

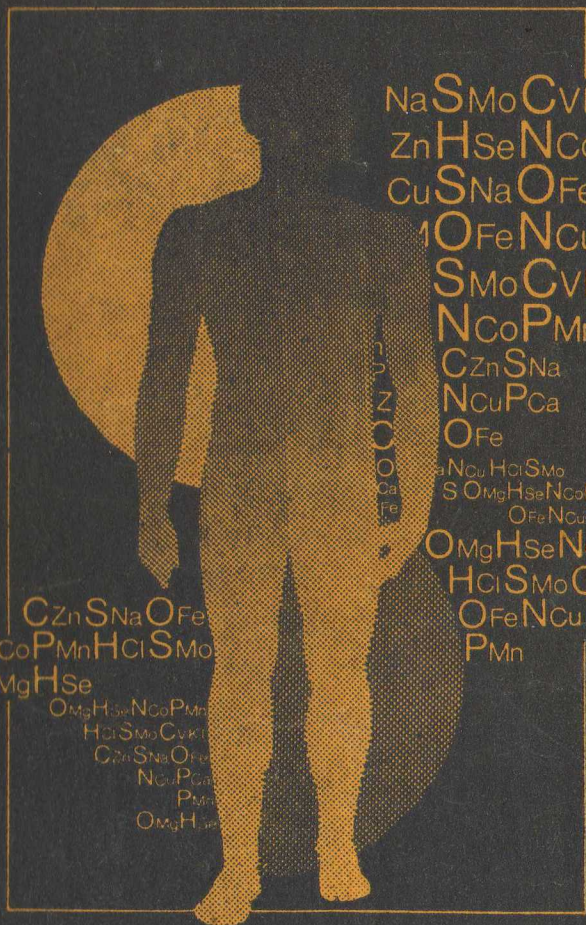
60 к.



В.Г. ХУХРЯНСКИЙ, А.Я. ЦЫГАНЕНКО, Н.В. ПАВЛЕНКО

В.Г. ХУХРЯНСКИЙ, А.Я. ЦЫГАНЕНКО,
Н.В. ПАВЛЕНКО

ХИМИЯ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ



Na S Mo C V K I H C
 Zn H Se N Co P Mn
 Cu S Na O Fe N Cu
 O Fe N Cu P Ca
 S Mo C V K I
 N Co P Mn
 C Zn S Na
 N Cu P Ca
 O Fe
 N Cu H Cl S Mo
 S O Mg H Se N Co P Mn O
 O Fe N Cu P Ca
 O Mg H Se N Co
 H Cl S Mo C V
 O Fe N Cu
 P Mn

C Zn S Na O Fe
 N Co P Mn H Cl S Mo
 O Mg H Se
 O Mg H Se N Co P Mn
 H Cl S Mo C V K I
 C Zn S Na O Fe
 N Cu P Mn
 P Mn
 O Mg H Se

В.Г. ХУХРЯНСКИЙ, А.Я. ЦЫГАНЕНКО,
Н.В. ПАВЛЕНКО

ХИМИЯ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

2-е издание,
переработанное и дополненное

Допущено Министерством высшего
и среднего специального образования УССР
в качестве учебного пособия
для студентов медицинских институтов

957

КИЕВ
«ВЫЩА ШКОЛА»
1990

ББК 28.902я73
Х98
УДК 546+612.015(07)

ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

Рецензенты: д-р биол. наук, проф. *Л. Е. Гоцуляк*,
кандидаты химических наук *С. Г. Еригова*, *Г. И. Кузьменко*
(Одесский медицинский институт)

Редакционная группа литературы по химии и горному делу
Редактор *Л. Е. Канивец*

Хухрянский В. Г. и др.

Х98 Химия биогенных элементов: Учеб. пособие /
В. Г. Хухрянский, А. Я. Цыганенко, Н. В. Павлен-
ко.— 2-е изд., перераб. и доп.— К.: Выща шк.,
1990.— 207 с.

ISBN 5-11-003718-3

В пособии систематически изложен теоретический и фак-
тический материал по свойствам химических элементов и их
соединений по группам периодической системы элементов
Д. И. Менделеева (длиннопериодный вариант). Рассмотрены
биологическая роль и применение в медицине наиболее изу-
ченных биогенных элементов и их соединений.

Для студентов медицинских институтов.

X 1702000000—298
М211(04)—90 БЗ—19—9—90

ББК 28.902я73

ISBN 5-11-003718-3

© Издательское объединение
«Вища школа», 1984
© Хухрянский В. Г., Цыга-
ненко А. Я., Павленко Н. В.,
1990, с изменениями

По сравнению с изданием 1984 года в настоящее учебное пособие внесены существенные изменения, уточнения и дополнения, которые вызваны накопившимися за последние десять лет новыми научными данными. Из пособия исключен устаревший материал, а также аналитические реакции на катионы и анионы, поскольку эти данные имеются в учебном пособии «Качественный и количественный анализ» для студентов медицинских институтов. В учебное пособие включен новый материал: «Макро- и микроэлементы в продуктах питания» и «Взаимосвязь химических элементов с биологически активными веществами и системами организма». Кроме того, расширен и обновлен материал по биологической роли химических элементов и их применению в медицине.

Учебное пособие состоит из 6 глав и 27 параграфов. В I главе освещены значение химии в народном хозяйстве и медицине, распространенность химических элементов в природе и в организме человека. Во II, III, IV главах дана общая характеристика химических элементов и их соединений по группам периодической системы элементов Д. И. Менделеева (в длиннопериодном варианте), рассмотрены биологическая роль и применение в медицине наиболее изученных биогенных элементов и их соединений. В V главе приводятся сведения о взаимосвязи химических элементов с биологически активными веществами (витаминами, гормонами, ферментами). В VI главе рассматриваются современные достижения и перспективы использования биогенных элементов в медицине, приводятся данные о содержании химических элементов в продуктах питания.

Авторы будут благодарны за отзывы и пожелания, направленные на улучшение содержания пособия, которые следует направлять по адресу: 252054, г. Киев-54, ул. Гоголевская, 7, издательство «Вища школа».

§ 1. ЗНАЧЕНИЕ ХИМИИ В НАРОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ
И МЕДИЦИНЕ

Пособие соответствует новой программе, утвержденной Министерством здравоохранения СССР, и является специализированной частью вновь введенной дисциплины «Бионеорганическая и биофизическая химия».

Подготовка учебного пособия диктовалась возрастанием роли химии как фундаментальной дисциплины в системе медицинского образования. Кроме того, накопленный фактический материал, относящийся к биологической роли и применению химических элементов (макро- и микроэлементов) и их соединений в медицине, разбросан по многочисленным изданиям, что, естественно, затрудняет пользование им. В пособии впервые делается попытка обобщить имеющиеся данные по этому вопросу.

Объем, содержание и уровень изложения материала пособия определяются тем, что студент уже изучил основные разделы химии (элементы химической термодинамики, учение о растворах, теории кислот и оснований, окислительно-восстановительные реакции, строение атома, химическую кинетику, комплексные соединения и др.) и знаком с ее важнейшими теориями и законами.

Пособие охватывает круг важнейших вопросов, необходимых для медицинских специальностей. В нем рассматриваются значение химии в народном хозяйстве и медицине, биологическая роль и применение в медицине биогенных элементов и их соединений, подчеркивается важность дальнейших исследований в этой области, заостряется внимание на применении химических элементов в профилактической медицине. Несмотря на то что учение о биогенных элементах находится еще в стадии дальнейшего накопления фактического материала, сведения, приведенные в учебном пособии, помогут студенту яснее представить состояние данного вопроса.

Значение химии и химической технологии оценено еще полвека назад, в годы первой пятилетки, когда по инициативе ведущих ученых того времени в нашей стране был создан Комитет по химизации, деятельность которого позволила заложить основы химической промышленности Советского Союза. За годы предвоенных пятилеток выросла мощная химическая индустрия. В послевоенный период возникли новые отрасли химической промышленности. В современной жизни химия играет исключительно важную роль.

В настоящее время нет ни одной отрасли народного хозяйства, где не использовались бы достижения химии. Химическая ^{и металлургическая} промышленность производит для сельского хозяйства минеральные удобрения, стимуляторы роста и пестициды. С каждым годом возрастает роль химии в производстве и исследовании продуктов питания, в производстве предметов широкого потребления, а также химических материалов, применяемых в строительстве, на транспорте, в легкой и пищевой промышленности, товаров бытовой химии (более тысячи наименований). Широко использует продукцию химической промышленности (металл, пластмассы, каучук, стекло и т. д.) машиностроение. Химии и химической промышленности во многом обязаны такие новые отрасли техники, как ядерная энергетика, космическая, ракетная, реактивная, лазерная техника и многие другие.

Освоение космоса потребовало от химической науки и промышленности решения таких сложных проблем, как создание сверхпрочных и жаростойких сплавов, пластических масс, устойчивых к высоким и низким температурам, особо прочного стекла, полупроводников, материалов для изготовления скафандров, упаковки пищи, хранения запасов воздуха, воды и т. д. Все эти проблемы успешно решены совместными усилиями химиков, инженеров и медиков.

Однако значение химии в народном хозяйстве этим не исчерпывается. Важна химизация всего народного хозяйства. Под *химизацией* понимают одно из направлений технического прогресса, основанное на широком использовании и внедрении химических процессов и методов во все отрасли народного хозяйства. Например, в машиностроении для повышения прочности изделий применяются химико-термические методы обработки деталей: цементация, азотирование, цианирование, алитирование, силицирование, борирование и т. д. Механическая обработка все больше заменяется химическими методами (например, химическое фрезерование, электрохимическое шлифование, полировка). Таким образом, химия произвела подлинный переворот в промышленности, обогатила человечество огромным количеством синтетических материалов.

Исключительно велико значение химии для биологии и медицины. В этой связи академик Н. Н. Семенов отмечал, что «в том-то в первую очередь и заключается полезность химии для биологии, что она может и должна вторгаться в такие биологические процессы, как обмен веществ и механизм наследственности»¹. Академик А. И. Опарин, развивая свою гипотезу о происхождении жизни, считал, что обмен веществ — это совокупность большого числа сравнительно простых химических реакций. Таким образом, среди наук, занимающихся изучением живого, химии принадлежит важная роль. Некоторые крупные биохимические открытия удалось объяснить только после раскрытия их химической сущности. Было установлено, что многие биологические функции являются следствием определенных химических процессов, особого взаимодействия химических веществ. Например, была выявлена роль хлорофилла как химической основы фотосинтеза, гемоглобина как основы процесса дыхания, установлена химическая природа передачи нервного возбуждения. При ведущей роли химиков было показано, что нуклеиновые кислоты и белки являются полимерами, исследована структура нуклеиновых кислот и т. д.

В то же время нельзя абсолютизировать роль химии. В перспективе применение биологических принципов для развития химии также является очень важным момен-

¹ Семенов Н. Н. О соотношении химии и биологии // Вопр. философии.— 1959.— № 10.— С. 96.

том. Отсюда вытекает, что между химией и биологией должна существовать тесная взаимосвязь. По словам Ф. Энгельса, «... организм есть, несомненно, высшее единство, связывающее в себе в одно целое механику, физику и химию, так что эту троицу нельзя больше разделить»¹.

