и др. С этим явлением связано применение ряда препаратов, например глауберовой ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), или так называемой горькой, соли ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) в качестве слабительных. В ЖКТ они плохо всасываются, создавая повышенное осмотическое давление, что увеличивает приток жидкости в просвет кишечника, облегчая его эвакуацию. В хирургии гипертонические повязки и тампоны, смоченные 10%-ным раствором  $\text{NaCl}$ , используются для очистки гнойных ран и воспаленных тканей, так как возникающая разность давлений вызывает отток жидкости от пораженных участков.

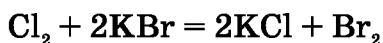
## Глава 62

### БРОМ

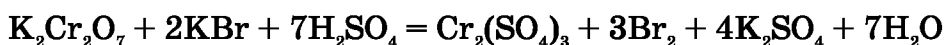
#### 62.1. ХИМИЯ БРОМА

Данные по содержанию брома в земной коре, океане, организме человека приведены в таблице 27. Он не встречается в свободном состоянии и не образует самостоятельных минералов. Его соединения — примеси хлорсодержащих минералов, таких как «каменная соль», сильвинит и карналлит. Соединения брома встречаются также в морских водах, в водах соляных озер и буровых скважин нефтеносных районов.

В промышленности бром получают действием хлора на различные бромиды:



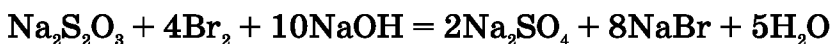
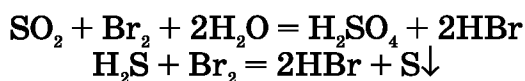
В лабораторных условиях бром получают действием различных окислителей на бромоводородную кислоту или ее соли в присутствии серной кислоты, например:



Бром — летучая красно-бурая жидкость с удушливым запахом, токсичная, неполярная. Растворимость в воде 35 г/л при 20°C. В органических растворителях растворяется лучше.

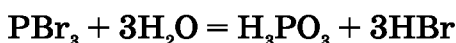
Химическая активность брома велика (ниже, чем у фтора и хлора). Реакции брома с простыми веществами аналогичны приведенным для хлора, но протекают менее активно. Например, взаимодействие брома с водородом происходит лишь при нагревании. Он плохо растворяется в воде, но, частично реагируя с ней, образует бромную воду (смесь брома, воды, бромоводородной и бромноватистой кислот). При взаимодействии с холодными растворами щелочей образуются соли бромоводородной и бромноватистой кислот, а с горячими — соли бромоводородной и бромноватой кислот.

Бром — сильный окислитель, например:

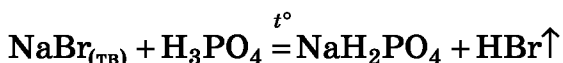


При взаимодействии брома с более сильными окислителями — хлором или фтором — он проявляет восстановительные свойства (см. выше).

**Бромоводород HBr** получают гидролизом трибромиды фосфора:



или действием на твердые бромиды щелочных металлов концентрированной фосфорной кислоты:



Бромистый водород — бесцветный газ с резким запахом. Растворимость в воде при 0°C 500 л/л. Химические свойства самого газа и его водного раствора — бромоводородной кислоты — аналогичны свойствам хлороводорода и соляной кислоты с той разницей, что бромоводородная кислота является более сильной кислотой, а бромоводород — более сильным восстановителем, например:



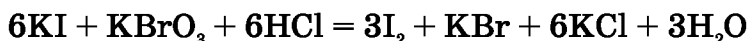
Как типичная кислота HBr энергично взаимодействует с металлами, находящимися в ряду напряжений до водорода, основными и амфотерными оксидами, их гидроксидами, солями (реакции аналогичны соляной кислоте) с образованием солей — бромидов. Бромиды хорошо растворимы в воде. Нерастворимы только бромид серебра AgBr, бромид ртути (I) Hg<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, бромид меди (I) CuBr и бромид свинца PbBr<sub>2</sub>. Комплексные соединения с бромид-ионами в качестве лигандов аналогичны соединениям с хлорид-ионами (см. выше).

Бромноватистая кислота HBrO (бром в степени окисления +1) получается взаимодействием брома с водой. Эта кислота слабая, неустойчивая, существует только в разбавленных водных растворах. На свету разлагается с выделением атомарного кислорода. Ее соли — гипобромиды — по свойствам подобны гипохлоритам, но являются более слабыми окислителями, чем соответствующие соединения хлора.

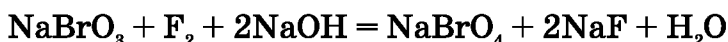
Кислородсодержащие соединения брома в степени окисления +3 неустойчивы и изучены мало.

Бромноватая кислота HBrO<sub>3</sub> (бром в степени окисления +5), получается реакцией брома в воде с сильными окислителями (Cl<sub>2</sub>, HClO, концентрированной HNO<sub>3</sub>). Сила ки-

слоты  $\text{HBrO}_3$  меньше, а устойчивость выше, чем у  $\text{HClO}_3$ . Броматы — соли бромноватой кислоты — так же, как и хлораты, являются сильными окислителями, особенно в кислой среде, например:



Бромная кислота  $\text{HBrO}_4$  (бром в степени окисления +7) в свободном состоянии не выделена. Она существует только в водных растворах. По силе эта кислота приближается к хлорной. Ее соли — перброматы — образуются при окислении броматов очень сильными окислителями, например:



Бром используется для получения различных броморганических соединений, применяемых в фармацевтической промышленности, в производстве некоторых пестицидов, отравляющих веществ слезоточивого действия (лакриматоров). Бромиды натрия, калия и бромкамфора в медицине — успокаивающие средства.

## 62.2. БРОМ В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ

Бром является незаменимым микроэлементом, который оказывает благоприятное воздействие на здоровье человека. В отличие от других галогенов для брома эндогенные соединения нехарактерны. Биологическая роль брома изучена слабо. В человеческом организме содержится 200–300 мг брома, в основном, в плазме, а также в гипофизе, почках, щитовидной железе, мышечной и костной ткани. Взрослому человеку достаточно употреблять от 3 до 8 мг брома в сутки. Основными природными источниками брома являются орехи, бобовые: фасоль, горох, чечевица, зерновые, а также поваренная соль с примесью этого микроэлемента. В рыбе также содержится бром. Бромид-анионы легко всасываются в желудочно-кишечном тракте. Выводится бром из организма естественным путем — вместе с потом и мочой.

В человеческом организме бром выполняет множество функций: принимает участие в активации пепсина, липазы, амилазы и некоторых других ферментов; улучшает деятельность щитовидной железы и предотвращает возникновение эндемического зоба, а также принимает участие в регуляции деятельности ЦНС.

Дефицит брома может спровоцировать бессонницу, снижение уровня гемоглобина в крови, повышение риска выкидыша, а также задержку процесса роста у детей. Недостаточное количество брома в организме снижает продолжительность человеческой жизни. При дефиците брома больным назначают препараты на основе брома. Соли брома применяются в медицине как лечебные средства при состояниях повышенного нервного возбуждения, истерии, неврастении, раздражительности, бессоннице на почве нервного переутомления, для лечения эпилепсии и других судорожных заболеваний, в основе которых лежит повышенная возбудимость двигательных зон коры головного мозга.

Бромид-анионы имеют невысокую токсичность, однако вследствие медленного выведения из организма (30–60 сут) они могут приводить к развитию хронического отравления — «бромизма». Бром не совместим с йодом, хлором и фтором, так как происходит взаимозамещение галогенид-ионов. При избытке брома замещение им йода в гормонах щитовидной железы приводит к гипертиреозу. В случае чрезмерного потребления брома у человека могут возникнуть высыпания на коже, нарушения пищеварения, ринит, бронхит, ухудшение памяти, проблемы со сном, а также некоторые нарушения, носящие неврологический характер. Нельзя превышать допустимую дозу брома, поскольку он является токсическим веществом. Доза от 35 г может привести к летальному исходу (см. табл. 27). При проявлении признаков отравления бромом немедленно прекращают прием его препаратов, вводят хлорид натрия (до 25 г в сутки), чтобы увеличить скорость выделения бромид-ионов, и назначают обильное питье.

Бромиды используются при некоторых заболеваниях, связанных с нарушением кортиковисцеральной регуляции функций органов и систем (язвенная болезнь желудка и двенадцатиперстной кишки, начальные стадии гипертонии). На основе брома изготавливают медицинские препараты, применяемые для снижения полового влечения.

## Глава 63

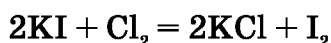
### ЙОД

#### 63.1. ХИМИЯ ЙОДА

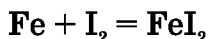
Данные по содержанию йода в земной коре, океане, организме человека приведены в таблице 27. Его соединения встречаются в виде примесей к минералам хлора:  $\text{KIO}_3$  — как примесь к чилийской селитре,  $\text{NaIO}_3$  — в виде самостоятельного минерала лаутарита. Соли йода содержатся в водах буровых скважин. Йод входит в состав некоторых морских водорослей, которые используются для его получения. В лаборатории его получают (см.  $\text{Cl}_2$  и  $\text{Br}_2$ ) действием различных окислителей на йодо-водородную кислоту, например:



В промышленности йод получают действием хлора на соли йодоводородной кислоты — йодиды, например:

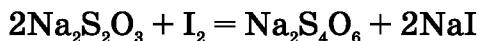


Йод — темное кристаллическое вещество со слабым металлическим блеском. При медленном нагревании он легко возгоняется, образуя фиолетовые пары. Практически нерастворим в воде, гораздо лучше растворяется в органических растворителях (бензоле, сероуглероде, эфире, спирте). Йод ведет себя как окислитель только в присутствии сильных восстановителей — активных металлов. Более слабые, чем у хлора и брома, окислительные свойства йода проявляются в реакции с железом, которое он переводит в двухвалентное состояние:



Вследствие слабых окислительных свойств йод не реагирует с большинством неметаллов. С фосфором он взаимодействует только при нагревании с образованием трийодида  $\text{PI}_3$ . Взаимодействие йода с водородом происходит лишь при сильном нагревании (до  $350^\circ\text{C}$ ).

Его реакции с восстановителями  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  аналогичны приведенным для брома, но есть особенности, например:

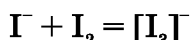


В отличие от всех остальных галогенов, которые не взаимодействуют с кислотами-окислителями, йод окисляется концентрированной азотной кислотой:



Со щелочами йод реагирует аналогично хлору и бром, образуя при обычной температуре соли йодоводородной и йодноватистой кислот, а при нагревании — соли йодоводородной и йодноватой кислот.

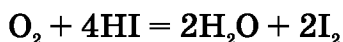
Йод практически нерастворим в воде и не реагирует с ней даже при нагревании, однако растворяется в водном растворе KI, что связано с образованием нестойкого комплексного трийодид-иона:



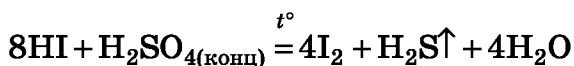
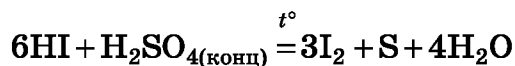
С крахмалом йод образует комплекс синего цвета (качественная реакция на  $\text{I}_2$ ), который разрушается при нагревании.

Йодоводород HI получают гидролизом трийодида фосфора или действием на твердые иодиды щелочных металлов концентрированной фосфорной кислотой (см. реакции получения HBr). Это бесцветный газ с резким запахом, растворимостью 500 л на литр воды. Его водный раствор — йодоводородная кислота (сильнее соляной и бромоводородной кислот).

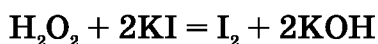
Химические свойства йодоводорода и йодоводородной кислоты аналогичны свойствам хлороводорода и бромоводорода, соляной и бромоводородной кислот. Различие в восстановительных свойствах йодоводорода проявляется при взаимодействии с кислородом, особенно на свету:



HI восстанавливает серную кислоту до серы или сероводорода:



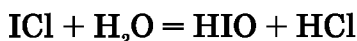
Йодид-ион можно окислить бромом, пероксидом водорода и даже слабыми окислителями типа солей железа (III) и меди (II), например:



Большинство солей йодоводородной кислоты — йодидов — хорошо растворимы в воде. Нерастворимыми являются йодид серебра  $\text{AgI}$ , йодид ртути (I)  $\text{Hg}_2\text{I}_2$ , йодид меди (I)  $\text{CuI}$  и йодид свинца  $\text{PbI}_2$ .

Йодид-ион образует прочные комплексные соединения, например  $[\text{HgI}_4]^{2-}$ .

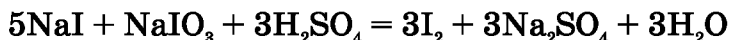
Йодноватистая кислота  $\text{HIO}$  (йод в степени окисления +1) образуется в реакции:



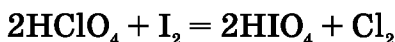
Эта кислота слабая, существующая только в разбавленных водных растворах. При нагревании и на свету разлагается с выделением атомарного кислорода.

Кислородсодержащие соединения йода со степенью окисления +3 неустойчивы и мало изучены.

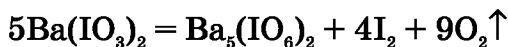
Йодноватая кислота  $\text{HIO}_3$  (йод в степени окисления +5) получается при действии концентрированной серной кислоты на ее соли — йодаты, которые образуются в водных растворах при действии на йод сильных окислителей. Йодноватая кислота и йодаты являются окислителями, например:



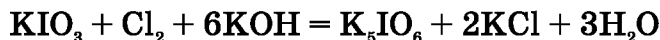
Йодная кислота  $\text{HIO}_4$  (йод в степени окисления +7) и ее соли (перйодаты) хорошо изучены. Кислота может быть получена действием  $\text{HClO}_4$  на йод:



или электролизом раствора  $\text{HIO}_3$ . Йодная кислота устойчива, особенно в виде кристаллов состава  $\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_5\text{IO}_6$  — ортойодная кислота). Ее кислотные свойства выражены слабее, а окислительные сильнее, чем у  $\text{HClO}_4$  и  $\text{HBrO}_4$ . При ее нейтрализации обычно образуются кислые соли — гидропериодаты. Периодаты получают из иодатов либо диспропорционированием, например:



либо окислением хлором в щелочной среде, например:



Растворы йода и йодидов используют в количественном химическом анализе (йодометрия и йодиметрия).



## 63.2. ЙОД В БИОЛОГИИ. ГОРМОНЫ ЩИТОВИДНОЙ ЖЕЛЕЗЫ

Йод относится к числу незаменимых биогенных микроэлементов. В организме человека содержится около 0,014 г йода, причем более 80% — в щитовидной железе. Почти весь йод в ней находится в связанном состоянии в виде гормонов тироксина и трийодтиронина и только 1% — в виде йодид-ионов. То есть небольшое количество йода постоянно необходимо организму для синтеза гормонов щитовидной железы. Среднесуточная норма йода — 120–150 мкг, максимально допустимое количество потребления — 300 мкг. В период беременности и лактации среднесуточная норма возрастает до 175–200 мкг.

Большое количество йода содержится в морепродуктах, например, в рыбе и водорослях, а также в продуктах, полученных в приморских регионах. Например, в составе морской капусты обнаружены йодтирозин и йодтиронины — предшественники тиреоидных гормонов. Йодид-ион, поступивший в организм, быстро концентрируется в щитовидной железе (концентрация выше, чем в крови, в 25–500 раз). Здесь он окисляется до йода, который под влиянием специфического фермента йодирует ароматические кольца тирозина в молекулах тиреоглобулина с образованием липофильных гормонов роста — тироксина, йодтиронина, трийодтиронина. Два гормона щитовидной железы — тироксин и трийодтиронин — секретируются фолликулярными клетками. Третий гормон щитовидной железы — кальцитонин — С-клетками железы, которые отличаются от первых по эмбриональному происхождению. Кальцитонин является полипептидом и с другими гормонами железы функционально не связан. Йод в нем, по-видимому, находится в виде йодтирозина. Гормон участвует в поддержании гомеостаза кальция, его секреция нарушается редко. Напротив, нарушения функции щитовидной железы, связанные с тироксином и йодтиронином, встречаются достаточно часто.

Функционирование щитовидной железы связано с двумя другими эндокринными железами: гипофизом и гипоталамусом по принципу отрицательной обратной связи. Синтез и секреция тироксина и трийодтиронина регулиру-

ется в организме тиреотропным гормоном гипофиза. Когда их концентрация в крови снижается, под воздействием тиреотропинрилизинг-гормона гипоталамуса возрастает секреция тиреотропного гормона, и наоборот — при увеличении концентрации тироксина в крови выработка тиреотропного гормона подавляется. Таким образом, гипофиз определяет гормональный статус щитовидной железы, поддерживая гомеостаз тироксина. Ключевую роль в этом процессе играет селенсодержащий фермент йодиназа, осуществляющий дейодирование молекул тироксина в клетках периферических тканей, в частности, печени и почек, а также трийодтиронина в клетках передней доли гипофиза. Освобожденный йод поступает обратно в щитовидную железу. При недостатке этого фермента йодтирозины в печени превращаются в глюкурониды и выделяются из организма вместе с йодом, вызывая недостаток тироксина. Следовательно, дефицит йода в немалой степени зависит от функционирования селенопротеинов.

Тироидные гормоны необходимы для нормального роста и развития организма, влияя на процессы метаболизма. Связываясь с соответствующими рецепторами в ядре, они стимулируют синтез определенных мРНК и с помощью транслируемых этими мРНК полипептидных ферментов и гормонов повышают основной обмен. Возможно, что гормоны щитовидной железы влияют также на процессы окислительного фосфорилирования в митохондриях, регулируя образование АТФ. Отметим, что происходящие по разным причинам нарушения окислительного фосфорилирования в целом или его отдельных звеньев зависят прежде всего от ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , расположенных в ферментах-переносчиках электронов в дыхательной цепи.