Живой организм в целом следует изучать в неразрывной связи химии, физики, биологии и медицины. Пример того, чего можно достичь, используя достижения на стыке наук, дает современное бурное развитие биологии. При активной поддержке химии и физики биология переходит на субклеточный и молекулярный уровни исследований. Связь химии с биологией может осуществляться не только по линии генетической связи различных форм движения, перехода от неживого к живому. Развитие химических производств в настоящее время зависит от достижений многих наук, в том числе и биологии. Особенно заманчиво применение биологических методов (использование биокатализаторов) для получения существующих и не существующих в природе химических веществ. Применение биокатализаторов для получения химических веществ вызовет революцию в химической технологии, так как исчезнет необходимость в сложном химическом оборудовании, использовании высоких давлений, температур и т. д. Вопросами изучения механизмов и принципов функционирования биологических систем с целью использования их в технике занимается *бионика*.

Почти всеми своими достижениями современная медицина также обязана химии. Более 3/4 лекарственных препаратов являются продуктами химико-фармацевтической промышленности. Много внимания уделяется созданию химических материалов медицинского назначения, обладающих антимикробной, анестезирующей, противовоспалительной и противовоспалительной активностью, а также предназначенных для изготовления перевязочных средств, искусственных кровеносных сосудов, протезов и т. д. Кроме того, химия дает медицине такие вещества, как витамины, гормоны, полимерные материалы. Методы количественного и качественного химического анализа широко применяются в физиологических и биохимиче-

¹ Энгельс Ф. Диалектика природы // Маркс К., Энгельс Ф. Соч.— 2-е изд.— Т. 20.— С. 566.

ских лабораториях для определения химического состава органов и тканей. Химические методы анализа мочи, крови, желудочного содержимого и других биологических жидкостей играют важную роль в диагностике, клинике и профилактике различных заболеваний. Химический анализ воздуха, почвы, питьевой и сточных вод, пищевых продуктов имеет большое значение в санитарии и гигиене. Важным для медицины является открытие и изучение микроэлементов в организмах растений, животных и человека.

Химическая промышленность относится к числу рентабельных отраслей. К. Маркс относит химию к наукам, которые позволяют организовать производство без отходов (например, уже сегодня газ и газовый конденсат при существующих технологиях можно перерабатывать без отходов). Следует отметить, что большие средства, выделяемые на развитие химической промышленности, дают и большую прибыль.

Таким образом, химия и химическая промышленность занимают ключевые позиции в решении основных социально-экономических задач.

§ 2. РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДЕ

Распространенность химических элементов в земной коре неодинакова. Имеется сравнительно небольшое число элементов, которые по массе образуют главную часть земной коры. Почти половина массы земной коры приходится только на кислород, более четверти — на кремний. Пятнадцать элементов — кислород, кремний, алюминий, железо, кальций, натрий, калий, магний, водород, титан, хлор, фосфор, углерод, сера, азот — составляют 99,68 % массы земной коры. На долю остальных вместе взятых элементов приходится менее 1 %.

Глубоко научное обоснование учение о химических элементах получило в трудах академика В. И. Вернадского, показавшего тесную взаимосвязь химического состава земной коры, океана и химического состава живых организмов. Он считал, что живые организмы и земная кора составляют единую систему. В. И. Вернадский утверждал, что живые организмы (живое вещество) принимают самое активное участие в геохимических процессах. Минералы, различные химические вещества в том

или ином количестве образуются в биосфере¹ благодаря участию живого вещества. Причем это участие может быть двояким: в одном случае живое вещество может выделять готовые химические вещества, в другом — создавать их, однако всегда живое вещество принимает активное участие в распределении химических элементов в земной коре. Согласно подсчетам В. И. Вернадского, количество живого вещества в земной коре составляет примерно 10^{14} — 15^{15} тонн. Это в несколько миллионов раз меньше массы земного шара и только в несколько тысяч раз меньше массы земной коры. Живое вещество, развитая жизнь нашей планеты являются могучим фактором преобразования ее атмосферы и земной коры. В. И. Вернадский пришел к выводу, что все наружные слои земной коры переработаны жизнедеятельностью различных организмов на 99 %.

Живое вещество — это совокупность организмов, участвующих в геохимических процессах, а организмы, составляющие совокупность, являются элементами живого вещества. Возникновению живого вещества на Земле предшествовала довольно длительная и сложная эволюция химического состава атмосферы, которая в конечном итоге привела к образованию органических молекул. Эти молекулы впоследствии послужили «кирпичиками» для построения живого вещества. Основными свойствами живого вещества являются масса, химический состав и энергия, а важнейшей составной частью живого — белковые вещества.

В состав молекулярного агрегата (комплекса), образующего живое вещество, входят следующие основные элементы: углерод, водород, кислород, азот. Особенно велика роль углерода. Углерод — четырехвалентный элемент, способный образовывать с другими элементами кратные связи и соединяться одинаково легко с водородом и кислородом. Поэтому только углеродные соединения могут образовывать длинные молекулярные цепи с разнообразными боковыми ответвлениями. Именно такими являются белковые молекулы. Кремний, хотя и содержится в Космосе в изобилии, вряд ли может играть

¹ По В. И. Вернадскому, *биосфера* — это определенно организованная среда, переработанная жизнью и космическими излучениями и приспособленная к жизни, т. е. это часть нашей планеты, которая занята жизнью. Ее верхняя граница (*тропосфера*) находится на высоте 12—15 км, а нижняя (*литосфера*) — на глубине до 5 км.

роль «краеугольного камня жизни», поскольку его соединения не могут обеспечить богатый «ассортимент» боковых ответвлений в сложных молекулярных цепочках, как это имеет место в углеродных соединениях. Напомним, что именно богатство и сложность таких боковых ответвлений обеспечивают огромное разнообразие свойств белковых соединений, а также исключительную способность ДНК к передаче наследственной информации, что совершенно необходимо для возникновения и развития жизни.

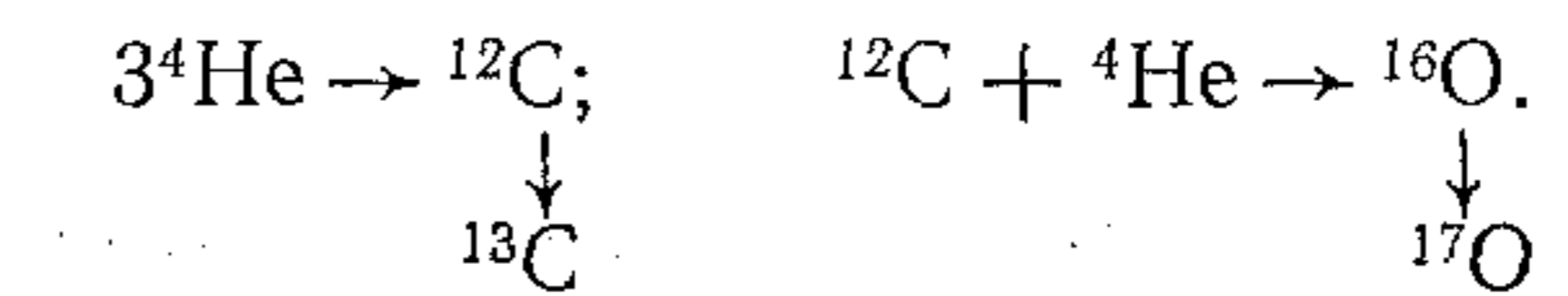
Проблема возникновения жизни является в значительной степени проблемой химической, так как живая материя (живое вещество) — это сложный молекулярный агрегат, образовавшийся в результате определенных химических реакций, протекающих в определенных условиях. Жизнедеятельность любого организма — это прежде всего совокупность различных согласованных между собой сложных химических процессов. Но для возникновения и развития жизни на любой планете необходимы еще и определенные условия — наличие тяжелых элементов, жидкой оболочки планеты (гидросферы), достаточное количество сложных молекулярных соединений, оптимальная температура (губительны для возникновения и развития жизни резкие колебания температуры), постоянство на протяжении многих миллиардов лет излучения звезды, средней массы планеты, химического состава ее атмосферы.

Как считают в настоящее время, важнейшим условием для возникновения жизни (и ее развития) на планете является наличие на ее поверхности достаточно большого количества жидкой среды (воды). В такой среде находятся в растворенном состоянии неорганические и органические соединения, из которых при благоприятных условиях (см. выше) синтезируются сложные молекулярные комплексы. Жидкая среда необходима также для защиты возникших живых организмов от губительных ультрафиолетовых лучей Солнца. И, наконец, синтез белков из аминокислот с помощью и под «управлением» нуклеиновых кислот ДНК и РНК — это сложное химическое производство.

Полагают, что в возникновении жизни на Земле решающее значение имеют тяжелые химические элементы, так как живая субстанция может быть построена только при наличии тяжелых элементов и их соединений. На-

пример, мы знаем о роли углерода в структуре живой материи, а также железа, фосфора и других тяжелых элементов. «Царство живого» — это сложнейшие сцепления тяжелых элементов. И. С. Шкловский со всей определенностью сформулировал следующее положение: «если бы не было тяжелых элементов, не было бы и жизни» (Шкловский И. С. Вселенная, жизнь, разум. — М.: Наука, 1987. — С. 35).

Образование тяжелых элементов можно представить следующей схемой:



Дальнейшее образование тяжелых и сверхтяжелых элементов на этом прекращается, так как присоединение к ним новых нуклонов приводит к образованию неустойчивых ядер радиоактивных нуклидов, которые распадаются.

Тяжелые и сверхтяжелые химические элементы, согласно современным представлениям, образуются во время вспышки сверхновой звезды, при которой образуется большое количество нейтронов. Не исключено, что большое количество нейтронов обеспечивает захват ядрами двух и более нейтронов и промежуточные ядра не успевают распадаться. Такие ядра быстро захватывают очередной нейтрон, они становятся устойчивыми, и дальнейший рост их будет протекать без помех. Так могут образовываться элементы вплоть до трансурановых. Они поступают в межзвездное пространство и перемешиваются с межзвездным газом.

Впервые материалистическое определение жизни сформулировал Ф. Энгельс: «Жизнь есть способ существования белковых тел...». И дальше: «Повсюду, где мы встречаем жизнь, мы находим, что она связана с каким-либо белковым телом, и повсюду, где мы встречаем какое-либо белковое тело, не находящееся в процессе разложения, мы без исключения встречаем и явления жизни. Без сомнения, для того чтобы вызвать особые формы дифференциации этих явлений жизни, в живом организме необходимо присутствие также и других химических соединений, но для голого процесса жизни они не необходимы, или же необходимы лишь постольку, поскольку они поступают в организм в качестве пищи и превраща-

ются в белок. Самые низшие живые вещества, какие мы знаем, представляют собой не более как простые комочки белка, и они обнаруживают уже все существенные явления жизни»¹.

Характерные черты живого (в отличие от неорганических тел) — это постоянное самообновление, рост, развитие на основе обмена веществ. Ф. Энгельс отмечал, что в случае неорганических тел обмен веществ разрушает их, для органических же тел — это необходимое условие их существования.

В то же время между живыми и неживыми телами существует тесная взаимосвязь. Единство живого и неживого с химической точки зрения заключается прежде всего в общности их элементного химического состава. Вещества неживой и живой природы состоят из одних и тех же химических элементов и между ними действуют одинаковые силы химического взаимодействия: ковалентные, ионные, водородные, межмолекулярные и т. д.

В природе постоянно происходит круговорот химических элементов, где огромную роль играет живое вещество. Живые организмы непрерывно вызывают перемещение химических элементов — это их геохимическая функция. Любое перемещение химических элементов в земной коре называется миграцией химических элементов. Когда эта миграция совершается с участием живого вещества, ее называют биогеогенной. Подсчитано, что ежегодно на суше образуется и разрушается 10—55 млрд тонн органического вещества. При этом большинство химических элементов, частично азот, аккумулируются в почве, кислород же, углерод (в виде CO₂) и водород, в конечном счете, выделяются в газообразном состоянии.

В массе живого вещества Земли содержится огромное количество химических элементов, вовлеченных в биогеогенную миграцию и частично иллюстрирующих геохимическую энергию организмов Земли, — это около 7 миллионов тонн O₂, 1,8 — C, 1 — H₂, по 300 млрд т N и K, 200 — Si, 500 млрд т — Ca, по 2 млрд т Na и Cl, 40 — Mg, 10 — Fe, 70 — P, 50 — S, 5 млрд т — Al, по 1 млрд т B, Mn и Th, 2 млрд т Sr, 3 — Ba, 800 млн т Ti, по 500 млн т Cr, Rb, Zn, 200 млн т Cu, 100 — V, 150 — Br, около 150 — Ge, по 10 млн т Li, Cs, Mo и I, по 50 млн т Ni и

¹ Энгельс Ф. Анти-Дюринг // Маркс К., Энгельс Ф. Соч.— 2-е изд.— Т. 20.— С. 82, 83.

Pb, 20 — Co, 30 — As, более чем по 1 млн т Se, Cd, U, сотни тысяч тонн Hg, десятки тонн Ra.

Существует ряд геохимических функций живых организмов, например кальциевая функция, которой обладают все организмы, имеющие кальциевый скелет. В данном примере организмы вызывают энергичное перемещение атомов кальция из окружающей среды, концентрируя их в своем теле. В качестве доказательств влияния живых организмов на миграцию химических элементов в природе можно привести много примеров. Например, образование горных пород (керченские железные руды и др.) происходит благодаря деятельности живых организмов.

В настоящее время считают, что на миграцию, рассеивание и концентрацию химических элементов в природе оказывают влияние такие факторы, как масса элементов, их химическая способность к образованию соединений, различная кристаллизационная способность, размеры атомных и ионных радиусов и т. д., причем близость значений атомных и ионных радиусов часто имеет более важное значение, чем аналогия в химическом поведении. Например, аналог магния бериллий никогда не находят в земной коре в виде примеси в минералах магния. В них часто находят никель, далеко расположенный в периодической системе элементов от магния. Это можно объяснить тем, что ионный радиус бериллия (0,034 нм) значительно отличается от радиуса магния (0,075 нм), в то время как ионный радиус никеля (0,074 нм) практически совпадает с радиусом магния.

Учение В. И. Вернадского об истории химических элементов нашей планеты возникло на грани геохимии, биологии и биохимии, в связи с чем им же была создана новая наука — *биогеохимия*, изучающая роль живого вещества в миграции и концентрации химических элементов земной коры, а также значение химических элементов в жизнедеятельности и эволюции живых организмов.

В. И. Вернадский, изучая геохимические превращения в земной коре, установил, что изменения, происходящие в верхних слоях земной коры, оказывают определенное влияние на химический состав живых организмов. Предположения В. И. Вернадского о близком химическом составе земной коры и живых организмов

подтвердились. Исследования химического состава живых организмов показали, что, например, в организме человека можно обнаружить все те элементы, которые есть в морской воде. В морской же воде встречаются почти все элементы земной коры. Не исключено, указывал В. И. Вернадский, что живой организм содержит все элементы, находящиеся в земной коре.

Главный итог научного творчества В. И. Вернадского — осознание и доказательство сегодняшней роли человечества в развитии планеты. Человек стал геологической силой, деятельность его преобразует лик Земли, но не всегда в лучшую сторону. Отсюда большое значение приобретают идеи В. И. Вернадского о ноосфере¹. *Ноосфера* — это стадия развития биосферы, на которой облик планеты облагорожен разумной деятельностью человека и приспособлен для удовлетворения не только его материальных, но и духовных потребностей.

Дальнейшее развитие биогеохимия получила в трудах академика А. П. Виноградова. Выясняя закономерности распределения химических элементов в живых организмах, А. П. Виноградов показал, что в общей форме существует один закон распределения химических элементов в литосфере и биосфере и химический состав живых организмов является выражением химического состава естественной среды. Им было установлено, что количественное содержание химических элементов в живом веществе обратно пропорционально их порядковым номерам. В каждом периоде есть элементы с максимальным и минимальным содержанием их в живом веществе. На этом основании А. П. Виноградов делает заключение, что количественный химический элементный состав живого вещества — это периодическая функция атомного номера.

Решающее значение в использовании живыми организмами тех или иных химических элементов принадлежит соотношению различных их свойств, их доступности организмам в окружающей среде, а также способности организмов избирательно поглощать и концентрировать их. Данные о содержании химических элементов в земной коре, морской воде, растительных и животных организмах приведены в табл. 1. Из таблицы видно, что наиболее распространены в земной коре следующие эле-

Таблица 1. Массовая доля химических элементов в земной коре, почвах, морской воде, растениях, животных, % (по А. П. Виноградову)

Элемент	Земная кора	Почвы	Морская вода	Растения	Животные
Кислород	49,4	49,0	85,82	70	62,4 (вычислено)
Кремний	27,6	33,0	$5 \cdot 10^{-5}$	0,15	$1 \cdot 10^{-5}$
Алюминий	8,5	7,12	$1 \cdot 10^{-6}$	0,02	$1 \cdot 10^{-5}$
Железо	5,0	3,8	$5 \cdot 10^{-6}$	0,02	0,01
Углерод	0,01	2,0	0,002	18,0	21,0
Кальций	3,5	1,37	0,04	0,3	1,9
Калий	2,5	1,36	0,038	0,3	0,27
Натрий	2,6	0,63	1,06	0,02	0,1
Магний	2,0	0,6	0,14	0,07	0,03
Титан	0,6	0,46	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-5}$
Азот	0,02	0,1	$1 \cdot 10^{-5}$	0,3	3,1
Водород	0,15	—	10,72	10,0	9,7
Фосфор	0,08	0,08	$5 \cdot 10^{-6}$	0,07	0,95
Сера	0,05	0,05	0,09	0,05	0,16
Марганец	0,09	0,085	$4 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Цирконий	0,04	0,62	—	$5 \cdot 10^{-4}$	—
Стронций	0,04	0,03	$1 \cdot 10^{-3}$	$\sim 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Барий	0,04	0,04	$5 \cdot 10^{-6}$	$\sim 10^{-4}$	10^{-5}
Церий	0,02	0,02	$1 \cdot 10^{-7}$	—	$1 \cdot 10^{-6}$
Хром	0,02	0,019	—	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Фтор	0,027	0,02	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-4}$
Ванадий	0,03	0,01	$5 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Хлор	0,048	0,01	1,89	$\sim 10^{-2}$	0,08
Рубидий	0,03	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$\sim 10^{-5}$
Цинк	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Никель	$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Медь	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Кобальт	$4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-5}$
Литий	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$\sim 10^{-4}$
Свинец	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$\sim 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Бор	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Иод	$3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-4}$
Молибден	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-5}$
Мышьяк	$5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-5}$
Бром	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-3}$	—	$1 \cdot 10^{-4}$
Кадмий	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	—	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Торий	$1 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Вольфрам	—	$1 \cdot 10^{-4}$	—	—	—

¹ По В. И. Вернадскому, ноосфера — это сфера разума.

Продолжение табл. 1

Элемент	Земная кора	Почвы	Морская вода	Растения	Животные
Уран	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-7}$	—	$1 \cdot 10^{-8}$
Селен	$6 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	—
Висмут	$1,7 \cdot 10^{-6}$	—	$2 \cdot 10^{-8}$	—	$2 \cdot 10^{-6}$
Ртуть	$7 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-9}$	$\sim 10^{-7}$	$\sim 10^{-6}$
Серебро	$1 \cdot 10^{-5}$	—	$\sim 10^{-9}$	—	10^{-7} $3 \cdot 10^{-5}$
Золото	$5 \cdot 10^{-7}$	—	$4 \cdot 10^{-10}$	—	$5 \cdot 10^{-6}$ $1 \cdot 10^{-7}$
Радий	$2 \cdot 10^{-10}$	$8 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-14}$	$\sim 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-12}$

менты: кислород, кремний, алюминий, железо, кальций, натрий, калий, магний, тогда как углерод занимает только 16-е место. Однако основу живых систем составляют только шесть элементов, получивших название *органогенов*. Это — углерод, водород, кислород, азот, фосфор и сера, общая массовая доля которых в организме составляет 97,4 %. Из этого можно сделать вывод о возможности естественного отбора элементов.

Выбор самой природой пути эволюционного процесса от неорганических веществ к органическим, от необозримого множества всевозможных органических соединений к нескольким сотням, от царства законов статистики к высшим формам упорядоченности продолжался в течение миллиардов лет, и его основой являлся фактор естественного отбора. Таким образом, отбор минимума элементов для построения живых систем нельзя всецело объяснить различной распространенностью элементов в Космосе и на Земле. Следовательно, геохимические условия не играют сколько-нибудь существенной роли в отборе химических элементов при формировании органических систем, а тем более биосистем. Определяющими факторами здесь выступают скорее биохимические.

С химической точки зрения естественный отбор элементов сводится к отбору таких элементов, которые способны к образованию, во-первых, достаточно прочных и, следовательно, энергоемких химических связей и, во-вторых, связей лабильных, легко подвергающихся гомолизу, гетеролизу или циклическому перераспределению. Вот почему углерод отобран из множества элементов как органоген номер один. Углерод характеризуется ярко

выраженной способностью образовывать прочные ковалентные связи. Атомы углерода соединяются между собой за счет ординарных или кратных связей либо с помощью другого элемента. Они могут образовывать также замкнутые цепи или циклы.

Водород и кислород нельзя считать столь же лабильными элементами. Их скорее следует рассматривать в качестве носителей крайних и односторонних свойств — окислительных и восстановительных. Но, находясь в органической молекуле, они обеспечивают то подвижное единство противоположных свойств, которое присуще лишь соединениям углерода. Именно соотношение кислорода и водорода в органической молекуле определяет ее тенденции к окислительно-восстановительному диспропорционированию и отношение к всеобщей среде живого — воде.

Азот, фосфор и сера, а также некоторые другие элементы, составляющие активные центры ферментов, например железо, магний, подобно углероду, также отличаются особой лабильностью. Рассматривая вопрос об отборе элементов, Дж. Бернал отмечает, что лабильные атомы серы, фосфора и железа, которые претерпевают значительные превращения в неорганическом мире, имеют основное значение в биохимии, в то время как стабильные атомы кремния, алюминия и натрия, составляющие несравненно большую часть земной коры, играют лишь второстепенную роль или отсутствуют вовсе. Положительным свойством органогенов является также и то, что они, как правило, образуют легко растворимые в воде соединения и поэтому концентрируются в организмах.

Следует особо подчеркнуть, что внутримолекулярное или внутрикомплексное взаимодействие атомов таких элементов, как С, N, S, P, H, O, Fe, Mg, создает исключительное разнообразие химических связей. Это ковалентные, сопряженные ($C = C - C = C - C \equiv C$, $C \equiv C - C \equiv C - C \equiv C$), а также кумулированные ($C = C = C = C = C = C$) связи. К ним относятся богатые энергией так называемые макроэргические связи в соединениях типа аденозинтрифосфата и одновременно слабые водородные связи.

Развивая дальше идеи В. И. Вернадского о роли элементного состава почвы в эволюции организмов, А. П. Виноградов разработал учение о *биогеохимических провинциях*, территории которых отличаются определен-

ным составом и количественным содержанием химических элементов в почве, а в живых организмах, населяющих эти провинции, протекают соответствующие биохимические реакции.