Важно отметить, что йод легко образует нерастворимые хелаты с двухзарядными ионами металлов, особенно с  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ .

### 63.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ

Йодиды натрия и калия используют как отхаркивающие средства при воспалительных заболеваниях дыхательных путей. Для обработки ран и лечения внутрикож-

ных воспалений используется 5%-ный водно-спиртовой раствор йода. Химизм антисептического и дезинфицирующего действия йода во многом аналогичен действию хлора. Йод, подобно хлору, замещает водородные атомы в молекулах белков микроорганизмов. Это приводит к нарушению вторичной структуры белков и гибели микроорганизмов.

### 63.3.1. Недостаток йода в организме

Дефицит йода может вызывать ряд проблем: мертворождения и аборт, врожденные аномалии развития, повышенную перинатальную смертность, эндемический неврологический кретинизм, глухонмоту, косоглазие, зоб, нарушения умственного и физического развития. Часто встречается эндемический зоб, проявляющийся увеличением щитовидной железы. В его развитии играет роль снижение содержания кобальта, меди и цинка. По данным ВОЗ, в мире умственной отсталостью, вызванной дефицитом йода (особенно во внутриутробный период), страдают около 20 млн человек. В России зобом страдает почти каждый десятый человек, преимущественно женщины. Кроме того, у детей и взрослых при дефиците йода может увеличиваться щитовидная железа, повышается риск появления в ней узлов и развития онкологии. Нарушение функции этой железы может способствовать развитию анемии, артериальной гипертензии и гипотонии, аллергических заболеваний, аритмий сердца (главным образом, тахикардии), иммунных нарушений. При этом риск развития любого хронического заболевания увеличивается на четверть. Диагноз гипотиреоз подтверждают лабораторными исследованиями уровня гормонов щитовидной железы в крови, йода в моче. В норме экскреция йода с мочой — 100 мкг/л.

Для борьбы с дефицитом йода используют йодированную пищевую соль (добавляют в соль йодат или йодид калия). Хорошие результаты получены также при добавлении в пищу богатых йодом растений (водорослей, в частности, морской капусты), употреблении в пищу большого количества рыбы и других морепродуктов. Концентрацию неорганического йода рассчитывают так, чтобы человек получал не более 200 мкг/сут. В борьбе с дефицитом йода

у животных преуспели страны, где используют корма, обогащенные йодом.

### 63.3.2. Избыток йода в организме

В настоящее время появилось довольно много йодсодержащих лекарственных препаратов и БАД, разработанных на основе не только водорослей, но и белкового субстрата с химически присоединенным йодом (например, йод-актив — это йодказеин). Однако при продолжительном лечении йоддефицита без постоянного контроля развивается йодиндуцированный патоморфоз зубной болезни (микроэлементоз). При передозировке йодсодержащих препаратов может возникнуть индуцированный йодом гипертиреоз и тиреотоксикоз. Это способствует увеличению частоты развития микрокарцином и аутоиммунных нарушений. Для лечения гипертиреоза применяют препарат радиоактивного йода-131, излучение которого разрушает фолликулы щитовидной железы и уменьшает тем самым избыточный синтез гормонов.

Сегодня повышенная концентрация йода (радиоактивных изотопов) наблюдается в районах, зараженных радиоактивными выбросами (например, Чернобыль и др., где йод — продукт распада радионуклидов). Там возникают проблемы со здоровьем населения, поскольку нуклиды йода накапливаются и облучают щитовидную железу и другие органы эндокринной системы. Связывание йода и в природе, и в организме осуществляют специальными сорбентами на основе цеолитов.

## Глава 64

### ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ VIIВ

#### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Подгруппа VIIВ, или подгруппа марганца, содержит три элемента: марганец (Mn), технеций (Tc) и рений (Re). Электронная формула внешнего валентного уровня —  $(n-1)d^5ns^2$ , следовательно, характерной степенью окисления для них является +2, так как наполовину заполненная  $d$ -оболочка отличается повышенной устойчивостью. Все элементы проявляют высшую степень окисления +7, равную номеру группы. Для всех элементов существуют и другие положительные степени окисления в интервале от +2 до +7, однако стабильность их сильно отличается. Для марганца наиболее устойчивы соединения в степенях окисления +2, +4, +7, для технеция — +4, +6 и +7, а рения — +7 (табл. 29). Сила кислот сверху вниз в ряду  $\text{HMnO}_4$ ,  $\text{HTcO}_4$ ,  $\text{HReO}_4$ , как и в других подгруппах, уменьшается.

Таблица 29

**Некоторые свойства элементов подгруппы VIIВ**

Характеристика	Mn	Tc	Re
Валентные электроны	$3d^54s^2$	$4d^55s^2$	$5d^56s^2$
Степени окисления в соединениях	+2, (+3), +4, (+5), (+6), +7	(+2), (+3), +4, (+5), +6, +7	(+3), (+4), (+6), +7
Относительная атомная масса	54,94	[99]	186,20
Радиус атома, нм	0,130	0,136	0,137
Энергия ионизации, кДж/моль	717,4	702	760
Относительная электроотрицательность	1,5	1,9	1,9
Стандартный ОВП $E_{\text{Э}^{3+}/\text{Э}}^\circ$ , В	-1,18	+0,4	+0,3*
Плотность, г/см <sup>3</sup>	7,44	11,49	21,02
Температура плавления, °С	1962	2172	3180
Температура кипения, °С	2080	4877	5627

Примечание. \* —  $E_{\text{Э}^{3+}/\text{Э}}^\circ$ .

**Правило.** Оксиды и гидроксиды низших степеней окисления металлов — основные, восстановители; промежуточных степеней окисления — амфотерные, окислительно-восстановительная двойственность; высшие — кислотные, окислители.

Технеций, по имеющейся в литературе информации, не играет никакой биологической роли. При введении в организм он попадает почти во все органы, но в основном задерживается в желудке и щитовидной железе. Его соединения малотоксичны, опасность связана с его радиоактивностью. Поражение органов вызывается  $\beta$ -излучением с дозой до 0,1 р/ч·мг.

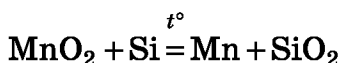
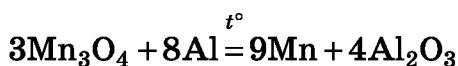
Соединения технеция широко используются в ядерной медицине для исследований мозга, сердца, щитовидной железы, легких, печени, желчного пузыря, почек, костей скелета, крови, а также для диагностики опухолей (изотоп  $^{99}\text{Tc}$ ). В радиотерапии используются комплексы органических фосфоновых кислот с изотопом  $^{186}\text{Re}$ .

## Глава 65

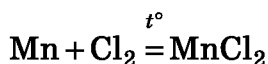
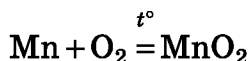
### МАРГАНЕЦ

#### 65.1. ХИМИЯ МАРГАНЦА

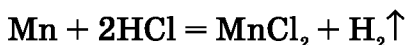
Марганец — довольно распространенный элемент. Его содержание в земной коре составляет 0,09% масс. Важнейшие руды марганца — пиралюзит  $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , браунит  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , гаусманит  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Марганец встречается в железных рудах. Его получают восстановлением из оксидов алюминием или кремнием:



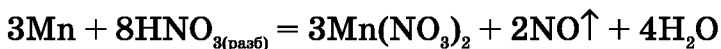
Чистый марганец получают электролизом водных растворов его солей. Это белый металл, активный, защищенный оксидной пленкой. При нагревании марганец, особенно в порошкообразном состоянии, реагирует с кислородом, галогенами, серой, азотом, но не с водородом, например:



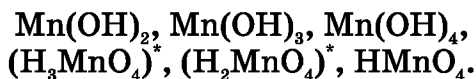
Из разбавленных кислот он энергично вытесняет водород, например:



При его взаимодействии с кислотами-окислителями образуются оксиды неметаллов (серы, азота), например:



Марганец образует 5 простых оксидов:  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MnO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  и один смешанный:  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ( $\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$ ). Им и марганцу (V) соответствуют гидроксиды:

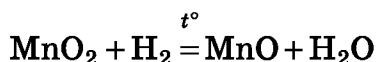


В этом ряду наблюдается понижение стабильности и восстановительной активности (повышение окислительной), ослабление основных и усиление кислотных свойств (\* — не выделены).

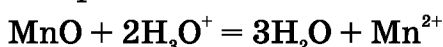
Оксид марганца (II)  $\text{MnO}$  можно получить термическим разложением его карбоната или оксалата, например:



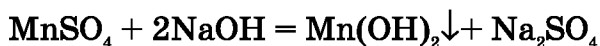
Его получают также восстановлением оксида марганца (IV), например:



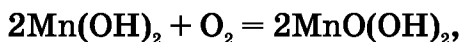
Основной оксид  $\text{MnO}$  не растворяется в воде и щелочах, но легко растворяется в кислотах:



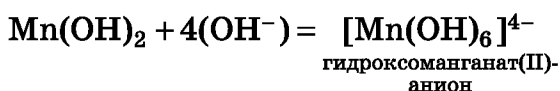
Из растворов солей марганца (II) под действием щелочей получают его гидроксид, например:



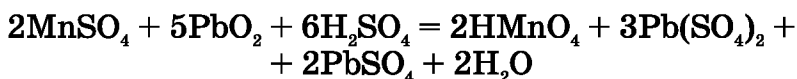
Гидроксид  $\text{Mn(OH)}_2$ , в отличие от солей, легко окисляется кислородом воздуха:



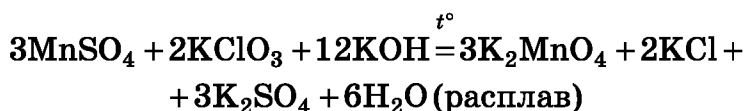
т. е. проявляет восстановительные свойства. Это — основание, но в жестких условиях (кипячение с растворами щелочей) проявляет некоторые признаки амфотерности, например:



Из гидроксоманганатов (II) выделены в свободном состоянии  $\text{K}_4[\text{Mn(OH)}_6]$ ,  $\text{Ba}_2[\text{Mn(OH)}_6]$  и некоторые другие соли. В кислой среде  $\text{Mn(OH)}_2$  образует аквакомплексы и соли марганца (II) со всеми известными анионами, большинство их хорошо растворимы в воде. При действии сильных окислителей они проявляют восстановительные свойства, например:



В сильнощелочной среде при окислении соединений марганца (II) образуются манганаты, например:

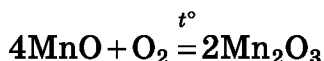




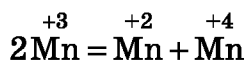
Оксид марганца (III)  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  образуется при нагревании диоксида марганца:



Его также можно получить окислением на воздухе при  $600^\circ\text{C}$   $\text{MnO}$ :



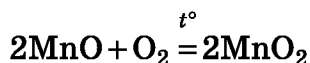
Известен фторид марганца (III)  $\text{MnF}_3$ , а хлорид марганца (III) существует только в виде двойных солей  $\text{MnCl}_3 \cdot 2\text{KCl}$ . В водных растворах солеподобные соединения  $\text{Mn}$  (III) гидролизуются, диспропорционируя:



В присутствии окислителей или восстановителей они переходят соответственно в соединения  $\text{Mn}$  (IV) или  $\text{Mn}$  (II).

В кислой среде  $\text{Mn}$  (III) довольно сильный окислитель, а в нейтральной и щелочной — восстановитель. Стабильность  $\text{Mn}$  (III) повышается за счет комплексообразования. Так, сульфат марганца  $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$  неустойчив, но двойные соли стабильны, например  $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ .

Оксид марганца (IV)  $\text{MnO}_2$  устойчив. Его можно получить окислением на воздухе самого металла или оксида марганца (II) при нагревании, например:



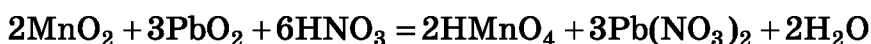
Это инертное соединение, нерастворимое в воде, амфотерный оксид. При сплавлении  $\text{MnO}_2$  со щелочами или основными оксидами образуются манганиты — соли марганцоватистой кислоты  $\text{H}_4\text{MnO}_4$ :



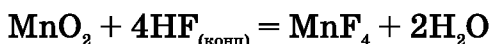
$\text{MnO}_2$  — сильный окислитель. С кислотами-восстановителями он восстанавливается до  $\text{Mn}$  (II), например:



С наиболее сильными окислителями он ведет себя как восстановитель, например:

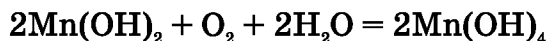


Единственная кислота, с которой  $\text{MnO}_2$  взаимодействует, давая соль, — плавиковая. Эта реакция идет при охлаждении:



Известна также соль  $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ , которая в воде полностью гидролизована.

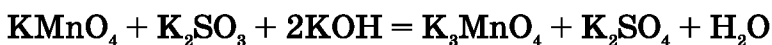
Гидроксид марганца (IV)  $\text{Mn}(\text{OH})_4$  можно получить окислением на воздухе гидроксида марганца (II):



Это амфотерный гидроксид. Соли, отвечающие кислотным свойствам  $\text{Mn}(\text{OH})_4$ , называются манганитами (неустойчивы), а сам гидроксид — марганцоватистой кислотой. Соли получают как нейтрализацией растворов, так и прокаливанием диоксида марганца с оксидами металлов, например:



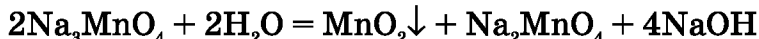
Производные марганца (V) можно получить, восстанавливая перманганаты в щелочной среде при охлаждении, например:



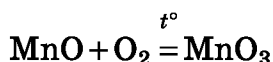
При сплавлении диоксида марганца с содой и селитрой на воздухе появляется голубое окрашивание, свойственное  $\text{MnO}_4^{3-}$ :



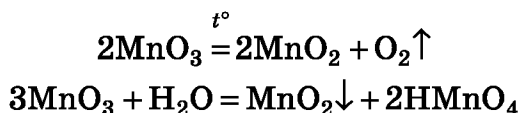
В растворе соли марганца (V) гипоманганаты легко диспропорционируют, например:



Оксид марганца (VI)  $\text{MnO}_3$  можно получить окислением кислородом оксида марганца (II) при сильном нагревании:



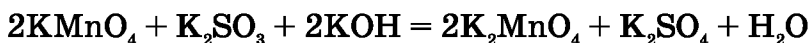
Соединения Mn (VI) неустойчивы. Так, оксид разлагается при слабом нагревании и диспропорционирует под действием воды:



Оксиду  $\text{MnO}_3$  соответствует слабая марганцовистая кислота  $\text{H}_2\text{MnO}_4$ , которую нельзя выделить в свободном виде. В нейтральной и кислой средах манганат-анион диспропорционирует:



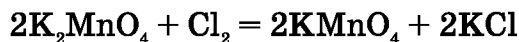
Соли марганцовистой кислоты — манганаты получают восстановлением перманганатов в щелочной среде, например:



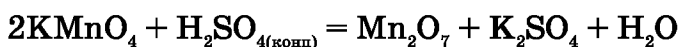
Их можно получить сплавлением двуокиси марганца со щелочами в присутствии окислителей, например:



Все манганаты являются сильными окислителями. Однако при действии более сильных окислителей они окисляются до перманганатов — солей марганцевой кислоты, например:



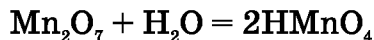
Оксид марганца (VII)  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  можно получить только при взаимодействии перманганата калия с концентрированной серной кислотой:



Это зеленовато-бурая, маслянистая жидкость, сильнейший окислитель. Он разлагается со взрывом:



Оксид марганца (VII) энергично реагирует с водой, образуя марганцевую кислоту:



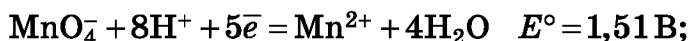
Это сильная неустойчивая кислота (существует в концентрированных растворах). Разлагается с выделением кислорода:



Соли марганцевой кислоты — перманганаты хорошо растворимы в воде, сильные окислители. Продукты их

восстановления зависят от кислотности среды, где полуреакции восстановления перманганат-аниона можно записать следующим образом:

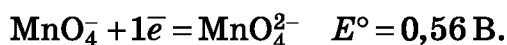
- в кислой среде



- в нейтральной среде



- в сильнощелочной среде



При нагревании перманганатов идет внутримолекулярная окислительно-восстановительная реакция:



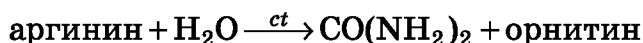
## 65.2. МАРГАНЕЦ В БИОЛОГИИ

Марганец является биогенным элементом, одним из десяти металлов жизни. В теле человека его содержится около 12 мг ( $1,6 \cdot 10^{-5}\%$ ). В организме при pH 7 марганец существует в степени окисления +2, но встречаются и другие. Наибольшая концентрация марганца в костях (43%), головном мозге, печени (депо марганца), почках, поджелудочной железе. В крови он находится в составе белка трансферрина. Суточная норма человека в марганце составляет 5–10 мг. Продукты питания, содержащие марганец: пшеница, рожь, гречка, пшено, рис, овсянка, бобовые. Много марганца в растениях: укропе, малине, черной смородине, бруснике, чернике, черемухе, землянике, моркови, шпинате, петрушке, зеленом чае, орехах, а в рыбе и мясе животных — мало.

Марганец усваивается из воды и пищи в тонком отделе кишечника. Он влияет на развитие скелета, участвуя в процессе остеогенеза, поэтому необходим для нормального роста. Марганец участвует в процессе функционирования щитовидной железы, иммунных реакциях, кроветворении (влияет на синтез гемоглобина) и тканевом дыхании, поддерживает репродуктивные функции, участвует в регуляции углеводного, белкового и липидного обмена. Выраженное действие марганец оказывает на инсулиновый обмен. Так, у больных сахарным диабетом его вдвое меньше, чем требуется для нормального усвоения сахара.

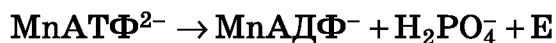
Марганец пролонгирует действие многих витаминов (А и др.). Обмен таких витаминов, как С, Е, группы В нормально протекает только в присутствии марганца. Его наличие в организме — обязательное условие для полноценного усвоения витамина В<sub>1</sub> (тиамина), меди и железа, необходимых для осуществления кроветворной функции. Без тиамина невозможен процесс строительства клеток, в частности нервных. При дефиците этого витамина возникают запоры, полиневриты, склонность к развитию анемии и остеопорозу.

В организме марганец, в основном в виде  $Mn^{2+}$ , образует комплексы с белками, нуклеиновыми кислотами, АТФ, АДФ, отдельными аминокислотами. Этот ион образует координационные связи с О- и N-донорными биолигандами. В результате он входит в активный центр многих ферментов, например аргиназы — фермента, участвующего в цепи реакций превращения токсичного аммиака — продукта превращения аминокислот в нетоксичную мочевины:



В составе аргиназы и холинэстеразы он участвует в свертывании крови, в составе пероксидазы и аминифенолоксидазы регулирует превращение молекулярного кислорода, в составе пируваткарбоксилазы и фосфоглюкодисмутазы влияет на углеводный обмен. Обладая способностью проявлять различные степени окисления, марганец (в составе ферментов) участвует в окислительно-восстановительных процессах, например в процессе окисления фенола до бензальдегида и бензойной кислоты, процессе окисления щавелевой кислоты, окислительном фосфорилировании, синтезе жирных кислот и холестерина из уксусной кислоты и др. Доказана роль марганца в синтезе мукополисахаридов хрящевой ткани. При участии марганца происходит синтез аскорбиновой кислоты. Он входит в состав металлоферментов, катализирующих гидролиз.

Ионы  $Mn^{2+}$  активируют процесс гидролиза аденозинтрифосфата (АТФ) до аденозиндифосфата (АДФ), обеспечивающий энергетику организма:



Ионы  $Mn^{2+}$  вместе с ионами  $Mg^{2+}$  активируют нуклеазы — катализаторы гидролиза нуклеиновых кислот ДНК и РНК, а также тиаминазу, аргиназу, енолазу и др. Марганец оказывает влияние на синтез гликогена, активирует инсулин и подавляет адреналин в процессе углеводного обмена, ускоряет реакции цикла трикарбоновых кислот.

Марганец может входить и в состав неорганических соединений организма, таких как малорастворимый пирофосфат марганца магния  $MnMgP_2O_7$ . Кристаллы этой соли локализуются на внутренней поверхности мембран везикул. Марганец играет важную роль в воспроизводстве животных. Его влияние на обмен веществ усиливается медью и цинком. При этом повышается продуктивность животных, их устойчивость к болезням.

### Активация марганцем креатин- и пируваткиназы

Функцию марганца в качестве активатора ферментов можно рассмотреть на примере работы двух металлоферментов: креатин- и пируваткиназы, относящихся к классу трансфераз. Ферментативные реакции, активируемые марганцем, делятся на два типа.

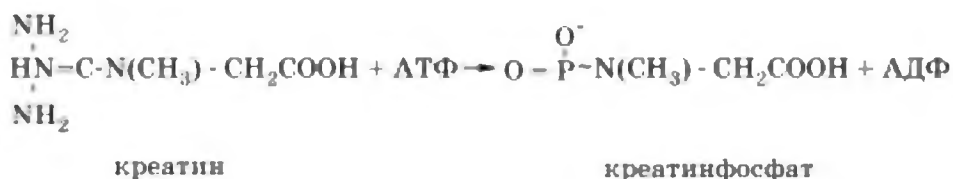
1. Процесс протекает через образование комплекса, в котором субстрат (S) играет роль мостика между ферментом (E) и ионом металла (M), т. е. E-S-M. Такие процессы характерны для креатинкиназы.

2. Процесс протекает через образование комплекса, в котором металл играет роль мостика между ферментом и субстратом, т. е. образуется E-M-S. Такие процессы наблюдаются у пируваткиназы.

Характерной особенностью киназ, как и ферментов вообще, является то, что их белковая часть испытывает определенные конформационные изменения при взаимодействии с субстратами. Фермент как бы приспосабливается к структуре той молекулы, на которую он действует.

### Механизм действия креатинкиназы

Фермент, катализирующий образование креатинфосфата, называется *креатинкиназой*. В составе данного фермента имеются два активных центра, содержащих аминокислотные остатки цистеина. Субстратом в данном случае является молекула аденозинтрифосфата (АТФ). Реакция



Пируваткиназа также катализирует реакцию гидролиза АТФ до АДФ с переносом фосфатной группы на акцептор — анион пировиноградной кислоты (пируват). Пируват участвует в реакции в енольной форме. Ион марганца, как отмечалось, образует мостик между пируваткиназой и концевым атомом кислорода фосфатной группы АТФ. В общем виде реакции имеет вид:



Для протекания этой ферментативной реакции необходимо кроме марганца присутствие ионов одновалентного металла, калия или натрия. Этот процесс — этап биосинтеза углеводов.

Атомные радиусы ионов  $Mn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  близки, следовательно марганец может замещать магний в его соединении с АТФ, железо в порфириновом комплексе эритроцита, а также цинк в цинксодержащих ферментах. Поэтому избыток марганца токсичен для организма. При отравлении соединениями марганца происходит пораже-

ние нервной системы, развивается так называемый марганцевый паркинсонизм.

Дефицит марганца также приводит к серьезным последствиям. Он сопровождается нарушением костеобразования (прочности скорлупы), атаксией (расстройством координации) и параличами, нарушением эстрального цикла у самок (до потери к оплодотворению). У самцов наблюдается дегенерация семенников. У птиц происходит перозис — деформация костей, повышается смертность к концу инкубации.

Перманганат калия  $\text{KMnO}_4$  для живых организмов является ядом, так как окисляет органические вещества. При этом  $\text{KMnO}_4$  восстанавливается до  $\text{MnO}_2$ , образующего с белками комплекс бурого цвета. На этом основано антисептическое, кровеостанавливающее и прижигающее действие перманганата калия.

Хлорид и сульфат марганца (II) используются при лечении малокровия. Их рекомендуется принимать совместно с производными цинка. Избыточный прием соединений фосфора, железа, кальция, меди снижает усвоение марганца.



### ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ VIIIВ

#### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

В восьмой группе Периодической системы условно находятся инертные газы (сегодня вынесены в нулевую группу) и главное — микроэлементы — металлы трех триад: железа, рутения и осмия. Последние две объединяются понятием платиновые металлы. Инертные газы, хотя и обладают биологическим действием (гелий влияет на головной мозг, что очень опасно; радиоактивный радон накапливается в нижних этажах зданий и может привести к заболеваниям, но известны оздоравливающие радоновые ванны), в нашем курсе не рассматриваются, так как не находятся в организме. Среди платинатов внимание будет обращено на рутений, осмий и платину, встречающихся в организме (первый и последний) и применяемых в медицине. Элементы восьмой группы биоактивны в малых дозах, в больших токсичны — это правило в биологии.

Подгруппа VIIIВ объединяет три триады *d*-элементов, расположенных в больших периодах Периодической системы: триада желез — железо (Fe), кобальт (Co) и никель (Ni), триада рутения — рутений (Ru), родий (Rh), палладий (Pd); триада осмия — осмий (Os), иридий (Ir) и платина (Pt).

Элементы внутри триады по свойствам близки между собой (табл. 30).

В подгруппе сверху вниз растет устойчивость соединений, где элементы находятся в более высоких степенях окисления. Причем в степени окисления +2 Fe, Co и Ni образуют соли со всеми анионами, а число соединений в степени +3 резко уменьшается в этом ряду. Триада железа — активные элементы, а платиновые металлы представляют собой химически инертные вещества, не взаимодействующие, например, с кислотами-неокислителями. Наиболее реакционноспособным здесь является палладий.

Гидроксиды образуют только элементы семейства железа. Комплексные соединения характерны для всех трех семейств, причем химия платиновых металлов — это прежде всего химия комплексных соединений, число которых очень велико, а состав крайне разнообразен.

**Таблица 30**

Некоторые свойства элементов подгруппы VIII

Характеристика Валентные электроны	Fe 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	Co 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	Ni 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	Ru 4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup>	Rh 4d <sup>8</sup> 5s <sup>1</sup>	Pd 4d <sup>10</sup> 5s <sup>0</sup>	Os 5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	Ir 5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	Pt 5d <sup>8</sup> 6s <sup>1</sup>
Степени окисления в соединениях	+2, +3, +6	+2, +3	+1, +2, +3, +4	+2, +3, +4, +5, +6, +7, +8	+1, +2, +3, +4, +6	+2, +3, +4	+2, +3, +4, +5, +6, +8	+1, +2, +3, +4, +5, +6	+1, +2, +8, +4, +5, +6
Относительная атомная масса	55,85	58,94	58,71	101,1	102,91	106,4	190,2	192,2	195,09
Радиус атома, нм	0,126	0,1257	0,1245	0,1339	0,1345	0,1375	0,1352	0,1357	0,1388
Энергии ионизации, кДж/моль	761,6	759	736,7	710,7	720	804,3	820	880	860
Относительная электроотрицательность	1,83	1,88	1,91	1.04	2,28	2,20	2,20	2,20	2,28
Стандартный ОВП E° э <sup>2</sup> +э <sup>3</sup> , В	-0,44	-0,277	-0,250	0,45	0,60	0,99	0,85	1,15*	1,19
Плотность, г/см <sup>3</sup>	7,87	8,84	8,90	12,30	12,44	12,03	22,7	22,65	21,45
Температура плавления, °С	1535	1493	1452	2250	1960	1554	3030	2450	1772
Температура кипения, °С	2870	2960	2900	4200	3700	2940	5000	4400	3800

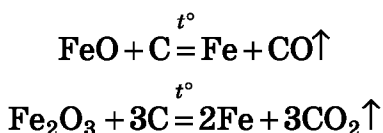
**Примечание.\*** —  $E^0 \varepsilon^2 + \varepsilon$

## Глава 67

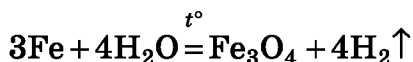
### ЖЕЛЕЗО

#### 67.1. ХИМИЯ ЖЕЛЕЗА

Железо занимает четвертое место по распространенности в земной коре (4,7% масс.). Ценными минералами являются:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  — магнетит (магнитный железняк),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — гематит (красный железняк),  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  — бурый железняк,  $\text{FeCO}_3$  — сидерит (шпатовый железняк),  $\text{FeS}_2$  — пирит. Железо получают восстановлением углем его оксидов, полученных обжигом железосодержащих минералов:



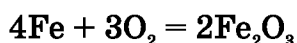
Это серебристо-серый пластичный металл, взаимодействующий с водой при температуре около  $600^\circ\text{C}$ :



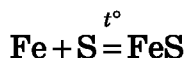
Железо окисляется (корродирует) на воздухе, наиболее активно в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$ :



Оно окисляется в кислороде, образуя оксид железа (III) (та же степень окисления образуется в реакциях с галогенами):

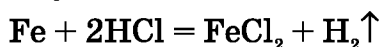


С расплавленной серой оно образует сульфид железа (II):



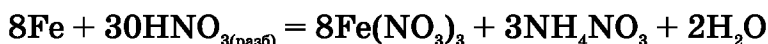
При высоких температурах железо взаимодействует с азотом и фосфором, образуя соответственно нитриды и фосфиды.

Располагаясь в ряду напряжений левее водорода, оно на холоде взаимодействует с кислотами-восстановителями:

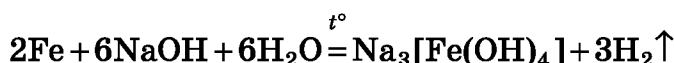


В концентрированных серной и азотной кислотах железо пассивирует за счет образования нерастворимых пле-

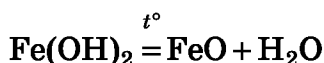
нок. С разбавленной азотной кислотой оно реагирует в соответствии с реакцией:



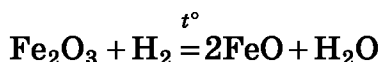
При нагревании железо взаимодействует с концентрированными растворами щелочей, например:



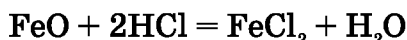
Оксид железа (II)  $\text{FeO}$  получают прокаливанием карбоната, нитрата или гидроксида железа, например:



Его можно получить восстановлением  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  водородом или оксидом углерода (II), например:

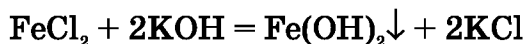


Это твердое тугоплавкое вещество черного цвета, которое проявляет основные свойства, не реагируя с водой и щелочами, но взаимодействуя с кислотами, например:

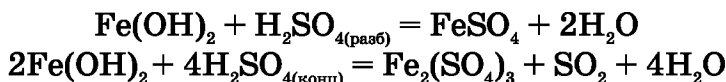


Железо (II) можно окислить кислородом до оксида железа (III), т. е. оно является восстановителем.

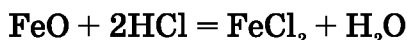
Гидроксид железа (II)  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  получают действием щелочей на водные растворы солей железа (II), например:



$\text{Fe}(\text{OH})_2$  — типичное основание, восстановитель, т. е. оно взаимодействует с кислотами как неокислителями, так и окислителями (окисляясь до железа (III)), например:

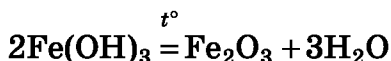


Получение солей железа (II) основано на взаимодействии железа или соединений железа (II) с кислотами, например:

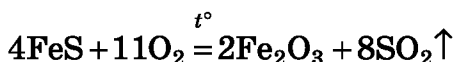


Соли железа (II) как в твердом виде, так и в растворе окисляются на воздухе.

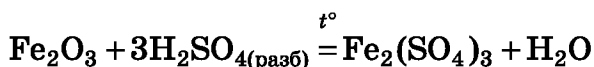
Оксид железа (III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  получают разложением  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  при нагревании:



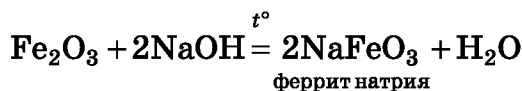
или обжигом сульфида железа:



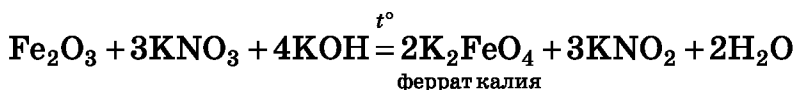
Его можно получить также термическим разложением нитрита или сульфата железа (III). Это твердое вещество красно-бурого цвета, не реагирующее с водой, амфотерный оксид. Как основной он взаимодействует с кислотами, например:



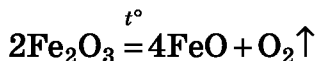
Как кислотный  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при сплавлении с твердыми щелочами и карбонатами щелочных и щелочноземельных металлов образует ферриты, например:



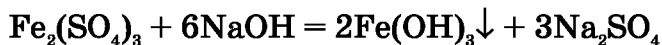
При сплавлении  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  со щелочами в присутствии окислителей образуются сильные окислители — соли железной кислоты  $\text{H}_2\text{FeO}_4$  (не известна в свободном виде) — ферраты, например:



Железо (III), находясь в промежуточной степени окисления, может проявлять и восстановительные, и окислительные свойства. Так, при температуре выше  $1500^\circ\text{C}$  его оксид разлагается с выделением кислорода:

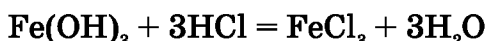


Гидроксид железа (III)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  образуется при действии щелочей на соли железа (III), например:

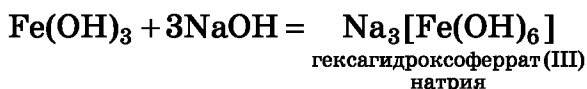


Гидроксид железа (III) выделяется также при взаимодействии солей железа (III) со щелочами или карбонатами

щелочных металлов при нагревании, а также при гидролизе сульфидов, карбонатов и сульфитов железа (III). Это амфотерное вещество красно-бурого цвета. Как основание оно взаимодействует с кислотами, например:

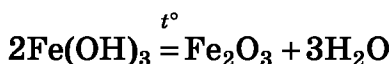


Как кислота реагирует с горячими концентрированными растворами щелочей, например:

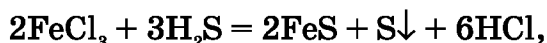


а при сплавлении со щелочами или карбонатами щелочных и щелочноземельных металлов, аналогично его оксиду, дает соли метажелезистой кислоты — ферриты.

При нагревании он разлагается:

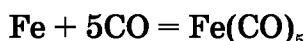


Растворимые соли железа (III) в воде подвергаются гидролизу. В водных растворах восстановители переводят  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{Fe}^{2+}$ , например:



т. е. железо (III) проявляет окислительные свойства в большей степени, чем восстановительные.

Железо является комплексообразователем. Например, с молекулами CO оно образует карбонил:



Железо образует комплексы с координационными числами 4 и 6. Лигандами в них являются анионы:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  и другие, например  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Соли железа (III) с роданидами металлов образуют кроваво-красные комплексы, например:

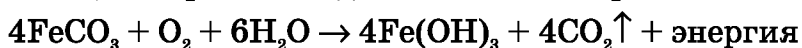


Сульфат железа (II), или железный купорос  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , применяется в сельском хозяйстве как ядохимикат. Хлорид и сульфат железа (II) — лекарственные препараты, которые применяются при железодефицитной анемии (малокровии).