Различают биогеохимические провинции с пониженным и повышенным содержанием в них какого-либо элемента. Например, известны провинции с пониженным содержанием иода (западные области Украинской ССР), кобальта (Ярославская, Ивановская области), с повышенным содержанием меди (Башкирская АССР) и др. Учение о биогеохимических провинциях открыло возможности для целенаправленного использования химических элементов в растениеводстве, ветеринарии, медицине и т. д. Например, уже твердо установлено, что многие заболевания (эндемический зоб, эндемическая подагра, кариес зубов и др.) обусловлены повышенным или пониженным содержанием в организме определенных химических элементов.

Большое значение в этом направлении имеют работы В. В. Ковальского, создателя *геохимической экологии* — учения о биохимических и физиологических адаптациях организмов к химическим элементам данной среды. Геохимическая экология (раздел биогеохимии и экологии) — это наука о взаимодействии организмов и их сообществ с геохимической средой в биосфере, а также организмов между собой в условиях популяций, биоценозов, биогеохимических провинций и зон как структурных частей единой целой экосистемы — биосферы. Основной задачей геохимической экологии является выяснение процессов приспособления (адаптации) организмов, популяций и других сообществ к условиям окружающей среды¹. В. В. Ковальский подчеркивает, что даже в геохимических провинциях, отличающихся необычным содержанием тех или иных элементов, большинство организмов приспособляется к ним и нормально развивается и только 5—20 % организмов в этих условиях заболевают. Поэтому недооценивать роль геохимической среды для человека, как указывает В. В. Ковальский, было бы большой ошибкой.

¹ *Экология* — это комплексная дисциплина, задачей которой является создание общей экологической картины биосферы.

§ 3. МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В СРЕДЕ И ОРГАНИЗМЕ ЧЕЛОВЕКА

В настоящее время допускается, что в живом веществе находятся все известные химические элементы или их нуклиды, поэтому с совершенствованием методик определения наши сведения о наличии в живом веществе химических элементов будут расширяться. На то, что все организмы, их ткани и органы содержат в том или ином количестве все известные и еще неизвестные стабильные химические элементы, указывал еще А. П. Виноградов. Масса человеческого тела на 96 % состоит из четырех элементов: углерода, кислорода, водорода и азота, еще 3 % составляют кальций, фосфор, калий, сера. И только 1 % массы человеческого тела приходится на иод, железо, натрий, хлор, магний, медь, марганец, кобальт, цинк и другие элементы периодической системы.

Существует ряд различных классификаций химических элементов, содержащихся в организме человека. В. И. Вернадский делил химические элементы по десятичной системе (табл. 2).

По количественному содержанию химических элементов в организме их условно делят на *макроэлементы* (10^{-2} % и больше) — это С, Н, О, N, P, S, Na, Ca, K, Mg, Cl и *микроэлементы* (от 10^{-3} — 10^{-12} % и меньше) —

Таблица 2. Среднее содержание химических элементов в живом веществе (по В. И. Вернадскому)

Декада	Массовая доля, %	Химические элементы
I	10^1	O, H
II	10^0 — 10^1	C, N, Ca
III	10^{-1} — 10^0	S, P, Si, K
IV	10^{-2} — 10^{-1}	Mg, Fe, Na, Cl, Al, Zn
V	10^{-3} — 10^{-2}	Cu, Br, I(?), Mn, B
VI	10^{-4} — 10^{-3}	As, F, Pb(?), Ti, V, Cr, Ni, Sr, Li
VII	10^{-5} — 10^{-4}	Ag, Co, Ba, Rb(?), Sn, Mo
VIII	10^{-6} — 10^{-5}	Au(?)
IX	10^{-7} — 10^{-6}	Hg
XIII	10^{-12} — 10^{-11}	Ra

это Mn, Cu, Zn, Co, Fe, I, Mo и др. (Элементы, содержащиеся в количествах менее 10^{-12} %, иногда называют *ультрамикроэлементами*.) Однако такая классификация не указывает на роль и значение в организме того или иного элемента.

А. П. Виноградов предложил принципиально новую классификацию: рассматривать роль элементов в зависимости от электронного строения их атомов, т. е. от их положения в периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Он считает, что биологическая активность и количественное содержание химических элементов в живом организме находятся в связи с их атомным строением.

В. В. Ковальский по изученности и значению делит химические элементы на три группы. Первая группа: O, C, H, N, Ca, P, K, S, Cl, Na, Mg, Zn, Fe, Cu, I, Mn, V, Mo, Co, Se. Эти элементы постоянно находятся в живых организмах, участвуют в обмене веществ и являются незаменимыми; вторая группа: Sr, Cd, Br, F, B, Si, Cr, Be, Ni, Li, Cs, Sn, Al, Ba, Rb, Ti, Ag, Ga, Ge, As, Hg, Pb, Bi, Sb, Th, Ra. Они также постоянно содержатся в живых организмах, но их биологическая роль либо мало изучена, либо неизвестна; третья группа: Sc, Tl, Nb, Te, La, W, Au, In, Nd, Sm и др. Постоянно находятся в живых организмах, но их биологическая роль не выяснена.

Е. Андервуд делит химические элементы также на три группы: элементы I группы (Fe, I, Cu, Zn, Mn, Co, Mo, Se, Cr, Sn) — незаменимы в питании высших организмов; элементы II группы (Ni, F, Br, As, V и др.) — возможно необходимые; III группа — остальные элементы, жизненно важное значение которых не установлено.

А. И. Венчиков считает, что при классификации химических элементов естественнее всего исходить из их роли в физиологических процессах. Согласно этой классификации, всем элементам, независимо от их количественного содержания, но физиологическая роль которых доказана, можно дать название *биотических элементов*, или *биотиков*. По А. И. Венчикову, биотики — это химические вещества экзогенного происхождения, обладающие свойством, входя в состав биохимических структур и систем организма, не только участвовать в качестве жизненно необходимого агента в ходе физиологических процессов, но и нормализовать их, а также повышать

сопротивляемость организма действию на него вредных факторов. Из определения следует, что к биотикам могут быть отнесены макро- и микроэлементы, а также витамины, ферменты и другие вещества, обязательно участвующие в обменных процессах.

По этой классификации в отдельную группу выделяют элементы, играющие в организме роль пластического материала, а также создающие физико-химические условия для протекания физиологических процессов (рН среды, осмотическое давление и т. д.). К этой группе кроме C, N, O, H можно отнести макроэлементы Na, Ca, K, Mg, Cl, P.

К следующей группе относят элементы, принимающие непосредственное участие в самом ходе жизненных процессов, т. е. в обмене веществ. Это биокаталитические элементы (Fe, Cu, Mn и др.), участвующие в ферментативных процессах организма. Они активируют эти процессы либо входят в структуру ферментов (Zn), витаминов (Co), гормонов (I). Такие элементы, как As, Hg, Sb и другие, по этой классификации относят к ретикулоэндотелиальным. Они способствуют образованию в ретикулоэндотелиальной системе веществ, подавляющих жизнедеятельность микроорганизмов. При пользовании указанной классификацией химических элементов необходимо учитывать, что роль и свойства тех или иных элементов могут быть промежуточными. Кроме того, вследствие недостаточной изученности физиологической роли многих элементов бывает трудно определить, к какой группе их следует отнести.

Исходя из этой классификации, можно привести основные критерии биотичности элемента: а) постоянное содержание его в организме на определенном уровне; б) установление значения дефицита элемента для нормальной функции организма; в) вхождение элемента в структуру биологически активных веществ (ферментов, витаминов, гормонов и др.) или участие в их деятельности; г) физиологическая активность тех количеств элемента, в каких он находится в естественных условиях жизнедеятельности организма. Существуют и другие виды классификаций, однако ни одна из них в настоящее время пока не является исчерпывающей, и этот вопрос ждет своего разрешения.

Как отмечал В. И. Вернадский, организмы избирательно ассимилируют из внешней среды необходимые

элементы, концентрируя их в определенных тканях и органах. Организм человека получает химические элементы из внешней среды вместе с пищей и водой и лишь некоторые (например, кремний) — с воздухом. Массовая доля различных элементов в организме человека неодинакова и колеблется от $1 \cdot 10^{-3} \%$ для цинка до $1 \cdot 10^{-6} \%$ для ртути. Она во многом зависит от количественного содержания данного элемента во внешней среде, т. е. от характера геохимической провинции, а также от свойств элемента (его растворимости, усвояемости и т. д.).

Еще академик В. И. Вернадский указывал, что уменьшение содержания химических элементов в организме закономерно связано с повышением атомной массы элементов в направлении сверху вниз в периодической таблице элементов Д. И. Менделеева. Сегодня мы можем также сказать, что уменьшение количественного содержания химических элементов в организме закономерно связано с увеличением заряда ядра атомов элементов в группе в том же направлении (табл. 3).

Таблица 3. Количественное содержание химических элементов в организме человека в зависимости от их атомной массы и заряда ядра

Химический элемент	Номер группы	Атомная масса	Заряд ядра	Массовая доля, %
C	IV A	4,0067	+6	21
Si	То же	30,9738	+14	$1 \cdot 10^{-3}$
Ge	»	74,9216	+32	$1 \cdot 10^{-6}$
Sn	»	121,7500	+50	$1 \cdot 10^{-4}$
Pb	»	208,9800	+82	$1 \cdot 10^{-6}$
N	V A	12,0112	+7	3,1
P	То же	28,0860	+15	0,9
As	»	72,5900	+33	$1 \cdot 10^{-6}$
Sb	»	118,6900	+51	$1 \cdot 10^{-6}$
Bi	»	207,1900	+83	$1 \cdot 10^{-6}$
Zn	II B	65,3700	+30	$1 \cdot 10^{-3}$
Cd	То же	112,4000	+48	$1 \cdot 10^{-4}$
Hg	»	200,5900	+80	$1 \cdot 10^{-6}$

Растворимость природных соединений также влияет на количественное содержание химических элементов в организме. Как правило, в больших количествах находятся химические элементы, соединения которых хорошо

растворимы (O, C, H, N, Ca, Mg, K, Na, P, S, Cl), — они составляют 99,5 % массы организма; эти же элементы в больших количествах содержатся и в земной коре. Исключением являются кремний и алюминий, которых в земной коре много, а в живом организме мало. Это противоречие обусловлено плохой растворимостью их природных соединений в воде. Значительной растворимостью CO_2 в воде можно также объяснить его «хорошее» усвоение растениями и животными, тогда как SiO_2 практически нерастворим в воде и плохо усваивается животными.

На усвоение и содержание химических элементов в организме влияет их способность к комплексообразованию. Известно, что комплексные соединения с органическими лигандами (аминокислоты, белки и т. д.) легко растворяются в воде и хорошо усваиваются растениями и животными. Кроме того, следует иметь в виду, что количественное содержание и распределение химических элементов в тканях организма зависит от функционального состояния центральной нервной системы (ЦНС). Например, при возбуждении ЦНС содержание меди, марганца, титана и других химических элементов в крови и спинно-мозговой жидкости повышается, тогда как в головном мозгу снижается. При торможении ЦНС содержание химических элементов (особенно меди и марганца) в крови уменьшается, но происходит накопление их в тканях головного и спинного мозга, а также в мышцах.

Обмен химических элементов в тканях организма находится под строгим контролем ЦНС, об этом свидетельствует, например, повышение на 5—10 % массовой доли меди в молоке матери перед кормлением ребенка. Следует также отметить, что количественное содержание химических элементов в организме человека подвержено значительным колебаниям и зависит от ряда условий: возраста, пола, времени года и суток, условий труда, вида трудовой деятельности, различных физиологических (беременность, лактация) и патологических состояний.

Большое значение приобретает вопрос о потребности человека в химических элементах, хотя это понятие является в значительной мере условным. Изучение потребности человека в химических элементах играет важную роль в вопросах лечебного и детского питания.

Установлено, например, что детскому организму железа требуется больше, чем взрослому. В. В. Ковальский отмечает, что изучение потребности человека в химических элементах должно проводиться обязательно с учетом особенностей содержания их в почве, воде и продуктах питания в пределах определенных геохимических провинций.

Для нормального протекания физиологических процессов в организме должна поддерживаться определенная степень насыщения тканей химическими элементами. По Г. А. Бабенко, под *нормальным насыщением тканей организма химическими элементами* следует понимать такое состояние, при котором тот или иной химический элемент находится в тканях в количестве, полностью удовлетворяющем потребности в этом элементе биохимических структур и необходимом для динамики биохимических циклов. Для правильного решения вопроса о потребности организма в химических элементах Г. А. Бабенко рекомендует следующее: а) определять концентрацию химических элементов только в таком суточном рационе, который содержит оптимальные количества белков, жиров и углеводов и по энергетической ценности соответствует возрасту; б) обследовать людей различных возрастных периодов с нормальными гематологическими показателями и показателями физического развития.

Химические элементы неравномерно распределяются между тканями и органами организма. Так, большинство химических элементов в максимальных концентрациях содержится в тканях печени, в связи с чем печень рассматривают как функциональное депо химических элементов в организме. Костная и мышечная ткани, хотя и содержат в процентном отношении меньшие количества химических элементов, однако, составляя основную массу организма, являются основными депо для большинства химических элементов. Отдельные химические элементы проявляют как бы особое химическое сродство по отношению к некоторым тканям и содержатся в них в больших количествах. Например, цинк в высоких концентрациях обнаруживают в островковой части поджелудочной железы, молибден — в почках, барий — в сетчатой оболочке глаза, стронций — в костях, иод — в щитовидной железе, марганец, бром, хром — в гипофизе и т. д. Следует также иметь в виду, что количественное

содержание химических элементов в аналогичных тканях и органах различных видов животных неодинаково, что нужно рассматривать как проявление химического видового признака.

Большой интерес представляют изменения количества химических элементов в организме при различных патологических состояниях. Например, при инфаркте миокарда снижается уровень цинка в плазме крови, уменьшается также количество никеля, серебра, молибдена и повышается содержание меди в ишемическом очаге инфаркта; при гипертонической болезни содержание лития в крови и эритроцитах уменьшается более чем в два раза. Поэтому количественное определение химических элементов в органах и тканях при различной патологии имеет большое значение для диагностики, лечения и прогнозирования того или иного заболевания.

В организме химические элементы находятся либо в белково-связанном виде, либо в ионном состоянии, т. е. в виде неорганических соединений. Состояние химических элементов в организме, а также характер химических связей зависят от особенностей органов и тканей, в которых находится данный химический элемент. Например, в спинно-мозговой жидкости, бедной белками, медь, марганец, цинк, как правило, находятся в виде неорганических соединений. Работами Г. А. Бабенко установлено, что такие химические элементы, как кремний, алюминий, титан и медь, в тканях головного мозга находятся в белково-связанном виде, тогда как марганец — в ионной форме.

Преобладающее большинство химических элементов содержится в органах и тканях животных и человека в виде комплексных соединений с белками и другими биополимерами. Способность к образованию комплексных соединений обусловлена, главным образом, положением химического элемента в периодической системе, т. е. электронной структурой его атомов. С биологической точки зрения комплексообразующие элементы, по выражению К. Б. Яцимирского, являются «организаторами жизни». Следует отметить, что в настоящее время как в живой, так и в неживой природе насчитывается гораздо больше комплексных, чем других химических соединений. Значительный вклад в развитие координационной теории комплексных соединений внесли русские и советские ученые — Л. А. Чугаев, Н. С. Курнаков,

И. И. Черняев, А. А. Гринберг, В. В. Лебединский, И. В. Тананаев, К. Б. Яцимирский и др.

В организме человека в качестве лигандов (аддендов) в биологические комплексы входят органические соединения, которые называются *биолигандами*. Это белки, аминокислоты и их производные, нуклеиновые кислоты, нуклеотиды, нуклеопротеиды, азотистые основания, пептиды, жирные кислоты, углеводы, витамины, ферменты, гормоны, вода, желчные кислоты, кето- и оксикислоты и другие соединения. Комплексообразующую способность биологических лигандов можно объяснить наличием в их молекулах нескольких функциональных групп разного типа (отсюда многокачественность этих соединений). Например, нуклеиновые кислоты имеют в своем составе карбоксильные $-\text{COOH}$ и аминогруппы $-\text{NH}_2$, причем могут содержать первичные ($-\text{NH}_2$), вторичные ($-\text{NH}-$), третичные ($-\text{N}=\text{}$) атомы азота, которые способны координировать ионы металлов.

Рассматривая вопрос о многокачественности явлений, В. И. Ленин указывал, что любой материальный объект имеет бесчисленное количество «свойств, качеств, сторон взаимоотношений и «опосредствований» со всем остальным миром»¹. Многокачественность — основа бесконечного разнообразия химических превращений веществ как в неживой, так и в живой природе. Это еще одно убедительное доказательство правильности диалектико-материалистического принципа отсутствия в природе каких-либо резких разграничительных, абсолютных граней.

Из большого числа комплексных соединений в качестве примера можно назвать биологические комплексы металлов с так называемой порфириновой системой. Железопорфириновый комплекс (комплексообразователь — ионы Fe^{2+}) входит в состав молекулы гемоглобина, кобальтопорфириновый (комплексообразователь — ионы Co^{2+}) — составляет главную часть молекулы витамина B_{12} , а порфириновое кольцо с ионами Mg^{2+} входит в состав молекулы хлорофилла. Известны и другие биологические комплексы металлов и неметаллов (меди, марганца, железа, хрома, платины, кобальта, кремния, алюминия и др.), играющие важную роль

¹ Ленин В. И. Еще раз о профсоюзах, о текущем моменте и об ошибках гг. Троцкого и Бухарина // Полн. собр. соч.— Т. 42.— С. 289.

в организме. Некоторые из них находят применение в медицинской практике в качестве лекарственных препаратов.

Характерно, что биологические комплексы являются относительно непрочными соединениями и при определенных условиях (наличие растворителя, действие ферментов и т. д.) химические связи разрываются, в результате чего образуются комплексные ионы, активность которых в ряде случаев значительно выше, чем комплексных соединений. В биологических объектах возможно замещение иона одного металла (комплексообразователя) ионом другого, если последний имеет сходное электронное строение, близкие размеры радиуса, энергию гидратации, координационные числа и т. д. Такое замещение, как правило, ослабляет, а иногда даже усиливает активность комплексного соединения. Например, ионы K^+ (радиус R иона 0,133 нм, координационное число 6,8) могут замещаться ионами NH_4^+ (R иона 0,143 нм), а также ионом Tl^+ (R иона 0,149 нм, к. ч. 8); ионы Mg^{2+} (R иона 0,075 нм, к. ч. 6) могут замещаться ионами Mn^{2+} (R иона 0,091 нм, к. ч. 6); ионы Zn^{2+} (R иона 0,083 нм, к. ч. 4,6) замещаются ионами Co^{2+} (R иона 0,082 нм, к. ч. 4,6). Такая замена возможна во многих ферментах, при этом ферменты не теряют, а повышают свою активность.

Образование металлоорганических комплексов имеет большое биологическое значение, поскольку они принимают самое активное участие в обменных процессах, протекающих в организме. Исследованиями установлено, что способность химических элементов к каталитическому действию повышается в миллионы раз, если они образуют органические комплексы. Известно также, что вредные вещества, попадающие в организм извне, удаляются из организма с помощью лигандов, которые связывают их в комплексы.

Изучение протекающих в организме физиологических процессов с участием комплексных соединений на молекулярном уровне является одной из основных задач молодой области химии — бионеорганической химии, возникшей на стыке неорганической химии, биологии и медицины. Основоположниками бионеорганической химии являются В. И. Вернадский, П. Пфейффер, Л. А. Чугаев. Их исследования позволили подойти к пониманию природы химических связей металлов с органическими сое-

динениями в биологических системах. Бионеорганическая химия изучает роль химических элементов в возникновении и развитии различных физиологических и патологических процессов в здоровом и больном организме, на основе металлоорганических соединений создают новые препараты, активно участвуя, таким образом, в борьбе за сохранение здоровья и продление жизни человека. Она связывает традиционные области неорганической, биологической, клинической химии, медицины и науки о питании. Бионеорганическая химия оказывает большое влияние на развитие медико-биологических наук и молекулярной биологии.

Изучение влияния химических элементов на организм животных и человека началось во второй половине XIX ст. Так, уже в 1852 г. имелись данные, свидетельствующие о зависимости функции щитовидной железы от наличия в организме иода; немного позднее появились сообщения о накоплении меди в печени, о влиянии лития на обмен веществ. С. П. Боткин (1888 г.) изучал действие рубидия и цезия на сердце и кровообращение; в 1889 г. было доказано наличие титана в организме человека. Эти и другие исследования положили начало изучению химических элементов как постоянных составных частей тканей живых организмов. Однако на научную основу проблема биологической роли химических элементов была поставлена В. И. Вернадским. Изучая геохимические превращения в земной коре, он установил, что изменения, происходящие в верхних слоях земной коры, оказывают определенное влияние на химический состав живых организмов и протекание в них биохимических реакций, а живые организмы, в свою очередь, обуславливают закономерные миграции химических элементов в природе. В дальнейшем учение о биологической роли химических элементов было развито советскими (А. П. Виноградов, В. В. Ковальский, А. И. Венчиков, М. Я. Школьник, Г. А. Бабенко и др.), а также зарубежными (Шотте, Е. Андервуд и др.) учеными.

А. П. Виноградов и А. И. Войнар связывают биологическую роль и физиологические свойства химических элементов с их физико-химическими особенностями и строением атомов, т. е. местоположением их в периодической системе элементов Д. И. Менделеева. На биологическую роль элементов влияют величина заряда ядра атомов, размеры радиусов атомов и ионов, степень слож-

Таблица 4. Наиболее токсичные для живых организмов химические элементы

Период	Группы							
	I B	II B	VIII B	II A	III A	IV A	V A	VI A
II	—	—	—	Be	—	—	—	—
IV	Cu	Zn	Ni	—	—	—	As	Se
V	Ag	Cd	Pd	—	—	Sn	Sb	Fe
VI	Au	Hg	Pt	—	—	Pb	Bi	—

ности электронных конфигураций, энергия гидратации, значение координационных чисел, наличие сильного электромагнитного поля и т. д. Например, нетрудно заметить, что с увеличением заряда ядра атомов увеличивается токсичность элементов данной группы и уменьшается их содержание в организме (табл. 4).

Биологическая роль химических элементов в организме человека очень многогранна. Макроэлементы в основном играют роль пластического материала в построении тканей, поддерживают осмотическое давление, рН среды, ионное равновесие, кислотно-щелочное равновесие, состояние коллоидов и т. д. Микроэлементы вместе с ферментами, гормонами, витаминами и другими биологически активными веществами участвуют в процессах размножения, роста, обмена белков, жиров, углеводов и т. д. Биологические функции химических элементов в живом организме связаны главным образом с процессами комплексообразования между биологическими лигандами и ионами соответствующих металлов.