## 67.2. ЖЕЛЕЗО В БИОЛОГИИ

Железо — биогенный элемент. Оно содержится в тканях животных и растений, где его в среднем 0,02% масс. Основная форма присутствия  $\text{Fe}^{3+}$  при нейтральном pH —  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , которого в организме животного находится 4–5 г, из них в плазме крови 20 мкМ (дневное потребление 10–20 г), а  $\text{Fe}^{2+}$  соответственно 4–5 г и 20 мкМ (10–20 г). Железо является основной частью веществ, необходимых для фотосинтеза (цитохромов, ферредоксина), ряда ферментов. При его недостатке замедляется образование хлорофилла. Возможно появление хлороза (желтой окраски), а у молодых листьев — потеря окраски. При длительном недостатке железа у травянистых растений отмирает ткань по краям листовой пластинки, у деревьев — побеги, снижается общая продуктивность и устойчивость к болезням. Полынь и некоторые другие растения являются индикаторами повышенного содержания железа в почве: листья полыни горькой становятся ярко-желтыми, а цветки некоторых растений, например гортензии, приобретают несвойственную им голубую окраску.

В природе существуют железобактерии. В процессе хемосинтеза они окисляют двухвалентное железо в трехвалентное, которое откладывается на поверхности клетки:



В организме животного содержание железа 0,05–0,5 г/кг веса. У взрослого человека — 0,3–0,6 г/кг (0,3–0,6% масс.), из которых около 3,5 мг находится в плазме крови. Основные носители железа — органические соединения, в том числе белки. Например, 55–70% железа входит в состав гемоглобина эритроцитов (живут около 2 мес., затем разрушаются и заменяются новыми). От 4 до 24% железа (у разных организмов) участвует в формировании красящего вещества мышц (миоглобина), примерно 21% откладывается в печени и селезенке. Значительное количество железа содержат ферритин (27%) и трансферрин (0,1%). Суточная потребность человека в железе приведена в таблице 31. Отметим, что у женщин детородного возраста потребность в нем выше ввиду регулярной кровопотери во время менструаций. Беременным женщинам во второй половине срока требуется около 33 мг железа в сутки.

Таблица 31

## Суточная норма железа\*

Пол	Возраст	Железо, мг/сут
Младенцы	До 6 мес.	0,27
Младенцы	7–12 мес.	11
Дети	1–3 года	7
Дети	4–8 лет	10
Юноши	9–13 лет	8
Юноши	14–18 лет	11
Мужчины	19 лет и старше	8
Девушки	9–13 лет	8
Девушки	14–18 лет	15
Женщины	19–50 лет	18
Женщины	50 лет и старше	8

Примечание. \* — по данным ученых США.

В организм животных и человека железо поступает с пищей, а в растения — из почвы. Наиболее богаты железом печень, мясо, яичный желток, в меньшей степени яйца целиком, бобовые, семена тыквы и кунжута, крупы, а также некоторые виды зелени — тимьян, петрушка, полевой салат. Железо в питании подразделяют на гемовое (из мяса и других животных источников) и негемовое (из растительной пищи). В гемсодержащих белках железо находится в составе гема. В негемовых железосодержащих белках железо непосредственно связывается с белком. К таким белкам относят трансферрин, ферритин, окислительные ферменты рибонуклеотидредуктаза и ксантиноксидаза, железофлавопротеины NADH-дегидрогеназа и сукцинатдегидрогеназа. Гемовое железо усваивается наиболее эффективно (от 15 до 35%). Усвоение негемового железа (в животной пище его порядка 60%) улучшают аскорбиновая кислота и мясной белок, а препятствуют яйца, кальций, фитиновая кислота, оксалаты, танины и кофеин.

Поступление железа из желудочно-кишечного тракта в кровь контролируется слизистой кишечника (рис. 4), а точнее белком апоферритином, обеспечивающим транс-



порт железа через мембраны (в небольших количествах). Из тонкого кишечника оно поступает в печень, где часть задерживается в составе ферритина, а остальное — в костный мозг (синтез гема). В плазме крови имеются также железосодержащие белки: трансферрин и комплекс гаптоглобина с гемом.

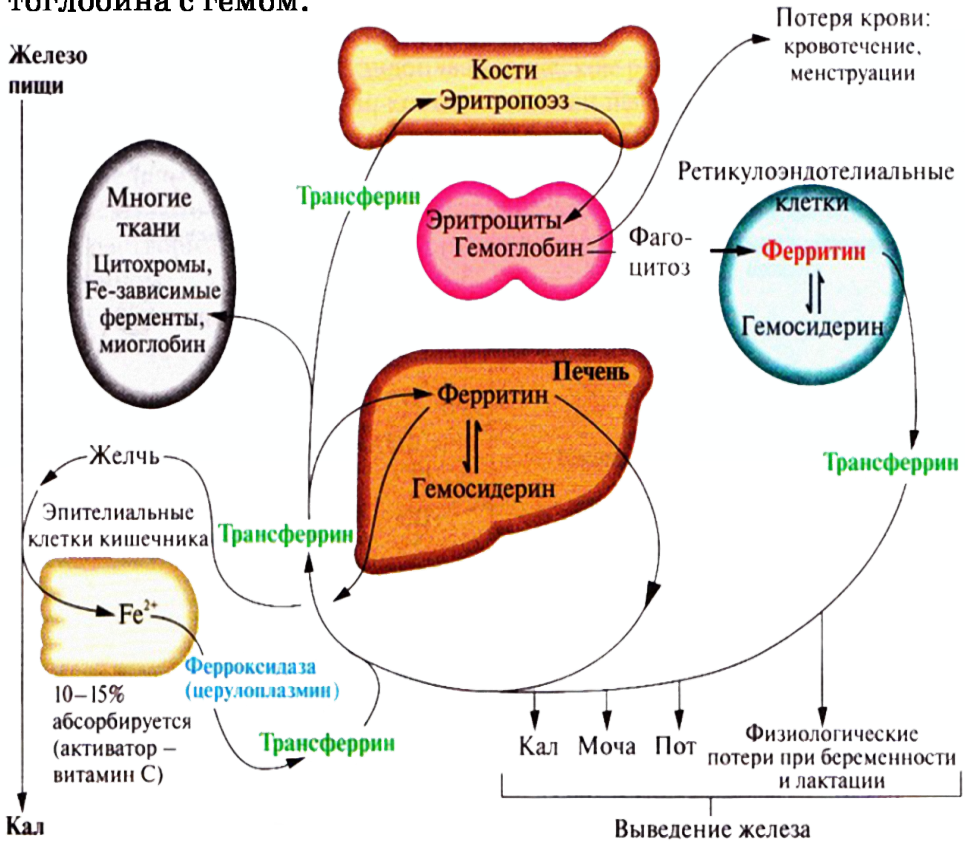
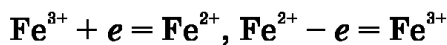


Рис. 4

#### Метаболизм железа в организме

Железо является важным микроэлементом, в первую очередь катализирующим процессы обмена кислородом (дыхание). Железо (II) часто входит в ферменты в виде комплекса — гема. В частности, этот комплекс присутствует в гемоглобине (окрашивает кровь в красный цвет), обеспечивающем транспорт кислорода с кровью ко всем органам человека и животных, и миоглобине мышц. В цитохромах железо меняет валентность с 2 на 3, обеспечивая перенос электронов в процессе тканевого дыхания. Переходы



создают возможность перебрасывать электроны от одного цитохрома к другому.

Комплексы железа (отличные от гема) встречаются, например, в ферменте метанмоноксигеназе, окисляющем метан в метанол, в важном ферменте рибонуклеотид-редуктазе, который участвует в синтезе ДНК, в гемосидерине и ферритине — депо железа в организме. С физиологической точки зрения важным является белок каталаза. Он удаляет пероксид водорода, который в силу высокой окислительной активности способен взаимодействовать с биомолекулами с образованием радикалов, разрушающих (в высоких концентрациях) составные элементы клетки. Ионы трехвалентного железа в организме переносятся с помощью сложного белка трансферрина (обнаружен в плазме крови, молоке, яичном белке). Неорганические соединения железа встречаются в некоторых бактериях, где используются для связывания азота воздуха.

### Гемоглобин

*Гемоглобин* — железосодержащий белок животных, способный обратимо связываться с кислородом, обеспечивая его перенос в ткани. У позвоночных животных он содержится в эритроцитах, у большинства беспозвоночных растворен в плазме крови (эритрокруорин) и может присутствовать в других тканях. Молекулярная масса гемоглобина человека — около 66,8 кДа.

Гемоглобин является сложным белком класса хромопротеинов, где простетической группой, содержащей железо, является гем. Гемоглобин человека является тетрамером, т. е. состоит из четырех субъединиц. У взрослого человека они представлены полипептидными цепями  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\beta_1$  и  $\beta_2$ . Гем представляет собой комплекс протопорфирина IX с атомом железа (II) (рис. 5). Эта простетическая группа нековалентно связана с гидрофобной впадиной молекул гемоглобина и миоглобина. В геме железо имеет координационное число 6 (четыре связи с порфириновыми кольцами, 1 — с аминокислотой гистидином полипептидной цепи и 1 — с кислородом или монооксидом углерода). В гемоглобине человека четыре участка связывания кислорода (по одному гему на каждую субъединицу), т. е. одновременно может связываться четыре его молекулы.

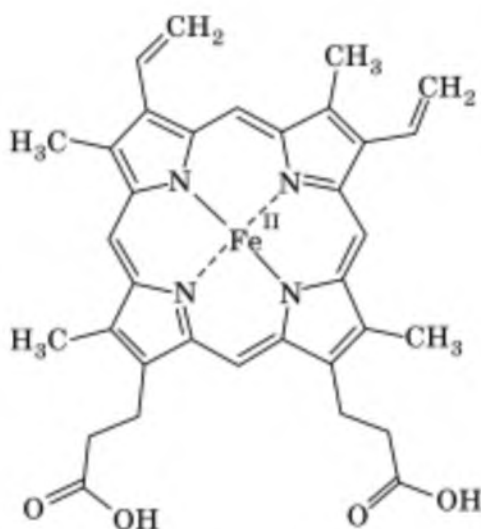


Рис. 5  
Структура гема

Гемоглобин в капиллярах легких при высоком парциальном давлении кислорода соединяется с ним, образуя оксигемоглобин. При этом кислород соединяется с гемом, присоединяясь к железу с образованием 6-й координационной связи. К этой же связи может присоединяться моноксид углерода, конкурируя с кислородом и образуя более прочный карбоксигемоглобин. Для связывания кислорода с гемоглобином характерна кооперативность: после присоединения первой молекулы кислорода связывание последующих облегчается.

Нормальным содержанием гемоглобина в крови человека считается: у мужчин 130–160 г/л, у женщин 120–150 г/л. У детей этот уровень зависит от возраста и подвержен значительным колебаниям. Так, через 1–3 дня после рождения уровень гемоглобина максимальный и составляет 145–225 г/л, а к 3–6 месяцам снижается до минимального уровня 95–135 г/л, затем с 1 года до 18 лет отмечается постепенное его увеличение.

Во время беременности в организме женщины происходит задержка и накопление жидкости, что является причиной гемодилюции — физиологического разведения крови. В результате уровень гемоглобина несколько понижается (в норме при беременности — 110–155 г/л). Кроме этого, в связи с внутриутробным ростом ребенка,

происходит быстрое расходование запасов железа и фолиевой кислоты. Если до беременности у женщины был дефицит этих веществ, то проблемы, связанные со снижением гемоглобина, могут возникнуть уже на ранних ее сроках.

Главная функция гемоглобина состоит в переносе кислорода. Током крови эритроциты, содержащие молекулы гемоглобина со связанным кислородом, доставляются к органам и тканям, где кислорода мало. Здесь необходимый для протекания окислительных процессов кислород освобождается от связи с гемоглобином. Кроме того, гемоглобин способен связывать в тканях небольшое количество диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ) и освобождать его в легких.

### 67.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ

#### 67.3.1. Недостаток железа в организме (хлороз, анемия)

При сбалансированной диете железа, поступающего с пищей, как правило, вполне достаточно. В организме легко восстанавливается равновесие между поступлением и выведением железа, и временный дефицит его легко восполняется за счет имеющихся запасов. Тем не менее, дефицит железа (анемия или малокровие) — самое распространенное на Земле нарушение, связанное с недостатком мясных продуктов, которому подвержены около 2 млрд человек во всем мире, а также большинство животных, в частности домашних (поросята недополучают железо с молоком свиноматок).

Недостаток железа проявляется как болезнь: хлороз у растений и анемия у животных. При недостатке в организме железа костный мозг производит меньше эритроцитов, а клетки крови сокращаются в размерах. В результате может развиваться болезнь — железodefицитная анемия (малокровие), связанная с нехваткой железа для синтеза гемоглобина. Как следствие, доставка кислорода к периферическим органам снижается, понижается уровень клеточного дыхания, замедляется обмен веществ. Этого можно избежать, вводя в организм соли железа, в частности сульфат и хлорид железа (II), а также его комплексы с органическими лигандами. В некоторых случаях (анемия, при донорстве крови) необходимо применять железосо-

держащие препараты и пищевые добавки (гематоген, ферроплекс). Потребность в железе значительно возрастает при анемии, вызванной паразитарными инвазиями, такими как малярия и анкилостомоз, которые очень широко распространены в тропических странах.

Вегетарианцам советуют принимать примерно в 1,8 раза больше железа, чем остальным. В западных странах продукты, ориентированные на вегетарианцев, часто обогащают железом, хотя усваиваемость солей железа проблематична и польза от приема таких добавок здоровыми людьми не доказана. Известно, что организм вегетарианцев приспособливается к диете и более эффективно удерживает имеющиеся запасы железа. В этой связи стоит обратить внимание на новорожденных. В то время, как некоторые исследователи считают, что кормление грудью приводит к дефициту железа, есть множество исследований, показывающих, что это не так, и дети, которых кормят грудью, усваивают железо намного лучше.

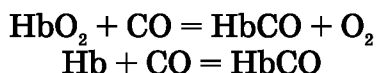
### 67.3.2. Избыток железа в организме (гемохроматоз)

Избыточное железо может попадать в организм городского жителя вместе с ржавой водой из-под крана или при приготовлении пищи в железной посуде. По некоторым данным, за время приготовления в чугунной кастрюле содержание железа в пище возрастает в 20 раз. В частности, испытывающим недостаток в железе даже предлагают класть в посуду, где готовится еда, специальные фигурки из чугуна. Вместе с тем содержание железа в воде больше 1–2 мг/л значительно ухудшает ее органолептические свойства, придавая ей неприятный вяжущий вкус, и делает малопригодной для использования. Железо вызывает у человека аллергические реакции и может стать причиной болезни крови и печени — гемохроматоза. ПДК железа в воде — 0,3 мг/л.

Избыточное накопление железа в организме оказывает токсическое действие. Оно стимулирует выработку свободных радикалов, угнетает антиоксидантную систему организма и, как полагают, способствует развитию атеросклероза. Поэтому употреблять препараты железа здоровым людям не рекомендуется.

### 67.3.3. Блокирование гемоглобина, попадание его в кровь

С одной стороны, гемоглобин крови блокируется угарным газом CO, причем он связывается с ним сильнее в 250 раз, чем кислород, образуя карбоксигемоглобин HbCO:



С другой стороны, некоторые процессы приводят к окислению иона железа в гемоглобине до степени окисления +3. В результате образуется форма гемоглобина, известная как метгемоглобин HbOH. В обоих случаях прекращается транспорт кислорода. В норме у человека образуется 1,2% карбоксигемоглобина. Повышение его уровня характерно для гемолитических процессов, в связи с этим уровень карбоксигемоглобина является показателем гемолиза. Монооксид углерода может быть частично вытеснен из гема при повышении парциального давления кислорода в легких (кислородная подушка).

Гемоглобин высоко токсичен в случае попадания значительного количества в плазму крови (внутрисосудистый гемолиз, геморрагический шок, гемолитические анемии, переливание несовместимой крови и др.). Токсичность гемоглобина в плазме крови проявляется тканевой гипоксией — ухудшением кислородного снабжения тканей, перегрузкой организма продуктами разрушения гемоглобина — железом, билирубином, порфиринами с развитием желтухи или острой порфирии, закупоркой почечных канальцев с развитием некроза и острой почечной недостаточности.

В организме существуют системы для связывания и обезвреживания гемоглобина. В частности, одним из компонентов системы обезвреживания гемоглобина является особый плазменный белок гаптоглобин, специфически связывающий свободный глобин и глобин в составе гемоглобина. Комплекс гаптоглобина и глобина (или гемоглобина) захватывается селезенкой и макрофагами тканевой ретикулоэндотелиальной системы и обезвреживается. Другой частью гемоглобинообезвреживающей системы является белок гемопексин, специфически связывающий свободный гем и гем в составе гемоглобина. Комплекс гема (или гемоглобина) и гемопексина захватывается печенью, гем отщепляется и используется для синтеза билирубина и других

желчных пигментов или выпускается в рециркуляцию в комплексе с трансферринами для повторного использования костным мозгом в процессе эритропоэза.

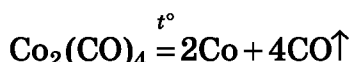
Из лекарственных препаратов железа известны используемые для лечения железистой анемии глюконат железа, гемостимулин и другие, для лечения красной и лекарственной волчанки — сидопирин (комплекс железа с пиридоксином и его производными — компонентами витамина В<sub>6</sub>). Считают, что причиной возникновения так называемого «системного» заболевания — волчанки, является «уход» меди из координационного узла полисахаридов соединительных тканей из-за ее принудительной координации лигандами некоторых лекарственных препаратов (например, противогипертонического средства апрессина или противотуберкулезного препарата тубазида). Сидопирин, содержащий Fe<sup>3+</sup> в комплексе с биолигандом пиридоксином, подавляет высвобождение меди из нативного комплекса, защищая соединительные ткани от разрушения. Известно также, что нитропруссид натрия Na<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO] служит средством понижения артериального давления, так как этот препарат расслабляет мускулатуру сосудов.