Химические элементы играют важную роль в возникновении болезней человека и в первую очередь сердечно-сосудистых заболеваний, сахарного диабета и т. д. По данным литературы, такие элементы, как Mg, Ca, Cr, Cu, Zn, Se, Cd, связаны с уровнями заболеваемости и смертности и географическим распространением сердечно-сосудистых заболеваний, тогда как влияние Li, F, Si, V, Mn, Mo, I, Hg, Pb на эти заболевания не имеет первостепенной важности. Известны также эндемические болезни, вызываемые недостатком Co, Zn, I (эндемический зоб и др.), а также недостатком или избытком Cu, F, Mn, Se. Хотя еще не известны заболевания животных, вызываемые недостатком B, Sr, P, однако установлено,

что избыток этих элементов в естественной среде может вызвать эндемические болезни животных и человека.

Участие химических элементов в физиологических процессах может осуществляться двумя путями: 1) ион атома входит в структуру фермента в качестве комплексообразователя (металл-активатор); 2) элемент является связующим звеном между системами фермент — субстрат. В настоящее время известно около 200 ферментов, в состав которых в качестве комплексообразователей и активаторов входят химические элементы. В то же время некоторые химические элементы могут блокировать активные центры молекул ферментов. Влияние химических элементов на биологические процессы может осуществляться и через нуклеиновые кислоты. Химические элементы входят либо в состав ферментов, которые активируют синтез и распад нуклеиновых кислот, либо непосредственно в комплексные соединения с нуклеиновыми кислотами. Кроме того, химические элементы способствуют стабилизации структуры нуклеиновых кислот, влияют на их пространственную конфигурацию. Такое же участие принимают химические элементы и в обмене витаминов, гормонов и других биологически активных соединений.

Следует различать специфическое и неспецифическое влияние химических элементов на обменные процессы. Примеры *специфического* влияния: взаимосвязь между обменом цинка в ткани поджелудочной железы и продукцией инсулина, влияние марганца на железы внутренней секреции, влияние иода на функцию щитовидной железы и т. д. *Неспецифическое* влияние, например, на функцию щитовидной железы наблюдается для таких микроэлементов, как медь, кобальт, марганец, фтор и др. В. И. Вернадский отмечал, что различные стабильные нуклиды одного и того же химического элемента не идентичны по своему биологическому действию. Это положение было подтверждено экспериментально Г. А. Бабенко, который установил неидентичное влияние ^{63}Si и ^{65}Si на усвоение глюкозы дрожжевыми клетками, а также на уровень глюкозы в крови кроликов.

Установлено, что химические элементы активно влияют на процессы кроветворения. Так, в образовании крови принимает участие большинство элементов четвертого периода периодической системы, причем гемопоэтические свойства этих элементов нарастают от титана до меди,

а затем убывают. Большую биологическую роль выполняют химические элементы в окислительно-восстановительных процессах, протекающих в организме. Обмен веществ, как основа жизни, невозможен без окислительно-восстановительных реакций. В живом организме все проявления жизни (рост, движение и т. д.) осуществляются благодаря окислительно-восстановительным процессам, в результате которых высвобождается энергия. Многие химические элементы оказывают положительное влияние на иммуногенез (защитные и приспособительные реакции организма), повышая фагоцитарную активность лейкоцитов, способствуя образованию агглютининов, антитоксинов, а также влияют на проницаемость сосудов и тканей, от чего во многом зависит резистентность организма по отношению к болезнетворным агентам.

Химические элементы играют важную роль в трудовой деятельности человека. Например, имеются сведения о том, что при тяжелом физическом труде потребность организма в химических элементах выше, чем при легком. Некоторые химические элементы (кальций, фосфор, фтор, иод, алюминий, кремний) влияют на минерализацию и реминерализацию костной ткани и зубов. Экспериментальные и клинические данные дают основание отнести химические элементы к факторам, которые активно влияют на состояние зубов. Кариезрезистентность, или кариезвосприимчивость, зубов можно рассматривать как следствие влияния на организм комплекса химических элементов. Химические элементы участвуют также в обезвреживании токсических веществ, приспособлении организма к окружающей среде, мобилизуют защитные функции организма против воздействия вредных факторов, устраняют усталость, улучшают настроение, поднимают жизненный тонус и т. д.

В последнее время химические элементы приобретают большое значение в судебно-медицинской экспертизе. Элементный анализ помогает расследовать самые различные преступления, например, он облегчает идентификацию биологического материала и идентификацию причин смерти.

Химические элементы, создающие условия для нормальной жизнедеятельности организма, могут служить показателем определенных его состояний: болезни, травмы, отравления. Однако для этого необходимо знать,

как распределяются элементы в тканях и органах, каково их количество, соотношение и т. д. Например, при алкогольном отравлении под влиянием этилового спирта в печени повышается содержание кальция, но становится меньше калия и натрия; в сердце и почках, напротив, содержание кальция уменьшается. Различным оказывается состав химических элементов в легких в зависимости от того, умер ли человек своей смертью в результате пневмонии или насильственной смертью от удушья. Поэтому химические методы определения состава химических элементов в органах и тканях в настоящее время широко используются в судебно-медицинской экспертизе.

Имеются также сведения о влиянии химических элементов на продолжительность жизни человека. Однако экспериментальные данные о влиянии химических элементов на механизм старения носят еще противоречивый характер. Установлено, что возраст влияет на количество элементов, находящихся в организме человека. Например, содержание кадмия в почках и молибдена в печени с возрастом повышается. В печени взрослых содержится молибдена в 10 раз больше, чем в печени новорожденных. Максимальное содержание цинка наблюдается в молодом организме, особенно в период созревания, затем оно понижается, а в пожилом возрасте доходит до минимума (глубина дефицита цинка нарастает с возрастом). В пожилом возрасте наблюдается также отрицательный баланс ванадия, хрома и других микроэлементов. Данные по содержанию химических элементов в организме вызывают интерес у геронтологов и имеют определенное значение в предупреждении старения.

Лабораторными и экспериментальными исследованиями, а также клиническими наблюдениями твердо установлено, что многие заболевания (эндемический зоб, эндемическая подагра, кариес зубов и др.) обусловлены не только избыточным или недостаточным поступлением в организм определенных химических элементов, но и диспропорцией в их соотношении. Нарушение определенного равновесия между химическими элементами в организме — это заболевание. При патологических состояниях организма содержание химических элементов в тканях претерпевает определенные изменения. Изменения в распределении химических элементов между тканями организма и их количественные изменения при развитии того или иного патологического состояния следует рас-

сматривать как проявление компенсаторно-защитных механизмов или как следствие нарушения регуляторных механизмов, поддерживающих необходимое для нормального течения обменных процессов соотношение между химическими элементами в тканях организма. Эти изменения могут служить диагностическим тестом и прогнозом того или иного заболевания.

* * *

Приступая к изучению химических элементов, следует помнить, что основой для изучения свойств элементов, их биологической роли является открытый Д. И. Менделеевым периодический закон и созданная им периодическая система химических элементов. Открытие периодического закона и создание периодической системы химических элементов имели и имеют огромное значение для развития не только химии, но и философии, для всего нашего миропонимания. Значение открытия Д. И. Менделеева глубоко оценил Ф. Энгельс: «Менделеев, применив бессознательно гегелевский закон о переходе количества в качество, совершил научный подвиг, который смело можно поставить рядом с открытием Лавуазье, вычислившего орбиту еще не известной планеты — Нептуна»¹. В. Рамзай заслуженно назвал периодический закон «истинным компасом исследователя», а Коулсон писал, что «идея периодической системы элементов является работой гения» и что «совершенно заслуженно она стала частью основного ядра мировой науки».

Теория строения атомов химических элементов раскрыла физический смысл периодического закона, а именно: по мере увеличения заряда ядра происходит закономерная периодическая повторяемость сходных электронных структур и, следовательно, периодическая повторяемость свойств элементов. Заряд ядра определяет электронную структуру атомов, от которой зависят химические свойства элементов.

Вскрывая зависимость между величиной заряда ядра атома и его свойствами, периодический закон явился блестящим подтверждением одного из всеобщих законов развития природы — закона перехода количественных

¹ Энгельс Ф. Диалектика природы // Маркс К., Энгельс Ф. Соч.— 2-е изд.— Т. 20.— С. 389.

изменений в качественные. Так, в группах периодической системы сверху вниз количественные изменения (увеличение зарядов ядер атомов, их радиусов и т. д.) приводят к качественным изменениям (ослабляются неметаллические и усиливаются металлические свойства).

Периоды и группы периодической системы содержат, с одной стороны, сходные по своим свойствам элементы, например с одинаковой степенью окисления (сходство в группах) или с одинаковым числом энергетических уровней (сходство в периодах), а с другой, — это совершенно различные по свойствам элементы как в периодах, так и в группах: каждый период начинается металлом, а заканчивается благородным газом (например, II период: Li — Ne); в группах сверху вниз, исключая I A и II A группы, каждая группа начинается неметаллом, а заканчивается элементом с металлическими свойствами (например, IV A группа: C, Si, Ge, Sn, Pb). Здесь ярко проявляется закон диалектики — закон единства и борьбы противоположностей.

Д. И. Менделеев показал, что различие между металлами и неметаллами не абсолютно, что между ними существуют тесная связь, взаимные переходы. В периодической системе элементов диалектически объединены в периодах и группах металлы и неметаллы. При переходе от одного периода к другому все галогены (каждый в своем периоде) полностью отрицают металлические свойства щелочных металлов, которыми начинаются периоды. Это явление раскрывает весьма важный закон развития природы, общества и мышления — закон отрицания отрицания. Отражая, с одной стороны, коренное изменение старого качества, с другой, — преемственность между старым и новым качеством, этот закон определяет направление, общую тенденцию развития.

При изучении свойств химических элементов и их биологической роли удобнее всего пользоваться периодической системой элементов Д. И. Менделеева в длиннопериодном ее варианте. Как известно, в зависимости от электронной конфигурации атомов, т. е. последовательного заполнения электронами энергетических уровней и подуровней в атоме, все элементы делят на *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементы (или так называемые семейства *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементов). В длиннопериодном варианте периодической системы *s*- и *p*-элементы обозначены группами А. Номер группы указывает на количество валентных элект-

тронов (I A — валентные $1s^1$ -электроны); у атомов *s*- и *p*-элементов валентные электроны находятся на внешнем энергетическом уровне; *d*-элементы обозначены группами В; у атомов *d*-элементов валентные электроны размещены на *s*-подуровне внешнего и на *d*-подуровне предпоследнего уровня. К *f*-элементам относятся элементы, в атомах которых электроны застраивают *f*-подуровень третьего снаружи энергетического уровня (это валентные электроны).

При установлении зависимости химических свойств элементов от строения электронных оболочек их атомов необходимо учитывать не только число электронов в атомах и их распределение по уровням, но и относительные размеры атомов и ионов, так как с изменением размеров радиусов атомов связано изменение того или иного свойства элемента при сходных электронных структурах атомов (табл. 5).

Т а б л и ц а 5. Электронная структура и физические константы элементов I A группы

Символ элемента	Электронная конфигурация	Радиус атома, нм	Потенциал ионизации, В
Li	$1s^2 2s^1$	0,156	5,39
Na	$\dots 2s^2 2p^6 3s^1$	0,192	5,14
K	$\dots 3s^2 3p^6 4s^1$	0,238	4,34
Rb	$\dots 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1$	0,251	4,17
Cs	$\dots 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^1$	0,270	3,89
Fr	$\dots 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 7s^1$	0,280	3,98

Как следует из данных таблицы, атомы указанных элементов характеризуются сходным строением электронных оболочек. У них только один электрон может принимать участие в образовании химической связи, степень окисления всегда постоянна и равна +1. Нетрудно заметить, что в направлении сверху вниз увеличивается число квантовых слоев, а это, в свою очередь, влечет за собой увеличение радиусов атомов и уменьшение потенциала ионизации, что приводит к усилению металлических свойств элементов.