## Глава 68

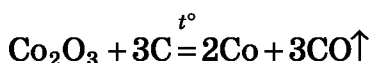
### КОБАЛЬТ

#### 68.1. ХИМИЯ КОБАЛЬТА

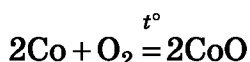
Кобальт в природе распространен мало (около 0,004% масс.). Наиболее известные минералы:  $\text{CoAs}_2$  — арсенид и  $\text{CoAsS}$  — сульфоарсенид (кобальтовый блеск). Одним из способов получения металла является карбонильный. Кобальт склонен к образованию карбонильного комплекса  $\text{Co}_2(\text{CO})_4$ , который при высокой температуре разлагается с выделением металла:



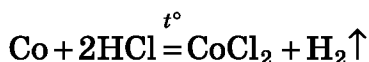
Кобальт можно получить также из его оксида  $\text{Co}_2\text{O}_3$  восстановлением углеродом:



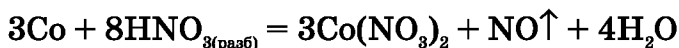
Это блестящий тугоплавкий металл, при комнатной температуре устойчивый по отношению к воде, кислороду воздуха и галогенам. При нагревании его активность возрастает, например:



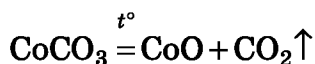
При высоких температурах кобальт взаимодействует с азотом, фосфором, серой, галогенами, образуя нитриды, фосфиды и т. п. Как типичный металл он реагирует с кислотами-восстановителями, например:



Кобальт пассивирует в холодных концентрированных серной и азотной кислотах, но при взаимодействии с разбавленной азотной кислотой образуется нитрат кобальта (II):

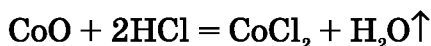


Оксид кобальта (II) получают термическим разложением его солей, например карбоната  $\text{CoCO}_3$ :

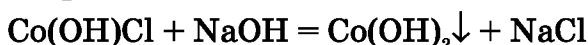




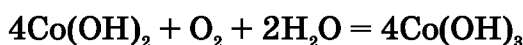
Это твердое вещество сине-зеленого цвета, восстановитель, основной оксид. Например, он взаимодействует с кислотами:



Гидроксид кобальта (II)  $\text{Co}(\text{OH})_2$  образуется при действии щелочей на соли кобальта (II). Вначале выпадает осадок основной соли, а при дальнейшем приливании щелочи образуется гидроксид:



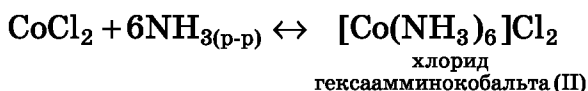
Гидроксид кобальта (II) как восстановитель окисляется кислородом воздуха в присутствии воды до гидроксида кобальта (III):



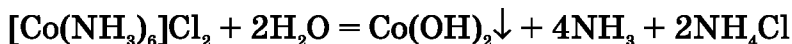
Аналогичный продукт образуется в присутствии сильных окислителей. В присутствии солей в растворе  $\text{Co}(\text{OH})_2$  взаимодействует с аммиаком с образованием комплексов, например:



Большинство солей кобальта растворимы в воде. Их растворы окрашены благодаря образованию аквакомплексов  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  в розовый цвет. Из комплексных солей кобальта (II) наиболее изучены аммиакаты. Их можно получить в соответствии со следующей реакцией:



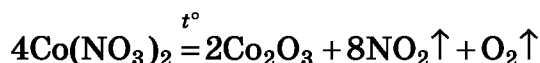
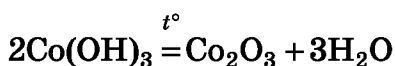
При растворении в воде эти комплексы разлагаются:



Все соединения кобальта (II) являются восстановителями. Это видно из следующей реакции:



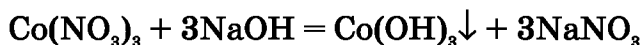
Оксид кобальта (III)  $\text{Co}_2\text{O}_3$  можно получить термическим разложением  $\text{Co}(\text{OH})_3$  или реакцией солей кобальта (II) с анионами-окислителями, например:



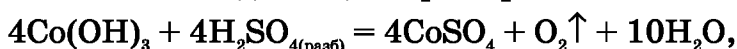
При взаимодействии с кислотами-восстановителями  $\text{Co}_2\text{O}_3$  проявляет окислительные свойства, например:



Гидроксид кобальта (III)  $\text{Co}(\text{OH})_3$  можно получить действием на растворы солей кобальта (III) щелочью:

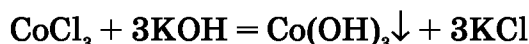


Кобальт (III) является достаточно сильным окислителем. В частности, реакция  $\text{Co}(\text{OH})_3$  с кислородсодержащими кислотами — не окислителями сопровождается восстановлением его до  $\text{Co}^{2+}$ , например:



а из соляной кислоты гидроксид кобальта (III) вытесняет хлор (см. выше реакцию оксида).

Водорастворимые соли кобальта (III) взаимодействуют с растворами щелочей с образованием осадка, например:



Соединения кобальта (III) очень неустойчивы, поскольку являются довольно сильными окислителями. Для кобальта (III) характерно образование анионных, катионных, а также нейтральных комплексов с различными лигандами, например:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$  и др.

При недостатке кобальта в почве его вносят в виде удобрений. Он применяется в виде солей кобальта (II) для предпосевной обработки семян. В медицине при лучевой терапии опухолей и для стерилизации медикаментов используется искусственный радиоактивный изотоп  $^{60}\text{Co}$  с периодом полураспада 5,27 года. Он служит также для уничтожения насекомых в зерне и овощах и консервирования пищевых продуктов. Другие радиоактивные изотопы:  $^{56}\text{Co}$  ( $T_{1/2} = 77$  сут),  $^{57}\text{Co}$  (270 сут) и  $^{58}\text{Co}$  (72 сут) как менее опасные используют в качестве индикаторов при исследовании распределения кобальта в организме животных, например при изучении проницаемости плаценты.

Существуют препараты на основе кобальта. Широко используемая лекарственная форма — кобальтсодержащий витамин  $\text{B}_{12}$ . В нашей стране разработано производство этого витамина путем микробиологического синтеза.

## 68.2. КОБАЛЬТ В БИОЛОГИИ

Наибольшее содержание кобальта среди растений обнаружено в водорослях примерно 0,00025% масс. Богаты кобальтом чеснок, картофель, овощи, бобовые и зерновые культуры. Накапливают кобальт и многие лекарственные растения — сушеница топяная, черемуха, шиповник. Лучшим источником кобальта для коррекции его дисбаланса в организме являются все виды шиповника.

Кобальт влияет на накопление в растениях азотистых веществ и углеводов и интенсифицирует их отток из вегетативных органов в генеративные, усиливает интенсивность дыхания и фотосинтеза, способствуя образованию хлорофилла и уменьшая его распад в темное время суток. Кобальт повышает общее содержание воды в растениях и является необходимым для размножения клубеньковых бактерий и фиксации ими азота. В растениях этот элемент встречается в ионной форме и в составе витамина  $B_{12}$ . Растения, как и животные, сами его не синтезируют. Витамин вырабатывается бактериодами клубеньков бобовых растений и участвует в синтезе метионина. В природных условиях ослабления роста растений из-за кобальтовой недостаточности практически не наблюдается. Дефицит кобальта в растениях рассматривается главным образом в связи с необходимостью этого элемента для пастбищных животных. Недостаток кобальта в кормах наблюдается при его содержании в почвах менее 2,5 мг/кг. Критические уровни содержания кобальта, необходимого для питания пастбищных животных, оцениваются примерно в 0,08–0,10 мг/кг сухой массы.

В организме животных кобальт при нейтральном pH находится в виде  $Co^{2+}$ . Его содержание — 0,1–10 мг/кг, концентрация в плазме — 0,05 мкМ. У человека массой 70 кг содержится 12–14 мг кобальта. Суточная потребность — 0,007–0,015 мг. У жвачных животных эта величина выше, например у овец — 1 мг, дойных коров — до 20 мг. Основные источники поступления кобальта в организм человека: чай, зеленый лук, салат, капуста, петрушка, редис, чеснок, кисломолочные продукты, яйца, печень, почки, масло сливочное, молоко, рыба. Особенно богаты им рыбная мука, отруби пшеничные, свекольная ботва. Всасывание кобальта в желудочно-кишечном трак-

те ограничено и значительная часть выделяется с мочой. В организме он накапливается в печени (витамин  $B_{12}$ ). Меньше его в почках, селезенке, поджелудочной железе, надпочечниках.

Кобальт необходим для проявления активности ряда ферментов (пируваткарбоксилазы, рибофлавинкиназы, аргиназы, щелочной фосфатазы, глюкозоизомеразы и др.). В последнем случае максимальное активирующее действие ионов  $Co^{2+}$  наблюдается в области концентраций  $(2,5-5,0) \cdot 10^{-4}$  моль/л. Дальнейшее увеличение концентраций ионов кобальта приводит к ингибированию. Активирование ионами кобальта имеет синергетический характер, например, связываясь с молекулой глюкозоизомеразы, они увеличивают сродство фермента к глюкозе. Основная роль ионов кобальта в этом случае заключается не столько в активировании фермента, сколько в придании его четвертичной структуре устойчивой к термоинактивации конформации.  $Co^{2+}$  способен выступать в роли активатора РНК-полимеразы, т. е. в процессе копирования кода ДНК (трансляция).

Кобальт в организме влияет на синтез белков, обмен углеводов и жиров, окислительно-восстановительные реакции, задействован в функциях нервной системы и печени. Он — активатор кроветворения (процесс кроветворения у животных и человека может осуществляться только при взаимодействии трех биоэлементов: кобальта, меди и железа) и синтеза эритропоэтинов, активно участвует в образовании гормонов щитовидной железы, способствует выделению воды почками, повышает усвоение железа.

### Витамин $B_{12}$

Биологическая активность кобальта определяется его участием в построении фермента транскарбоксилазы, а также витамина  $B_{12}$  и его коферментных форм. Этот витамин вырабатывают некоторые виды бактерий, которые, например, имеются в желудочно-кишечном тракте. Он содержится в крови человека в концентрации  $2 \cdot 10^{-10}$  М.

В структуре молекулы витамина  $B_{12}$  (кобаламина, см. рис. 6) центральный ион кобальта удерживается за счет четырех связей с атомами азота внутри плоского цикла порфириноподобной корриновой кольцевой системы. Здесь пара пиррольных колец связана между собой

непосредственно, а не через метиновую группу, как остальные.

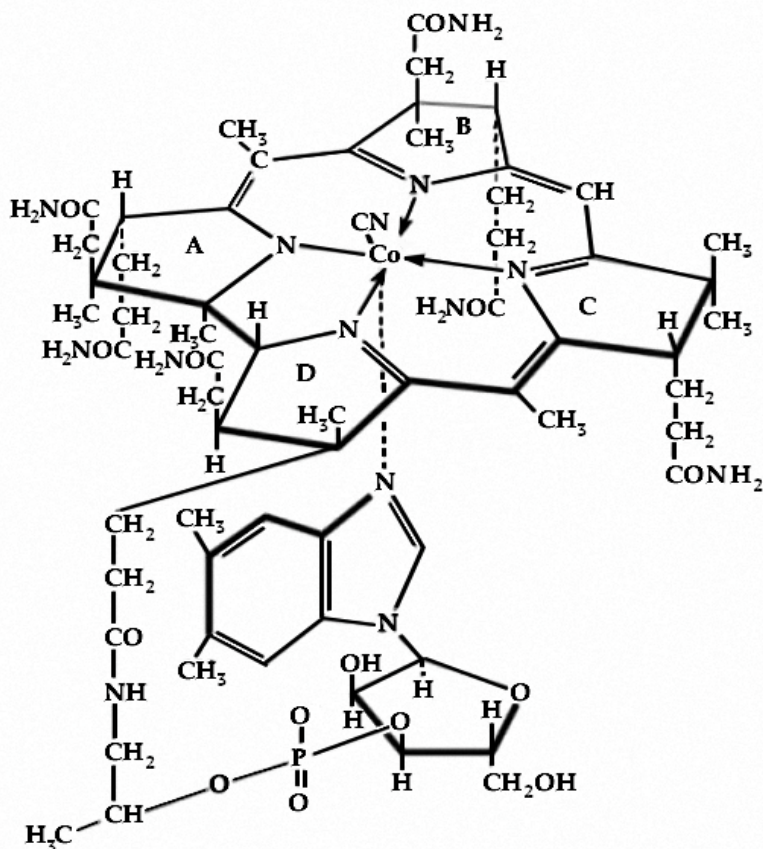


Рис. 6

Строение витамина  $B_{12}$

Витамин  $B_{12}$  (кобаламин) играет важную роль в развитии и формировании эритроцитов (кроветворение), синтезе нуклеиновых кислот, образовании гемсодержащих белков (гемоглобин, цитохром, каталаза). Кроме того, он входит в состав трансферазы, осуществляя перенос метильных групп на важных стадиях обмена веществ, а также каталазы и дипептидазы. Процессы трансметилирования интересны тем, что в одном из образующихся промежуточных продуктов имеется связь между кобальтом и атомом углерода переносимой группы, например метильной. Подобные соединения синтезированы и хорошо известны, но в природе, как правило, не встречаются. Кобаламиновые комплексы представляют практически единственный пример такого рода.

### 68.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ

При недостатке кобальта в рационе животных снижается продуктивность, нарушаются обмен веществ и кроветворение, у жвачных возникают эндемичные заболевания — аacobальтозы (сухотка). Раньше это встречалось часто. Животные теряли аппетит и худели (анемия), наблюдалась задержка роста, их шерсть переставала блестеть, слизистые оболочки становились бледными, резко снижалось содержание гемоглобина. Это следствие угнетения размножения необходимых бактерий в преджелудках, изменения их видового состава, которое лечат солями кобальта, необходимыми микрофлоре кишечника и рубца, усваивающего и использующего кобальт для синтеза витамина  $B_{12}$ .

У человека при недостатке кобальта развивается аacobальтоз, наблюдаются некоторые нарушения функций ЦНС, малокровие, снижение аппетита. Наиболее характерными проявлениями дефицита кобальта и витамина  $B_{12}$  в организме являются анемии (у женщин может нарушаться менструальный цикл), а значительный дефицит  $B_{12}$  приводит к злокачественной анемии (малокровию). Это заболевание связано с нарушением всасывания данного витамина в кровь, поэтому необходимы его инъекции. В частности, установлено, что при введении кобальта в красный костный мозг увеличивается образование молодых красных кровяных клеток — эритроцитов и гемоглобина.

Избыток кобальта для человека также очень вреден. В середине прошлого века соли кобальта использовались некоторыми пивоваренными компаниями для стабилизации пены. Регулярно потреблявшие такое пиво получали серьезные проблемы с сердцем (кобальтовая кардиомиопатия). В отдельных случаях это приводило к смерти. С тех пор его использование в пивоварении прекращено.

ПДК пыли кобальта в воздухе —  $0,5 \text{ мг/м}^3$ , в питьевой воде допустимое содержание солей кобальта —  $0,01 \text{ мг/л}$ . Токсическая доза ( $LD_{50}$  для крыс) —  $50 \text{ мг}$ . Особенно токсичны пары октакарбонила кобальта  $Co_2(CO)_8$ .

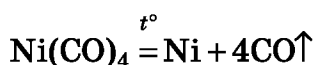
Отметим, что комплексы Co (и Ni) с тиосемикарбазами и основаниями Шиффа проявляют слабые бактерицидные свойства.

## Глава 69

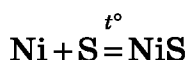
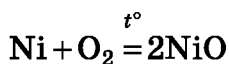
### НИКЕЛЬ

#### 69.1. ХИМИЯ НИКЕЛЯ

Содержание никеля в земной коре составляет 0,02% масс. Он встречается преимущественно в виде соединений с мышьяком или серой. Известны минералы: NiAs — купферникель и NiAsS — мышьяковоникелевый блеск. Чистый никель получают разложением его карбониллов:

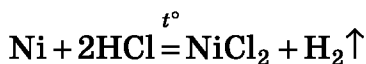


Это серебристо-желтоватый металл, по химической активности уступающий железу и кобальту. Для него наиболее характерна степень окисления +2. При обычной температуре никель устойчив в воздухе, воде, щелочах (и при нагревании), ряде кислот. При нагревании он взаимодействует со многими окислителями, например:

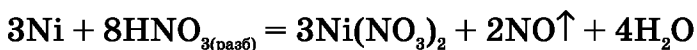


Фтором не окисляется даже при 600°C.

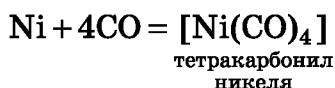
Со многими кислотами никель взаимодействует только при нагревании, например:



Концентрированные серная и азотная кислоты пассивируют никель, но он реагирует с разбавленной азотной кислотой с образованием солей Ni (II):



С оксидом углерода (II) он сравнительно легко образует карбонил:

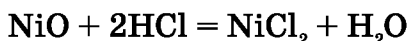


Это соединение ядовито, так как при вдыхании поражает легкие.

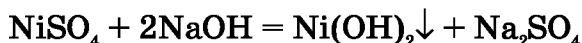
Оксид никеля (II) NiO можно получить прокаливани-ем, например некоторых его солей:



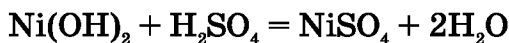
Как основным оксид он взаимодействует с кислотами:



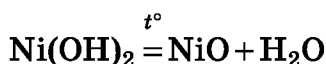
Гидроксид никеля (II) Ni(OH)<sub>2</sub> выпадает при действии щелочей на растворы солей никеля (II), например:



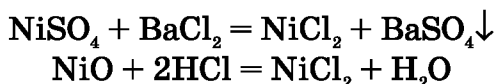
Как основным гидроксид он взаимодействует с кисло-тами:



При нагревании разлагается:



Широко распространены соли никеля (II), имеющие зеленый цвет. Их получают взаимодействием металла и его соединений с кислотами, например:



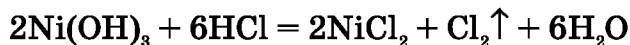
Оксид никеля (III) Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> можно получить аналогично оксиду кобальта (III) (см. выше). Он проявляет окисли-тельные свойства, но неустойчив:



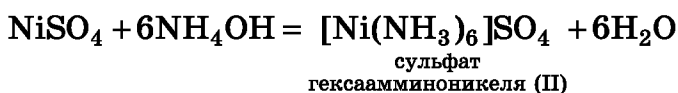
Гидроксид никеля (III) Ni(OH)<sub>3</sub> можно получить окислением гидроксида никеля (II) в щелочной среде, например:



Гидроксид никеля (III) устойчив на воздухе, является окислителем. Он реагирует с кислотами, например:



Никель (II) и (III) образует комплексные соединения например:





Никель — самый перспективный металл для изготовления химической аппаратуры, которая должна выдерживать действие горячих щелочей, фтора, расплавленных солей и т. д. В медицине он применяется для изготовления имплантатов.

## 69.2. НИКЕЛЬ В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ

Никель относится к числу микроэлементов, необходимых для нормального развития живых организмов. Однако о его биологической роли известно немного. В почве никеля содержится около 20 мкг/кг. Он потребляется высшими и низшими растениями, где активизирует фермент уреазу. Никель найден в организме наземных и морских животных и насекомых. Содержание  $Ni^{2+}$  в организме животного при нейтральном pH — 0,1 мг/кг, в плазме — 0,05 мкМ. В теле взрослого человека его содержится около 10 мг. В организме животных никель накапливается в ороговевших тканях, а у птиц — в перьях. Богата никелем поджелудочная железа, откуда, а также из околощитовидной железы он и депонируется. Из органов человека обогащены никелем также печень и гипофиз. Он избирательно концентрируется в *substantia nigra* головного мозга.

Никель оказывает влияние на ферментативные процессы, например на синтез серосодержащих аминокислот, окисление аскорбиновой кислоты. Он ускоряет переход сульфгидрильных групп в дисульфидные. Одновременно с железом никель улучшает образование гемоглобина в крови. По своему влиянию на кроветворение он близок к кобальту. Никель может угнетать действие адреналина и снижать артериальное давление. Он продлевает действие инсулина и тем самым повышает гипогликемическую активность.

Никель и его соединения являются сильными аллергенами (контактный дерматит). Они способствуют канцерогенезу. Поэтому необходим контроль за содержанием никеля в окружающей среде. Повышенное содержание никеля в почвах приводят к эндемическим заболеваниям: у растений появляются уродливые формы, у животных —

заболевания глаз, связанные с накоплением никеля в роговице. Токсическая доза (для крыс) — 50 мг.

Токсическое действие никеля проявляется и при вдыхании никелевой пыли. Отмечаются носовые кровотечения, полнокровие зева и бронхов. Развивается «никелевая экзема» и «никелевая чесотка». Особенно вредны летучие соединения никеля, в частности его тетракарбонил  $\text{Ni(CO)}_4$ . При невысоких концентрациях никеля наблюдаются головные боли, при высоких — тошнота, рвота, одышка, повышение температуры по типу «литейной лихорадки», через 12–18 ч болезненность в правом подреберье, уробилин в моче, нарастание сердечной слабости, синопность кожных покровов и далее гибель.

ПДК соединений никеля в воздухе составляет от 0,0002 до 0,001 мг/м<sup>3</sup> в зависимости от соединения.

# ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ

## ХИМИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Платиновые металлы — это элементы второй (Ru, Rh, Pd) и третьей (Os, Ir, Pt) триад Периодической системы. Все платиновые металлы чрезвычайно химически малоактивны. В частности, некоторые не растворяются не только в кислотах, но и в царской водке. Несколько более активными являются палладий и платина. Для этих металлов в соединениях характерны практически все степени окисления от 0 до +8. Все платиновые металлы относятся к редким элементам. Их содержание в земной коре невелико и оценивается как  $10^{-6}$ – $10^{-7}$ % масс. Они являются рассеянными элементами и собственные минералы для них нехарактерны. Многие платиновые металлы встречаются в самородном состоянии или в виде сплавов друг с другом. Например, осмиридий содержит от 17–80% Os, ферроплатина до 20% Fe. В мексиканском золоте содержится до 43% родия. Самородную платину находят в россыпях в виде крупинок. Иногда она встречается и в виде минералов: куперита PtS и дрегита (Pt, Pd, Ni)S. Палладий попадает в виде отдельных зерен чистого металла, а также образует сплавы с Pt, Au, Ag.

Платиновые металлы обеспечивают надежную работу вычислительных, измерительных, контролирующих приборов и устройств. Они встречаются и в живых организмах, где представлены главным образом рутением, а также изотопами рутения и родия. Тем не менее соединения родия довольно редко встречаются в повседневной жизни и их воздействие на человеческий организм до конца не изучено. Несмотря на это, они являются высоко токсичными и канцерогенными веществами. LD<sub>50</sub> хлорида родия для крыс — 12,6 мг/кг. Соли родия способны окрашивать человеческую кожу.

Палладий применяется как катализатор на многих химических производствах. Он используется для изготовления специальной химической посуды, в производстве медицинских инструментов, деталей кардиостимулято-

ров, лекарств, а также служит для протезирования зубов. Палладий и платина входят в состав сплавов для стоматологии. Координационные соединения Pd с аминокислотами, катехоламинами и некоторыми гетероциклическими азотсодержащими лигандами нашли применение в качестве эффективных иммуномодуляторов, способствующих восстановлению клеток, например, после радиационного поражения.

Иридий используется и в качестве катализатора для получения из кислорода озона, используемого для дезинфекции воды. Вживляемые в сердце электроды для стимуляции делают из сплавов платины с иридием. Особая роль в биологии принадлежит платине, ее производным. В частности, на сегодняшний день в клинической практике широко используются два основных типа металлосодержащих противоопухолевых препаратов:

1) на основе комплексов платины (II) и платины (IV) (цисплатин, карбоплатин и др.);

2) на основе комплексных соединений других металлов (Re, Ru, Os, Co, Cu, Fe, Ni и др.) — металлоинтеркаляторы.

Действие катионов металлов связывают с ингибированием синтеза ДНК за счет взаимодействия с ней. По характеру взаимодействия с ДНК соединения платиновых металлов делятся на две группы. В первую входят платиновые комплексы, содержащие плоский терпиридиновый лиганд с расположенными в центре Pt(II) или Pd(II). Они не образуют координационных связей с ДНК, а интеркалируют между уложенными в стопку парами азотистых оснований без нарушения уотсон-криковского связывания. Ко второй группе относятся комплексы цис- и транс-дихлороамминового типа, которые образуют координационные связи с мономерными составляющими нуклеиновых кислот.

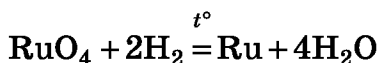
Отметим, что некоторые металлы группы платины, например  $Pt^{2+}$  и  $Rh^{3+}$  при определенных условиях оказывают активирующее действие на иммобилизованную холинэстеразу.

# Глава 71

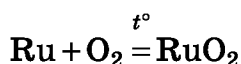
## РУТЕНИЙ

### 71.1. ХИМИЯ РУТЕНИЯ

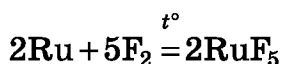
Рутений — сопутствующий компонент платиновых металлов, откуда его и выделяют. Его получают также из отходов радиоактивного превращения полутона, урана тория. Металлический рутений может быть получен восстановлением водородом из оксида (или нагреванием  $\text{RuO}_4$ ):



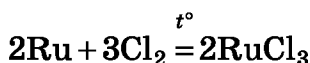
Это серовато-белый твердый, хрупкий и тугоплавкий металл. При нагревании ( $600^\circ\text{C}$ ) взаимодействует с кислородом:



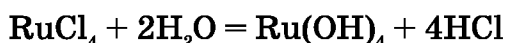
При высокой температуре он взаимодействует с фтором:



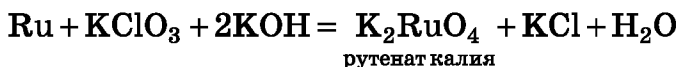
и хлором:



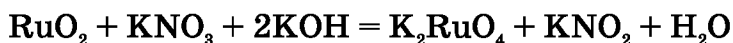
$\text{RuO}_2$  — наиболее стабильный оксид рутения. Это соединение черного цвета, не взаимодействующее с водой и кислотами. Соответствующий гидроксид может быть получен гидролизом хлорида рутения (IV):



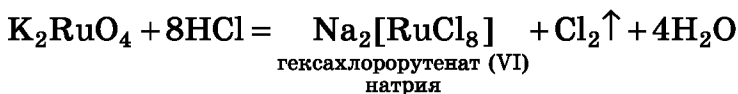
При сплавлении рутения с окислителями образуются соли рутения (VI) — рутенаты:



Это устойчивые соединения, которые получают окислением  $\text{RuO}_2$ , например:



Действием галогеноводородных кислот на рутенаты можно получить комплексные соли рутения (VI):



Известны также соли рутения (VII) — перрутены, например  $\text{NaRuO}_4$ . Из соединений рутения (VIII) известен оксид, низкоплавкий, растворимый в воде. При нагревании он разлагается со взрывом:



Следует отметить, что рутений обладает уникальной способностью к каталитическому связыванию атмосферного азота при комнатной температуре.

## 71.2. РУТЕНИЙ В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ

Рутений является одним из немногих платиновых металлов, который обнаруживается в составе живых организмов. Радиоактивный изотоп рутения-106 интенсивно мигрирует в почве, накапливаясь в корнях наземных растений. Морские и пресноводные водоросли интенсивно концентрируют радиоактивные изотопы рутения (в сотни и тысячи раз, по сравнению со средой), ракообразные — в десятки и сотни, моллюски — до десятков, рыбы и головоастики лягушек — от единиц до сотен раз. У наземных млекопитающих радиоактивные изотопы рутения (радиоактивное загрязнение биосферы) всасываются через пищеварительный тракт, проникают в легкие, отлагаются в почках, печени, мышцах, скелете, а концентрируются в основном в мышечной ткани.

Способность рутения (предположительно в степени окисления +3 и +4) образовывать прочные нитрозокомплексы позволила использовать его соединения в борьбе с некоторыми болезнями. Причиной повышенного давления, септического шока, диабета, артрита, некоторых воспалений и эпилепсии может быть избыточная концентрация нитрогрупп или соединений, содержащих подобные группы. Рутений способен играть роль «мусорщика», присоединяя к себе эти группы и выводя их из организма. Вместе с тем растворимые соединения этого металла вызывают аллергию, раздражают слизистые оболочки, могут вызывать их изъязвление, а высший оксид рутения крайне ядовит.

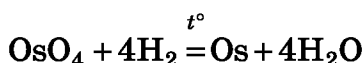
Рутений красный — содержащий рутений краситель. Он используется в клеточной биологии как реагент, который прочно связывается димерами тубулина и некоторыми рецепторами (*Ryanodine*).

## Глава 72

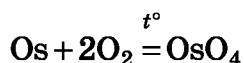
### ОСМИЙ

#### 72.1. ХИМИЯ ОСМИЯ

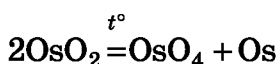
Содержание осмия в земной коре — около  $5 \cdot 10^{-6}\%$  масс. Он встречается в виде твердых растворов с иридием, содержащих от 10 до 50% осмия. Осмий находится в полиметаллических рудах, содержащих платину и палладий, в минералах платины и отходах от переработки золотосодержащих руд. Его можно получить восстановлением оксидов водородом при нагревании, например:



Это серебристо-белый металл. Для него известен ряд оксидов разных степеней окисления, но  $\text{OsO}_4$  — самый устойчивый из них. Он самопроизвольно образуется уже при хранении осмия на воздухе. Его получают нагреванием порошка осмия в кислороде до температуры красного каления:



Он образуется также в результате диспропорционирования оксида осмия (II) при повышенной температуре:



Оксид осмия (VIII) растворим в воде с образованием кислой среды. При нагревании разлагается с выделением кислорода:

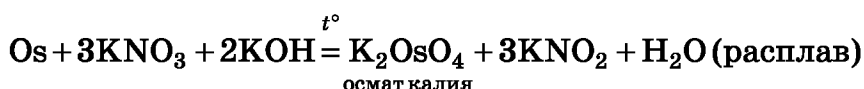


Оксид осмия (VIII) — сильный окислитель, это видно из следующей реакции:



К сильным окислителям относится и фторид осмия (VIII), образующийся в результате прямой реакции между осмием и фтором при нагревании.

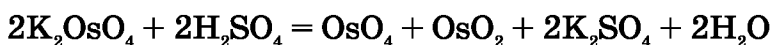
При сплавлении осмия с окислительно-восстановительными смесями образуются растворимые соли осмия (VI) — осматы, например:



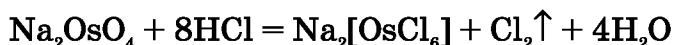
Они получают также при взаимодействии  $\text{OsO}_4$  со щелочами:



Осматы разлагаются кислотами в соответствии со следующей реакцией:



Осмий образует комплексные соединения, которые можно получить, например, действием галогеноводородных кислот на осматы:



Оксид осмия  $\text{OsO}_4$  применяют как фиксатор тканей при гистологических исследованиях, а в электронной микроскопии как контрастер клеток и тканей. В этих же целях используются некоторые комплексы рутения.

## 72.2. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ

Из соединений осмия наибольшее практическое значение имеет его четырехокись. В роли катализатора она выступает при синтезе некоторых лекарственных препаратов. В медицине и биологии ее используют как окрашивающее средство при микроскопическом исследовании животных и растительных тканей. Следует помнить, что безобидные на вид бледно-желтые кристаллы четырехокиси осмия — сильный яд, раздражающий кожу и слизистые оболочки, вредно действующий на глаза. ПДК четырехокиси осмия в воздухе составляет  $0,002 \text{ мг/м}^3$ , что в пять раз меньше ПДК синильной кислоты ( $0,01 \text{ мг/м}^3$ ).



## Глава 73

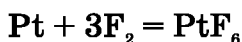
### ПЛАТИНА

#### 73.1. ХИМИЯ ПЛАТИНЫ

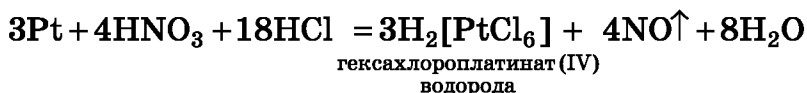
Содержание платины в земной коре составляет  $5 \cdot 10^{-7}\%$  масс. Она встречается в виде смеси из четырех стабильных изотопов (% масс.):  $^{194}\text{Pt}$  (32,9),  $^{195}\text{Pt}$  (33,8),  $^{196}\text{Pt}$  (25,2),  $^{197}\text{Pt}$  (7,2) и двух радиоактивных:  $^{190}\text{Pt}$  (0,013) и  $^{192}\text{Pt}$  (0,78). Так называемая самородная платина является сплавом, содержащим 75–92% платины, около 20% железа, а также иридий, палладий, родий, осмий, реже медь и никель. Платину получают восстановлением ее соединений, например с помощью цинка или водорода. Это белый блестящий ковкий металл, не изменяющийся на воздухе даже при прокаливании. В большинстве своих соединений платина двух- или четырехвалентна. Встречаются и соединения платины (VI). Однако наибольшее значение имеют соединения платины (IV).

При нагревании в кислороде платина образует смесь оксидов переменного состава, поэтому индивидуальные оксиды получают только косвенным путем.

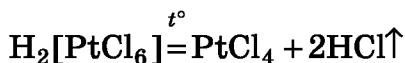
При взаимодействии платины с фтором образуется гексафторид платины:



Платина не взаимодействует с кислотами в отсутствие окислителей. В их присутствии она обладает способностью к образованию комплексных соединений. Так, царская водка растворяет платину с образованием комплексной кислоты:



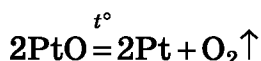
Платина взаимодействует с соляной кислотой в присутствии кислорода, образуя ту же комплексную кислоту. Из нее прокаливанием можно получить хлорид платины (IV):



Металлическая платина реагирует с парами воды в присутствии цианидов щелочных металлов с образованием комплексных солей:

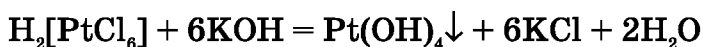


Платина (II) обладает окислительной активностью, Так, оксид платины (II) при 550°C разлагается с выделением кислорода:



Тем более характерны окислительные свойства для соединений платины более высоких степеней окисления.

Если к  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  прилить щелочь, то выпадает бурый осадок  $\text{Pt}(\text{OH})_4$ :



Образующийся гидроксид  $\text{Pt}(\text{OH})_4$  часто называют платиновой кислотой, потому что при растворении в избытке щелочей он образует комплексные соли.

Платина является катализатором в изготовлении каучука силикона и его геля, на основании которого созданы и внедрены несколько типов медицинских имплантатов (грудные имплантаты, искусственные поясничные диски, сосудистые порты доступа). Предполагалось, что платина может попасть в организм и вызвать неблагоприятные эффекты. Однако никаких свидетельств наличия токсичности этих имплантатов нет.