В периодах слева направо с увеличением заряда ядра электроны сильнее притягиваются к ядрам, в результате чего радиусы атомов уменьшаются (радиус атома лития равен 0,156 нм, а атома фтора 0,072 нм). Это приводит

к увеличению потенциала ионизации. В конечном счете в периодах слева направо металлические свойства элементов ослабевают или вовсе исчезают.

Периодический закон и периодическая система химических элементов имеют также большое биологическое значение. Как в свое время Д. И. Менделеев, используя периодический закон и периодическую систему, предсказал возможность существования неоткрытых химических элементов и их свойства, так на основании периодического закона и периодической системы с большой долей вероятности возможно предсказать элементы, которые будут играть определенную биологическую роль и являться жизненно необходимыми. Например, по положению в периодической системе лития и бериллия можно предполагать, что они будут участвовать в ферментных системах; положение алюминия и кремния указывает на возможность образования ими биологически активных комплексов и т. д.

Биологические свойства химических элементов зависят от их физических и химических свойств (радиуса атома, числа электронов, потенциала ионизации и т. д.), а последние в свою очередь зависят от величины заряда атома, т. е. от местоположения химического элемента в периодической системе Д. И. Менделеева. Дальнейшее изучение физических и химических свойств элементов в определенной мере позволит судить о влиянии тех или иных химических элементов на биологические процессы, т. е. об их биологической роли.

Глава II

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ s-ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

К семейству s-элементов относятся элементы I A группы (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) и элементы II A группы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) периодической системы, а также водород (H) и гелий (He). Общим для s-элементов является то, что в их атомах электронами застраивается s-подуровень внешнего энергетического уровня. Элементы I A группы на внешнем уровне имеют по одному s-электрону, а на предпоследнем — по восемь, кроме лития, у которого их два. У элементов II A группы на внешнем уровне содержится по два s-электрона, на пред-

последнем — по восемь, кроме бериллия (два электрона).

Характерным свойством элементов I A и II A групп является то, что их атомы легко отдают валентные s-электроны, проявляя при этом восстановительные свойства, которые в группах в направлении сверху вниз (в связи с увеличением радиусов атомов и уменьшением потенциала ионизации) усиливаются. Все элементы этих групп — металлы с сильно выраженными восстановительными свойствами.

Как отмечалось выше, элементы I A группы имеют одинаковую электронную конфигурацию, но, несмотря на это, свойства элементов калия, рубидия и цезия отличаются от свойств натрия и особенно лития. Это можно объяснить различиями в размерах радиусов их атомов и ионов, потенциалах ионизации, координационных числах (для Li и Na координационное число равно 4, а для K, Rb и Cs — 4—10). Поэтому в живом организме Li может замещать Na, и наоборот. На этом их свойстве основано, например, лечение солями натрия при отравлении соединениями лития. Сходством химических свойств лития и натрия объясняется и близкое их биологическое действие, например влияние на ферментные системы — они оба ингибируют некоторые ферменты. Калий, рубидий, цезий, франций (электронные аналоги) отличаются по химическим свойствам от лития и натрия, в первую очередь в связи с наличием у атома калия и его аналогов свободных d-орбиталей. Различия в химических свойствах элементов I A группы определяют и различные функции этих элементов в живом организме. Так, ионы Na^+ и Li^+ — это межклеточные ионы, тогда как ионы K^+ и его аналоги являются внутриклеточными

Таблица 6. Содержание некоторых катионов в морской воде и плазме крови человека, г/л

Жидкость	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
Морская вода первичного океана	1,0	0,036	0,121	0,039
современного океана	1,0	1,60—2,50	0,0001—0,010	0,10
Плазма крови человека	3,0—3,4	0,16—0,23	0,017—0,020	0,09—0,11

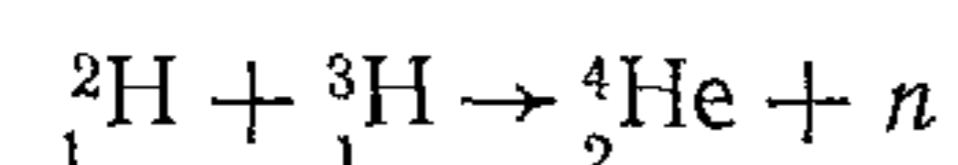
ионами. Далее, ионы Na^+ необходимы для сокращения мышц, например сердечной мышцы, в то время как ионы K^+ способствуют расслаблению мышц.

Массовая доля таких *s*-элементов, как Na, K, Mg, Ca, в организме человека довольно значительна (соответственно 0,25 %; 0,22; 0,04; 1,4 %). В то же время содержание этих элементов в плазме крови человека хотя и незначительно, но отличается от концентрации их в морской воде, что связано, по-видимому, с эволюцией живых организмов и приспособлением их к наземному способу существования (табл. 6).

§ 4. ВОДОРОД. СОЕДИНЕНИЯ ВОДОРОДА

Водород

Атом водорода по сравнению с атомами других элементов имеет простейшую структуру. Однако это не означает, что его химия наиболее проста. Атом водорода состоит из ядра с зарядом $+1$ и одного электрона. Известны три нуклида водорода: протий ${}^1_1\text{H}$, дейтерий ${}^2_1\text{H}$ (D) и тритий ${}^3_1\text{H}$ (T). Протий и дейтерий стабильны, тритий — радиоактивен (период полураспада 12,5 лет). Нуклиды водорода дейтерий и тритий могли бы стать практически неисчерпаемым источником энергии для человечества, так как при образовании ядра гелия из ядер дейтерия и трития



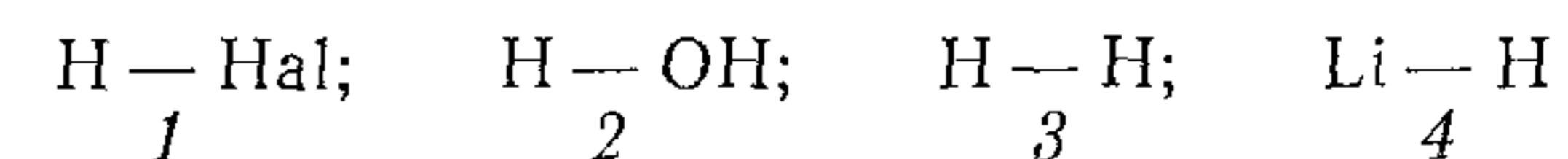
на каждый атом реакционной смеси выделяется энергии почти в 5 раз больше, чем при распаде 1 г урана ${}^{235}\text{U}$ (запас дейтерия на Земле около $4 \cdot 10^{13}$ т). Однако для проведения реакций ядерного синтеза подобного типа (термоядерных реакций) необходима очень высокая температура. В настоящее время в ряде стран ведутся интенсивные исследования в этом направлении.

Обычная форма существования водорода в свободном состоянии — двухатомная молекула. В форме соединений водород является одним из наиболее распространенных элементов во Вселенной и составляет около 1 % массы земной коры (считая воду и воздух). Он составляет примерно половину массы Солнца и большинства звезд. Известны соединения водорода со всеми эле-

ментами, кроме благородных газов. Водород образует больше соединений, чем любой другой элемент.

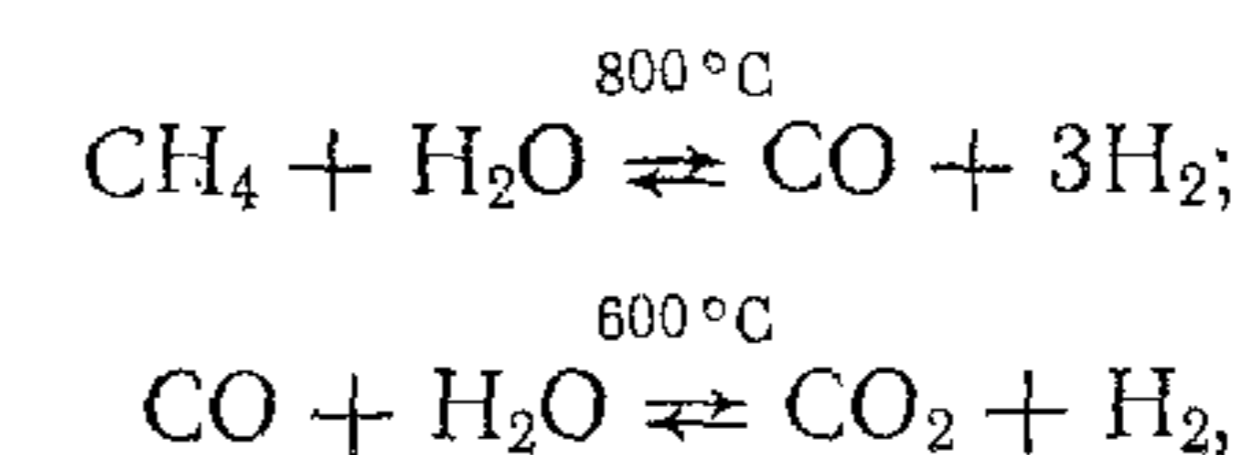
Водород занимает особое положение в периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Несмотря на ряд общих свойств его со щелочными металлами (сходный характер спектра, образование иона H^+ , восстановительная способность, реакции взаимного вытеснения металлов и водорода), имеются и отличительные черты. Так, ион водорода несоизмеримо меньше ионов щелочных металлов, потенциал ионизации почти в три раза больше, восстановительная активность проявляется лишь при высокой температуре и т. д. С другой стороны, можно отметить свойства, которые объединяют водород с галогенами (образование гидрид-иона H^- , подобно ионам галогенов F^- , Cl^- , Br^- , I^- , газообразное состояние водорода, двухатомность его молекул и т. д.). Разумеется, нельзя не учитывать и отличие водорода от галогенов как *p*-элементов. Однако аналогия в свойствах водорода и галогенов более значительна, чем между водородом и щелочными металлами. Следовательно, правильнее считать водород неполным аналогом фтора и располагать его в периодической системе элементов над фтором, а над литием помещать его лишь в скобках и изучать здесь только потому, что он является *s*-элементом.

Таким образом, свойства водорода (как и всех химических элементов) не носят абсолютного характера, а проявляются во взаимодействии с другими химическими элементами. Как известно, впервые такой вывод был сделан Р. Бойлем. По Бойлю, «свойства тел не носят абсолютного характера», они зависят от «взаимоотношений между материальными компонентами» (т. е. химическими элементами). В дальнейшем экспериментально были установлены резкие изменения свойств связанных атомов. Например, водород в ряду



изменяет свои свойства от катиона (1) до аниона (4).

В промышленности водород получают главным образом из природного газа:



а также электролизом воды, в лабораторных условиях — взаимодействием цинка с соляной кислотой. Мировое производство водорода превысило 30 млн т в год.

Водород — бесцветный газ, не имеющий запаха, самый легкий из всех газов (в 14,4 раза легче воздуха), очень мало растворяется в воде, но в некоторых металлах (никель, палладий, платина) растворяется в значительных количествах. Атом водорода, имея один электрон, образует лишь двухатомные молекулы. Возможны молекулы легкого водорода — протия H_2 , тяжелого водорода — дейтерия D_2 и искусственно полученного радиоактивного трития T_2 , а также смешанные молекулы протодейтерия HD , прототрития HT , дейтеротрития DT .

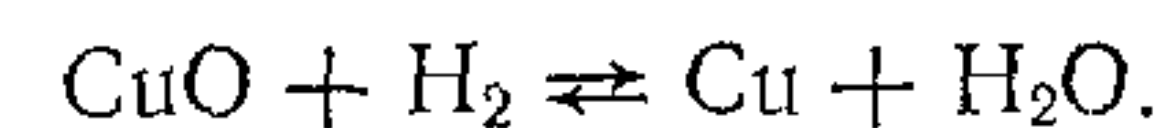
Химия водорода проявляется главным образом в трех электронных процессах.