## 73.2. ПЛАТИНА В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ

Являясь биогенным элементом, платина при введении в организм либо никак себя не проявляет, либо вызывает тяжелейшие поражения, в первую очередь почек, печени, нервной и иммунной систем. Сам металл токсического действия не оказывает, однако примеси, содержащиеся в платиновой черни (в первую очередь, теллур), ядовиты, и при попадании платинового порошка в желудочно-кишечный тракт возникают некрозы участков слизистой, зернистая дистрофия гепатоцитов, набухание эпителия извитых канальцев почки, а также общая интоксикация. Од-

нако смертельные отравления металлической платиной не отмечены. Некоторые соединения (например, кофеин) способны усиливать токсическое действие платины. Основной путь ее выведения из организма — почки и желудочно-кишечный тракт (при пероральном приеме). При однократном введении в желудок около 0,4% задерживается в организме.

Соединения платины (преимущественно аминоплатинаты) применяются как цитостатики при терапии различных форм рака. Первым в клиническую практику был введен цисплатин (цис-дихлородиаминоплатина (II) —  $\text{cis-[Pt(NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ). Мишенью действия препарата является ДНК, пространственная структура которой изменяется под влиянием платины. Было доказано, что плоские комплексы платины внедряются между нитями ДНК, распирая их и предотвращая нежелательное деление и рост клеток. Исследования показали исключительно высокую способность цисплатина останавливать рост клеток как про-, так и эукариот. Особенно сильным оказалось воздействие на клетки опухолей. В некоторых случаях длительная терапия цисплатином полностью излечивала рак лабораторных мышей. Цисплатин прошел клинические испытания и в настоящее время является одним из наиболее широко применяемых препаратов в терапии рака человека. Против некоторых опухолей процент излечения (полный лизис опухоли и метастаз) достигает 80%. Общепринятый механизм его действия включает нарушение репликации клеточной ДНК. Цисплатин особенно эффективен против рака яичка. Норма лечения достигает 85%. Однако побочные эффекты серьезны. Причины — необратимое почечное повреждение и глухота. В настоящее время применяются и более эффективные карбоксилатные комплексы диаминоплатины — карбоплатин и оксалиплатин.

Важно отметить, что соли платины дают общую интоксикацию организма с гибелью подопытных животных в период от трех часов до трех суток после введения препарата. Наиболее ядовиты (при энтеральном введении)  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  и  $\text{cis-[Pt(NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ . У химиков при действии  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  развивается светобоязнь, насморк, при

длительном воздействии — астма. Интоксикация сопровождается нарушением углеводного, белкового и холестеринового обмена. У людей наблюдается тошнота, диарея, понижение уровня гемоглобина в крови, разрушение почек. Гексахлороплатинат аммония способен впитываться в кожу. При этом платина обнаруживается во всех внутренних органах, крови и моче. Ее накопление происходит в селезенке, надпочечниках, почках и половых органах, где платина обнаруживается даже через тридцать дней после введения. Введенный беременным крысам гексахлороплатинат калия проникает во все ткани плода.

Комплексные соединения Pt при вдыхании в виде пыли или тумана ( $5\text{--}70\text{ мг/м}^3$ ) вызывают синюху, затруднение дыхания, кашель, при длительном воздействии — бронхиальную астму. В ряде случаев отмечены аллергические реакции (покраснение и шелушение кожи, высыпания на открытых участках тела). Сходное действие оказывают платинохлористоводородная кислота и гексахлороплатинат аммония. Отметим, что в отношении соединений платины у разных людей наблюдаются отличия, сцепленные с некоторыми генетически обусловленными признаками. Например, блондины, как правило, чувствительны к растворам солей платины уже в концентрации  $10^{-8}\text{ М}$ , в то же время есть люди, не реагирующие при нанесении на кожу раствора в концентрации  $10^{-2}\text{ М}$ . Тем не менее, даже краткосрочное воздействие платиновых солей может вызвать раздражение глаз, носа и горла, а долгосрочное использование — дыхательные расстройства и аллергию кожи. ПДК —  $0,002\text{ мг/м}^3$  воздуха (за 8 ч).

К последствиям хронического отравления комплексами платины относится так называемый платиноз — совокупность вышеуказанных симптомов, носящая постоянный характер. У страдающих платинозом выявлен дисбаланс адренорецепторной регуляции. При длительной работе с платиной приобретенная аллергия возникает приблизительно в половине случаев. Все сказанное полностью относится и к описанным выше препаратам. Более того, именно токсичность является лимитирующим фактором в терапии платиносодержащими соединениями. Одним из

основных направлений в исследованиях противоопухолевых препаратов является разработка нетоксичных аналогов цисплатина.

Отметим, что некоторые соединения при совместном с цисплатином введении существенно снижают токсичность последнего. Например, маннит в сочетании с большим потреблением воды вызывает обильный диурез и снижает токсическую нагрузку на почки.

В целом, хотя платина уже более века служит химикам, исследующим координационные соединения, ее ядовитый характер требует серьезного и осторожного к себе отношения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенный анализ убедительно показал, что элементы, присутствующие в биоме в значительных концентрациях, как правило, в организме являются макроэлементами, например калий и натрий, играющими важную роль в первую очередь в составе биологических жидкостей. В то же время достаточно редкие и рассеянные элементы в природе являются микроэлементами, но от этого их биологические функции не снижаются. Способные образовывать соединения в разных степенях окисления и координационные связи, они являются в организме, его клетках функциональными, например, регулируют, а часто и определяют свойства белков, включаясь в их состав в качестве реакционного центра. Интерес к ним не только не ослабевает, но и возрастает, поскольку выявляются все новые и новые их функции и способности.

Интерес к водороду вызван тем, что он стоял у истоков жизни как исходное вещество (вместе с углеродом, кислородом, азотом) для получения биомолекул, в первую очередь белков (опыты Миллера), а его важнейшее соединение — вода служило средой, растворяющей и защищающей их от разрушения внешней энергией, организуя их вторичную и третичную структуры и стимулируя формирование ассоциатов — коацерватов (Опарин). Сегодня мало кого удивляет исключительная роль воды и в природе, и в организме. Она — превалирующий в процентном отношении компонент живых систем, а следовательно, не инертная, а активная среда (В. Л. Воейков), в ряде случаев выполняющая некоторые функции биомембран (Дж. Поллак). Пусть это пока принимается не всеми, но факт остается фактом: чем больше мы узнаем о воде, тем шире горизонты ее активности. Пероксид водорода также исключительно важен и для окружающей нас природы, и для организма. Ряд открытий, в частности действия анти-тел, связан с ним и другими АФК.

Биохимия так называемых «строительных» металлов — кальция и магния — это биология «металлов жизни». Именно они — антитоды против целого ряда инфекций, отравлений и подавления иммунной системы в целом. Одна из важнейших проблем здесь — их введение в

организм, поскольку многие органические транспортные средства теряют эти металлы при пероральном введении. Другие проблемы у микроэлементов — стронция, бария, цинка, кадмия и ртути. Их недостаток ведет к снижению активности целого ряда систем, в первую очередь ферментативных, а избыток — к токсикологии. Здесь и вытеснение одних элементов другими, и ингибирование энзимов и пр.

Роль в организме элементов подгруппы IIIA изучена недостаточно, а их биоактивность связывают главным образом со способностью к образованию комплексных соединений с кислородсодержащими лигандами и нерастворимых фосфатов. Элементы подгруппы IIIB, как правило, являются твердыми металлами с низкой растворимостью в воде, поэтому они имеют чрезвычайно низкую доступность для биосферы. В большинстве они не играют подтвержденной биологической роли в организме. Радиоактивность делает их весьма токсичными для живых клеток (актиний, актиноиды и все их соединения —  $\alpha$ -излучатели). Оксиды актиноидов используют в химии в качестве катализаторов. Отдельные радионуклиды актиноидов находят применение в медицине, дефектоскопии. Лантан и его оксид применяют для поглощения остатков газов (кислорода, углекислого газа, азота) в высоковакуумных приборах. Редкоземельные элементы (Pr, Nb, Sm, Eu, Tb, Er, Tm, Yb) обладают биологическим действием, например влияют на каталитическую активность неорганических пирофосфатаз из пекарских дрожжей и кишечной палочки.

Группа IV Периодической системы элементов отличается содержанием биологических макро- (углерод), микро- (кремний, германий) и ультрамикроэлементов (олово, свинец) и элементов, пока считающих примесными (титан, цирконий, гафний). Вместе с тем биологические свойства и самих элементов, и их соединений не вызывают сомнений. «Строительный» углерод — основа биомолекул. Биоинертный кремний (силоксаны) — перспективный заменитель органов, а его наноформы — носители лекарств будущего (основа микросхем в нанотехнологиях). На основе германия создаются антиоксиданты. Избыток в организме многих элементов, в особенности олова, свинца и элементов подгруппы IVB, приводит к отравле-

нию, на основе этих элементов создаются антисептики, инсектициды, противоопухолевые препараты, а также трансплантаты, протезы, мединструменты.

Элементы группы V также представляют богатый материал для исследователей, биологов и медиков в силу своего разнообразия (макро-, микро- и ультрамикроэлементы) и своей специфики. Здесь и строительные, и функциональные, и полезные, и токсичные элементы, но все они или уже нашли, или найдут в ближайшее время медицинское применение. О роли азота и фосфора в биологии, проблеме их связанных и водорастворимых форм — особая речь.

Химия и биология элементов группы VI — это важнейший раздел биохимии, поскольку без дыхания (кислород) невозможны ни энергетика организма, ни создание биомолекул, ни метаболизм в целом. Сера является не только строительным элементом, но и выполняет ряд важнейших биологических функций. Селен сегодня на острие биологии. Огромное число ученых занимается его исследованиями, часть которых внедрена в практику. Остальные элементы еще ищут своих экспериментаторов.

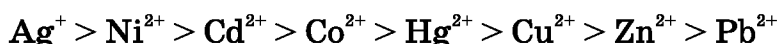
Биохимия элементов группы VII — область активных исследований и использования их результатов в медицине, в том числе в виде БАД. Здесь и работы по испытанию новых препаратов, и оценка возможности использования радиоизотопов в исследованиях и диагностике, и новые данные об активности в организме пока не очень доступных для него элементов. Сейчас перед наукой стоят вопросы их производства.

Металлы подгруппы VIII перспективны и в плане медицины, и в плане биологии вообще. Их биоактивность, свойства в организме во многом непонятны (за редким исключением, например железа, играющего важную роль в процессах получения энергии, ферментативных реакциях, обеспечении иммунных функций, обмене холестерина). Но они не только токсичны в высоких концентрациях, что свойственно всем тяжелым металлам, но и онкотоксичны, что представляет несомненный интерес для медиков. У этих металлов и их соединений уже появляются направления применения не только в онкологии, но и в диагностике, биологии свободных радикалов и пр. Следует добавить, что двухзарядные ионы кобальта и никеля

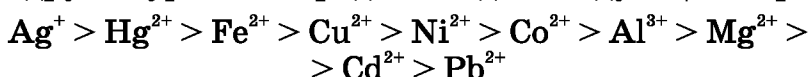


оказывают ингибирующее действие на ряд ферментов, например на бычью рибонуклеазу А, уреазу, холинэстеразы и др.

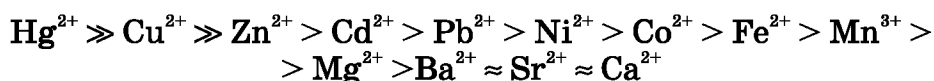
Для количественной оценки ингибирующего действия используют величину  $I_{50}$  (концентрация ингибитора, на 50% уменьшающая активность фермента) и константу ингибирования  $K_i$ . На примере уреазы *St. Saprophyticus* установлено, что эффективность ингибирующего влияния иона металла снижается в следующей последовательности:



У других уреаз этот ряд выглядит следующим образом:

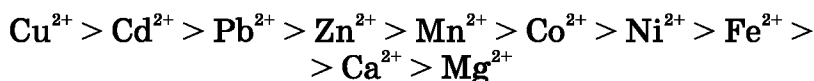


а у бычьей РНКазы:



Обычно катионы начинают проявлять свое действие с концентраций  $10^{-6}$ – $10^{-7}$  М, а при  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  М полностью подавляют фермент. Однако Ni и Co не ингибируют полностью уреазу даже при  $10^{-3}$  М, причем при разбавлении ее активность восстанавливается.

По величине относительной способности связывания с азотистыми гетероциклическими основаниями ДНК двухзарядные ионы металлов располагаются в следующий ряд:



который согласуется с рядом, полученным Эйхгорном на основании влияния ионов на температуру плавления и величину сдвига максимума поглощения ДНК (при  $\lambda = 280$  нм).

Интересно сопоставить приведенные ряды с рядом активности металлов:

Eu, Sm, Li, Cs, Rb, K, Ra, Ba, Sr, Ca, Na, Ac, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Gd, Tb, Mg, Y, Dy, Am, Ho, Er, Tm, Lu, Sc, Pu, Th, Np, U, Hf, Be, Al, Ti, Zr, Yb, Mn, V, Nb, Pa, Cr, Zn, Ga, Fe, Cd, In, Tl, Co, Ni, Te, Mo, Sn, Pb, ( $H_2$ ), W, Sb, Bi, Ge, Re, Cu, Tc, Te, Rh, Po, Hg, Ag, Pd, Os, Ir, Pt, Au

В заключение приведем последние данные по влиянию содержания элементов на нейроиммунные показатели у детей с задержкой психического развития (О. А. Залата и др., 2015). По результатам обследования в одной группе детей первых трех лет жизни установлено, что среднее содержание большинства элементов в их волосах — в пределах нормы, за исключением дефицита по меди и цинку и превышения по калию, марганцу, хрому и никелю (гиперэлементоз). В другой группе детей гиперэлементоз наблюдался по кальцию, железу и никелю. При оценке иммунотропности путем корреляционного анализа по Спирмену обнаружена следующая последовательность: наибольшее количество корреляционных связей у цинка, далее идут бром, железо и свинец, что соответствует литературным данным о многоплановом влиянии цинка и железа на все звенья приобретенного и даже врожденного иммунитета. Для детей с нарушением психического и умственного развития оценка нейротропности позволила получить следующий ряд (по уменьшению): свинец, марганец, кальций, никель, стронций, железо. Сравнительная оценка тропности элементов к психоэмоциональным характеристикам показала следующую последовательность: стронций, кальций, железо, медь, цинк, марганец, свинец. Полученные данные, по мнению авторов [11, с. 152], свидетельствуют о том, что изменения в химическом гомеостазе организма детей с особенностями развития могут сказываться на базовых характеристиках нервных и иммунных процессов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Добрынина, Н. А. Бионеорганическая химия. — М. : МГУ им. М. В. Ломоносова, 2007.
2. Улахович, Н. А. Металлы в организме / Н. А. Улахович [и др.]. — Казань : КФУ, 2012.
3. Егоров, В. В. Неорганическая химия / В. В. Егоров [и др.]. — СПб. : Лань, 2009.
4. Чечеткин, А. В. Биохимия животных / А. В. Чечеткин [и др.]. — М. : Высш. шк., 1982.
5. Егоров В. В. Экологическая химия. — СПб. : Лань, 2009.
6. Pollak, G. H. Cells. Gels and the Agents of Life. — NY : Abner and Sons Publisher, 2001.
7. Батмангхелидж, Ф. Вода для здоровья. — М. : Попурри, 2004.
8. Ohsawa, I. Hydrogen acts as a therapeutic antioxidant by selectively reducing cytotoxic oxygen radicals / I. Ohsawa [et al.] // Nature. — 2007. — May 7. — P. 688–694.
9. Егоров, В. В. Вода и организм. — М. : МГАВМиБ им. К. И. Скрябина, 2006.
10. Химия / под ред. В. В. Негребецкого. — М. : РНИМУ им. Н. И. Пирогова, 2014.
11. Слабые и сверхслабые поля и излучения в биологии и медицине : тр. VII Междунар. конгр. — СПб., 2015.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>3</b>
<b>ГЛАВА 1. МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В ОРГАНИЗМЕ .....</b>	<b>4</b>
1.1. СОДЕРЖАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В ОРГАНИЗМЕ, ИХ РОЛЬ.....	4
1.2. МЕТАЛЛЫ В ОРГАНИЗМЕ .....	13
<i>Классификация биометаллов .....</i>	<i>13</i>
1.3. ОСНОВЫ КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ .....	17
1.3.1. Важнейшие биолиганды .....	19
1.3.2. Влияние металлов на ДНК .....	22
<b>ГЛАВА 2. ВОДОРОД .....</b>	<b>25</b>
2.1. ХИМИЯ ВОДОРОДА .....	25
2.2. ВОДОРОД В БИОЛОГИИ.....	29
2.3. КИСЛОТНОСТЬ СРЕДЫ .....	31
2.3.1. Кислотность биологических растворов и тканей.....	32
2.3.2. Повышенная кислотность в организме.....	35
2.3.3. Повышенная щелочность в организме.....	36
2.4. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ.....	37
<b>ГЛАВА 3. ВОДА.....</b>	<b>39</b>
3.1. ХИМИЯ ВОДЫ .....	39
3.2. ВОДА В ОРГАНИЗМЕ.....	42
3.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ.....	48
<b>ГЛАВА 4. ПЕРОКСИД ВОДОРОДА .....</b>	<b>50</b>
4.1. ХИМИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА .....	50
4.2. ПЕРОКСИД ВОДОРОДА В БИОЛОГИИ.....	55
4.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ.....	56
<b>ГЛАВА 5. МЕТАЛЛЫ ПОДГРУППЫ IА.....</b>	<b>59</b>
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА.....	59
<b>ГЛАВА 6. ЛИТИЙ .....</b>	<b>61</b>
6.1. ХИМИЯ ЛИТИЯ .....	61
6.2. ЛИТИЙ В ОРГАНИЗМЕ .....	62
6.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ.....	63
<b>ГЛАВА 7. НАТРИЙ .....</b>	<b>65</b>
7.1. ХИМИЯ НАТРИЯ .....	65

7.2. НАТРИЙ В ОРГАНИЗМЕ .....	67
7.3. «НАТРИЙ-КАЛИЕВЫЙ НАСОС» .....	69
7.4. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ.....	71
7.4.1. Гипонатриемия.....	71
7.4.2. Гипернатриемия .....	73
<b>ГЛАВА 8. КАЛИЙ .....</b>	<b>75</b>
8.1. ХИМИЯ КАЛИЯ .....	75
8.2. КАЛИЙ В БИОЛОГИИ .....	76
8.2.1. Ионофорный механизм «натрий-калиевого насоса» .....	78
8.2.2. Ионофоры — комплексообразователи щелочных металлов .....	79
8.2.3. Ионные ионофоры.....	80
8.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ.....	82
8.3.1. Гипокалиемия .....	82
8.3.2. Гиперкалиемия .....	84
<b>ГЛАВА 9. РУБИДИЙ, ЦЕЗИЙ, ФРАНЦИЙ .....</b>	<b>88</b>
<b>ГЛАВА 10. МЕТАЛЛЫ ПОДГРУППЫ IV .....</b>	<b>89</b>
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА.....	89
<b>ГЛАВА 11. МЕДЬ .....</b>	<b>91</b>
11.1. ХИМИЯ МЕДИ .....	91
11.2. МЕДЬ В БИОЛОГИИ .....	93
11.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ .....	95
11.3.1. Дефицит меди в организме.....	95
11.3.2. Избыток меди в организме.....	98
<b>ГЛАВА 12. СЕРЕБРО.....</b>	<b>100</b>
12.1. ХИМИЯ СЕРЕБРА .....	100
12.2. СЕРЕБРО В БИОЛОГИИ .....	101
<b>ГЛАВА 13. ЗОЛОТО .....</b>	<b>103</b>
13.1. ХИМИЯ ЗОЛОТА .....	103
13.2. ЗОЛОТО В БИОЛОГИИ .....	104
<b>ГЛАВА 14. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ PA .....</b>	<b>107</b>
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА.....	107
<b>ГЛАВА 15. БЕРИЛЛИЙ.....</b>	<b>109</b>
15.1. ХИМИЯ БЕРИЛЛИЯ.....	109
15.2. БЕРИЛЛИЙ В БИОЛОГИИ .....	110

<b>ГЛАВА 16. МАГНИЙ</b> .....	<b>112</b>
16.1. ХИМИЯ МАГНИЯ .....	112
16.2. МАГНИЙ В БИОЛОГИИ .....	114
16.2.1. Магний как прооксидант .....	116
16.2.2. Фотосинтез .....	118
16.2.3. Хлорофилл .....	119
16.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ .....	121
16.3.1. Гипомагниемия .....	122
16.3.2. Гипермагниемия .....	125
<b>ГЛАВА 17. КАЛЬЦИЙ</b> .....	<b>126</b>
17.1. ХИМИЯ КАЛЬЦИЯ .....	126
17.2. КАЛЬЦИЙ В БИОЛОГИИ .....	128
Кости .....	132
17.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ .....	135
17.3.1. Дефицит кальция .....	135
17.3.2. Избыток кальция .....	137
<b>ГЛАВА 18. СТРОНЦИЙ</b> .....	<b>139</b>
18.1. ХИМИЯ СТРОНЦИЯ .....	139
18.2. СТРОНЦИЙ В БИОЛОГИИ .....	140
18.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ .....	141
<b>ГЛАВА 19. БАРИЙ</b> .....	<b>142</b>
19.1. ХИМИЯ БАРИЯ .....	142
19.2. БАРИЙ В БИОЛОГИИ .....	143
19.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ .....	144
<b>ГЛАВА 20. РАДИЙ</b> .....	<b>145</b>
<b>ГЛАВА 21. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ ПВ</b> .....	<b>146</b>
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА .....	146
<b>ГЛАВА 22. ЦИНК</b> .....	<b>148</b>
22.1. ХИМИЯ ЦИНКА .....	148
22.2. ЦИНК В БИОЛОГИИ .....	149
22.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ .....	152
<b>ГЛАВА 23. КАДМИЙ</b> .....	<b>153</b>
23.1. ХИМИЯ КАДМИЯ .....	153
23.2. КАДМИЙ В БИОЛОГИИ .....	154
23.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ .....	155
<b>ГЛАВА 24. РТУТЬ</b> .....	<b>157</b>
24.1. ХИМИЯ РТУТИ .....	157

24.2. Ртуть в биологии .....	159
24.3. Медицинские аспекты .....	161
<b>ГЛАВА 25. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ IIIA .....</b>	<b>163</b>
Общая характеристика .....	163
<b>ГЛАВА 26. БОР .....</b>	<b>165</b>
26.1. Химия бора .....	165
26.2. Бор в биологии .....	167
26.3. Медицинские аспекты .....	170
26.3.1. Недостаток бора в организме .....	170
26.3.2. Избыток бора в организме .....	171
<b>ГЛАВА 27. АЛЮМИНИЙ .....</b>	<b>173</b>
27.1. Химия алюминия .....	173
27.2. Алюминий в биологии .....	176
27.3. Медицинские аспекты .....	178
Избыток алюминия в организме .....	179
<b>ГЛАВА 28. ГАЛЛИЙ .....</b>	<b>181</b>
28.1. Химия галлия .....	181
28.2. Галлий в биологии .....	182
<b>ГЛАВА 29. ИНДИЙ .....</b>	<b>183</b>
29.1. Химия индия .....	183
29.2. Индий в биологии .....	184
<b>ГЛАВА 30. ТАЛЛИЙ .....</b>	<b>185</b>
30.1. Химия таллия .....	185
30.2. Таллий в биологии .....	187
30.3. Медицинские аспекты .....	187
<b>ГЛАВА 31. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ IIIB .....</b>	<b>189</b>
Общая характеристика .....	189
<b>ГЛАВА 32. СКАНДИЙ .....</b>	<b>190</b>
Химия скандия .....	190
<b>ГЛАВА 33. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ IVA .....</b>	<b>192</b>
Общая характеристика .....	192
<b>ГЛАВА 34. УГЛЕРОД .....</b>	<b>194</b>
34.1. Химия углерода .....	194
34.2. Углерод в биологии .....	200

34.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ .....	200
34.3.1. Угарный газ.....	200
34.3.2. Углекислый газ.....	202
34.3.2.1. Гипокапния.....	203
34.3.2.2. Гиперкапния .....	204
34.3.3. Циановодород (синильная кислота) .....	205
<b>ГЛАВА 35. КРЕМНИЙ.....</b>	<b>207</b>
35.1. ХИМИЯ КРЕМНИЯ .....	207
35.2. КРЕМНИЙ В БИОЛОГИИ.....	210
35.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ .....	211
<b>ГЛАВА 36. ГЕРМАНИЙ.....</b>	<b>213</b>
36.1. ХИМИЯ ГЕРМАНИИ.....	213
36.2. ГЕРМАНИЙ В БИОЛОГИИ .....	214
36.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ .....	215
<i>Антигипооксидант</i> .....	215
<b>ГЛАВА 37. ОЛОВО .....</b>	<b>217</b>
37.1. ХИМИЯ ОЛОВА .....	217
37.2. ОЛОВО В БИОЛОГИИ .....	219
37.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ .....	220
<b>ГЛАВА 38. СВИНЕЦ .....</b>	<b>221</b>
38.1. ХИМИЯ СВИНЦА .....	221
38.2. БИОЛОГИЧЕСКИЕ И МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ .....	222
<b>ГЛАВА 39. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ IVB .....</b>	<b>227</b>
39.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА .....	227
39.2. БИОЛОГИЧЕСКИЕ И МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ .....	229
39.2.1. Титан.....	229
39.2.2. Цирконий .....	231
39.2.3. Гафний.....	232
<b>ГЛАВА 40. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ VA .....</b>	<b>233</b>
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА.....	233
<b>ГЛАВА 41. АЗОТ .....</b>	<b>235</b>
41.1. ХИМИЯ АЗОТА .....	235
41.2. АММИАК .....	236
41.3. ОКСИДЫ АЗОТА .....	238
41.4. КИСЛОРОДСОДЕРЖАЮЩИЕ КИСЛОТЫ АЗОТА .....	241
41.4.1. Азотистая кислота .....	241
41.4.2. Азотная кислота.....	242



41.5. АЗОТ В БИОЛОГИИ .....	244
41.5.1. Фиксация азота .....	245
41.5.2. Аммиак .....	246
41.5.3. Окись азота .....	247
41.5.4. Азотсодержащая биоорганика. Белки.....	249
41.6. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ .....	249
<b>ГЛАВА 42. ФОСФОР .....</b>	<b>252</b>
42.1. ХИМИЯ ФОСФОРА .....	252
<i>Фосфорные кислоты</i> .....	253
42.2. ФОСФОР В БИОЛОГИИ .....	254
42.2.1. Окислительное фосфорилирование.....	256
42.2.2. Фосфорные удобрения .....	258
42.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ .....	258
42.3.1. Гипофосфатемия .....	259
42.3.2. Гиперфосфатемия.....	260
<b>ГЛАВА 43. МЫШЬЯК.....</b>	<b>261</b>
43.1. ХИМИЯ МЫШЬЯКА.....	261
43.2. МЫШЬЯК В БИОЛОГИИ .....	263
43.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ .....	263
<b>ГЛАВА 44. СУРЬМА .....</b>	<b>267</b>
44.1. ХИМИЯ СУРЬМЫ.....	267
44.2. СУРЬМА В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ.....	269
<b>ГЛАВА 45. ВИСМУТ .....</b>	<b>271</b>
45.1. ХИМИЯ ВИСМУТА .....	271
45.2. ВИСМУТ В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ .....	272
<i>Избыток висмута в организме</i> .....	274
<b>ГЛАВА 46. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ VB.....</b>	<b>276</b>
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА.....	276
<b>ГЛАВА 47. ВАНАДИЙ.....</b>	<b>277</b>
47.1. ХИМИЯ ВАНАДИЯ .....	277
47.2. ВАНАДИЙ В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ .....	278
<b>ГЛАВА 48. НИОБИЙ.....</b>	<b>281</b>
48.1. ХИМИЯ НИОБИЯ .....	281
48.2. НИОБИЙ В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ .....	282
<b>ГЛАВА 49. ТАНТАЛ .....</b>	<b>283</b>
49.1. ХИМИЯ ТАНТАЛА .....	283
49.2. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ .....	283

<b>ГЛАВА 50. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ VIA .....</b>	<b>284</b>
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА.....	284
<b>ГЛАВА 51. КИСЛОРОД .....</b>	<b>286</b>
51.1. ХИМИЯ КИСЛОРОДА .....	286
51.2. ОЗОН .....	288
51.3. КИСЛОРОД В БИОЛОГИИ .....	289
51.4. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ .....	290
<b>ГЛАВА 52. СЕРА .....</b>	<b>291</b>
52.1. ХИМИЯ СЕРЫ.....	291
52.2. СЕРА В БИОЛОГИИ .....	297
52.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ .....	299
<b>ГЛАВА 53. СЕЛЕН .....</b>	<b>301</b>
53.1. ХИМИЯ СЕЛЕНА .....	301
53.2. СЕЛЕН В БИОЛОГИИ .....	302
53.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ .....	303
<b>ГЛАВА 54. ТЕЛЛУР.....</b>	<b>305</b>
54.1. ХИМИЯ ТЕЛЛУРА.....	305
54.2. ТЕЛЛУР В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ.....	306
<b>ГЛАВА 55. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ VIB .....</b>	<b>308</b>
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА.....	308
<b>ГЛАВА 56. ХРОМ .....</b>	<b>309</b>
56.1. ХИМИЯ ХРОМА.....	309
56.2. ХРОМ В БИОЛОГИИ .....	312
56.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ .....	313
<b>ГЛАВА 57. МОЛИБДЕН .....</b>	<b>315</b>
57.1. ХИМИЯ МОЛИБДЕНА.....	315
57.2. МОЛИБДЕН В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ .....	316
<b>ГЛАВА 58. ВОЛЬФРАМ .....</b>	<b>318</b>
ХИМИЯ ВОЛЬФРАМА .....	318
<b>ГЛАВА 59. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ VIIA.....</b>	<b>320</b>
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА.....	320
<b>ГЛАВА 60. ФТОР.....</b>	<b>322</b>
60.1. ХИМИЯ ФТОРА .....	322
60.2. ФТОР В БИОЛОГИИ.....	323

60.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ .....	325
60.3.1. Недостаток фтора в организме .....	325
60.3.2. Избыток фтора в организме.....	327
<b>ГЛАВА 61. ХЛОР .....</b>	<b>328</b>
61.1. ХИМИЯ ХЛОРА .....	328
61.2. ХЛОР В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ.....	333
Осмотическое давление .....	335
<b>ГЛАВА 62. БРОМ.....</b>	<b>337</b>
62.1. ХИМИЯ БРОМА .....	337
62.2. БРОМ В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ.....	339
<b>ГЛАВА 63. ЙОД .....</b>	<b>341</b>
63.1. ХИМИЯ ЙОДА.....	341
63.2. ЙОД В БИОЛОГИИ. ГОРМОНЫ ЩИТОВИДНОЙ ЖЕЛЕЗЫ .....	344
63.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ .....	345
63.3.1. Недостаток йода в организме .....	346
63.3.2. Избыток йода в организме .....	347
<b>ГЛАВА 64. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ VIIВ .....</b>	<b>348</b>
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА.....	348
<b>ГЛАВА 65. МАРГАНЕЦ.....</b>	<b>350</b>
65.1. ХИМИЯ МАРГАНЦА .....	350
65.2. МАРГАНЕЦ В БИОЛОГИИ .....	355
Активация марганцем креатин- и пируваткиназы.....	357
65.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ .....	358
<b>ГЛАВА 66. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ VIIIВ .....</b>	<b>360</b>
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА.....	360
<b>ГЛАВА 67. ЖЕЛЕЗО .....</b>	<b>362</b>
67.1. ХИМИЯ ЖЕЛЕЗА .....	362
67.2. ЖЕЛЕЗО В БИОЛОГИИ.....	366
Гемоглобин .....	369
67.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ .....	371
67.3.1. Недостаток железа в организме (хлороз, анемия) .....	371
67.3.2. Избыток железа в организме (гемохроматоз).....	372
67.3.3. Блокирование гемоглобина, попадание его в кровь .....	373

---

<b>ГЛАВА 68. КОБАЛЬТ .....</b>	<b>375</b>
68.1. ХИМИЯ КОБАЛЬТА .....	375
68.2. КОБАЛЬТ В БИОЛОГИИ.....	378
<i>Витамин B<sub>12</sub></i> .....	379
68.3. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ .....	381
<b>ГЛАВА 69. НИКЕЛЬ .....</b>	<b>382</b>
69.1. ХИМИЯ НИКЕЛЯ .....	382
69.2. НИКЕЛЬ В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ .....	384
<b>ГЛАВА 70. ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ.....</b>	<b>386</b>
ХИМИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ.....	386
<b>ГЛАВА 71. РУТЕНИЙ.....</b>	<b>388</b>
71.1. ХИМИЯ РУТЕНИЯ .....	388
71.2. РУТЕНИЙ В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ.....	389
<b>ГЛАВА 72. ОСМИЙ .....</b>	<b>390</b>
72.1. ХИМИЯ ОСМИЯ.....	390
72.2. МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ .....	391
<b>ГЛАВА 73. ПЛАТИНА.....</b>	<b>392</b>
73.1. ХИМИЯ ПЛАТИНЫ .....	392
73.2. ПЛАТИНА В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ .....	393
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>397</b>
<b>ЛИТЕРАТУРА .....</b>	<b>402</b>

*Владислав Викторович ЕГОРОВ*  
**БИОНЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

*Учебное пособие*  
Издание третье, стереотипное

Редакция  
естественнонаучной литературы

ЛР № 065466 от 21.10.97  
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028  
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

**Издательство «ЛАНЬ»**  
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com  
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д. 1, лит. А  
Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72  
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

**ГДЕ КУПИТЬ**

**ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИЙ:**

*Для того, чтобы заказать необходимые Вам книги, достаточно обратиться  
в любую из торговых компаний Издательского Дома «ЛАНЬ»:*

**по России и зарубежью**  
«ЛАНЬ-ТРЕЙД». 196105, Санкт-Петербург, пр. Ю. Гагарина, д. 1, лит. А.  
тел.: (812) 412-85-78, 412-14-45, 412-85-82; тел./факс: (812) 412-54-93  
e-mail: trade@lanbook.ru; ICQ: 446-869-967

**www.lanbook.com**  
пункт меню «Где купить»  
раздел «Прайс-листы, каталоги»

**в Москве и в Московской области**  
«ЛАНЬ-ПРЕСС». 109387, Москва, ул. Летняя, д. 6  
тел.: (499) 178-65-85, 722-72-30; e-mail: lanpress@lanbook.ru

**в Краснодаре и в Краснодарском крае**  
«ЛАНЬ-ЮГ». 350901, Краснодар, ул. Жлобы, д. 1/1  
тел.: (861) 274-10-35; e-mail: lankrd98@mail.ru

**ДЛЯ РОЗНИЧНЫХ ПОКУПАТЕЛЕЙ:**

*интернет-магазин*  
**Издательство «Лань»:** <http://www.lanbook.com>  
*магазин электронных книг*  
**Global F5:** <http://globalf5.com/>

Подписано в печать 18.06.19.  
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108 <sup>1</sup>/<sub>32</sub>.  
Печать офсетная. Усл. п. л. 21,63. Тираж 100 экз.

Заказ № 458-19.

Отпечатано в полном соответствии  
с качеством предоставленного оригинал-макета  
в АО «Т8 Издательские Технологии».  
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.