1. *Потеря валентного электрона.* Потеря одного валентного электрона приводит к образованию иона водорода H^+ . Этот ион представляет собой протон, который обладает способностью возмущать электронные облака, окружающие другие атомы. Поэтому протон никогда не существует как таковой, он неизменно соединяется с другими атомами или молекулами (например, с водой он образует ион гидроксония H_3O^+).

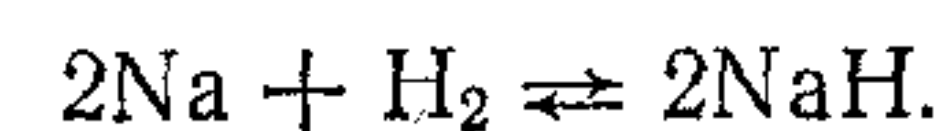
2. *Приобретение электрона.* Атом водорода может присоединять электрон, образуя при этом гидрид-ион H^- . Такой свободный ион, вероятно, существует в солеобразных гидридах (например, KH , CaH_2).

3. *Образование связи при возникновении общей электронной пары.* Когда атом водорода приобретает s^2 -конфигурацию, это означает, что возникает связь при образовании общей электронной пары. Эта связь может быть неполярной, как, например, в молекуле H_2 , или полярной, например в молекуле HCl .

Таким образом, водород в соединениях может иметь степени окисления -1 и $+1$, т. е. для него характерна двойственная химическая природа: он проявляет как восстановительные, так и окислительные свойства. Восстановительные свойства водорода используют для получения простых веществ:



Как окислитель водород взаимодействует с активными металлами:



Водород широко используется в народном хозяйстве, например, для синтеза аммиака, метанола, хлороводорода, для гидрогенизации твердого и жидкого топлива, жиров и т. д. Твердый водород представляет интерес как реактивное топливо. Водород используют также для охлаждения мощных генераторов электрического тока. В атомной энергетике для осуществления ядерных реакций большое значение имеют нуклиды водорода — тритий и дейтерий. Радиоактивные нуклиды многих химических элементов, в том числе и водорода (тритий), нашли широкое применение во многих отраслях науки и техники, например при изучении механизмов химических реакций. Кроме того, они используются в биологии, биохимии и медицине. Ввиду широкой распространенности водородных соединений большое значение для химии и биологии приобретает радиоактивность наиболее тяжелого нуклида водорода — трития (T), который претерпевает превращение по схеме ${}^3H \rightleftharpoons {}^3He + \beta$. Период полураспада трития около 12,5 лет, т. е. он довольно долговечен.

Водород является одним из самых распространенных элементов в мире, отсюда его значение как составной части живого вещества. Водород — не только начало для синтеза всех сложных ядер, он является одним из «носителей» жизни. Водород входит в состав воды, своеобразной жизненной среды, между молекулами которой образуются водородные связи, имеющие большое значение в структурировании белков и нуклеиновых кислот. Водород образует прочные химические связи и, присоединяясь к углеродным каркасам, предохраняет их от полимеризации до структур графита. Органические вещества покрываются водородной оболочкой, поэтому они слабо притягиваются друг к другу и при обычных температурах образуют газы, жидкости или легкоплавкие вещества, играющие важную роль в обмене веществ в живых организмах. В процессе дыхания водород экзотермически образует воду и служит, как и кислород, для выделения энергии, необходимой для жизни.

Водород является одним из шести элементов-органогенов (углерод, водород, кислород, азот, фосфор, сера), которые составляют 97,4 % массы человеческого тела. В организме человека содержится около 10 % водорода, который находится в основном в ковалентно связанном состоянии с углеродом, азотом, серой и другими элемен-

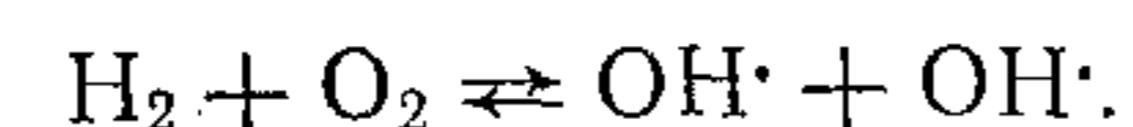
тами. В небольшом количестве водород находится в виде иона гидроксония H_3O^+ , который обладает важными биологическими свойствами. Он участвует в поддержании кислотно-основного равновесия, способствует реакции гидролиза в желудочном содержимом, обладает бактерицидными свойствами (убивает микроорганизмы). Очень важным свойством водорода является его участие в образовании водородных связей, в том числе и специфических водородных связей между аденином, тиминном, гуанином и цитозином в молекуле ДНК.

Водород входит в состав различных органических и неорганических веществ, играющих важную биологическую роль в организме человека. Так, массовая доля водорода в белках колеблется от 6,5 до 7,3 %, он является основной частью таких биологически важных веществ, как витамины, гормоны, ферменты, вода и т. д.

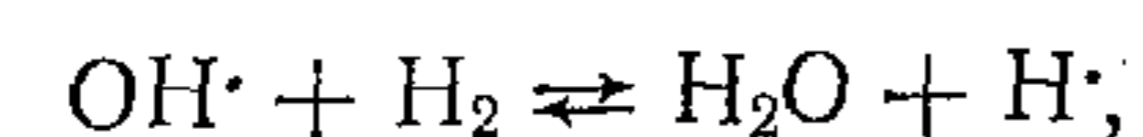
Вода

Вода — одно из самых важных и самых распространенных на Земле химических веществ. Почти 3/4 поверхности земного шара покрыты водой, образующей океаны, моря, реки и озера.

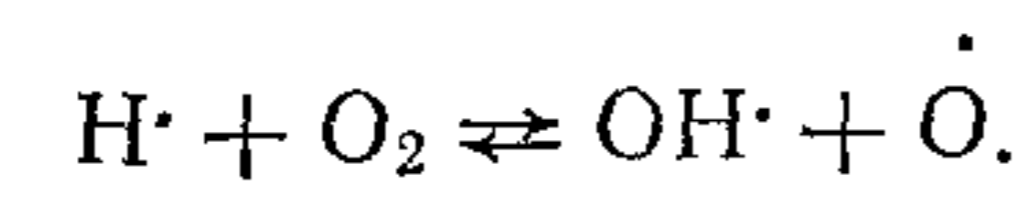
Образование молекулы воды из простых веществ (водорода и кислорода) происходит по цепному механизму при нагревании или электрическом разряде:



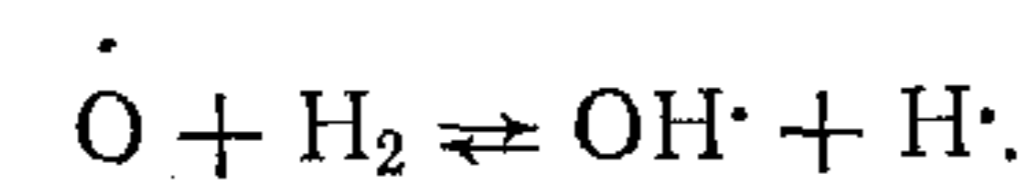
Радикалы $\text{OH}\cdot$ легко реагируют с молекулой водорода, что приводит к образованию молекулы воды и свободного атома водорода:



который реагирует с молекулой кислорода, образуя уже две новые активные частицы:



Атом кислорода, реагируя с молекулой H_2 , в свою очередь может породить два новых активных центра:



Таким образом, происходит спонтанное увеличение числа активных частиц, и если обрывы цепей не препят-

ствуют этому процессу, скорость реакции резко возрастает.

Молекула воды имеет угловое строение. Входящие в ее состав ядра образуют равнобедренный треугольник, в основании которого находятся два протона, а в вершине — ядро атома кислорода. Длина каждой связи $\text{O} - \text{H}$ близка к 0,1 нм, расстояние между ядрами атомов водорода равно около 0,15 нм; угол между связями $\text{H} - \text{OH}$ равен $104^\circ 54'$. Это расширение валентного угла, которое объясняется несимметричным строением молекулы и взаимным отталкиванием атомов водорода:

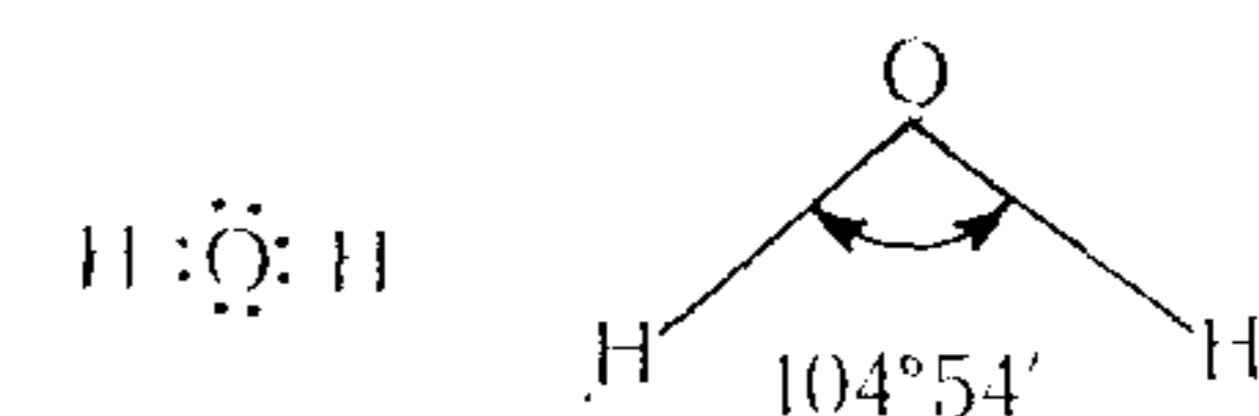


Схема строения молекулы воды

Молекулярная масса воды в парообразном состоянии равна 18,02 и отвечает ее простейшей формуле H_2O . Однако молекулярная масса жидкой воды выше. Это свидетельствует о том, что в жидкой воде происходит ассоциация (соединение) молекул в более сложные агрегаты. Такой вывод подтверждается и аномально высокими значениями температур плавления и кипения воды. Ассоциация молекул воды вызвана образованием между ними водородных связей.

Вода хорошо растворяет большинство веществ (неорганических и органических), так как она обладает очень высокой диэлектрической проницаемостью (около 80). Ее молекулы имеют тенденцию соединяться с ионами соли с образованием гидратированных ионов. Эти свойства обусловлены большим электрическим дипольным моментом молекулы воды.

Молекула воды отличается большой устойчивостью к нагреванию. Даже при температуре 2000°C степень ее диссоциации не превышает 2 %.

Вода — весьма реакционноспособное вещество. Оксиды многих металлов и неметаллов соединяются с водой, образуя основания и кислоты. Некоторые соли образуют с водой кристаллогидраты; активные металлы взаимодействуют с водой, выделяя водород. Вода обладает также каталитической способностью. В отсутствие следов влаги практически не протекают некоторые обычные

реакции, например, хлор не взаимодействует с металлами, натрий не окисляется в атмосфере воздуха и т. д.

Тяжелая вода. При электролизе обычной воды разлагаются на водород и кислород преимущественно молекулы $^1\text{H}_2\text{O}$ ($M = 18,02$), а молекулы $^2\text{H}_2\text{O}$ ($M = 20$) накапливаются в остатке. Дальнейший длительный электролиз с последующей перегонкой остатка дает практически в чистом состоянии «тяжелую воду» ($^2\text{H}_2\text{O}$). По своим физическим и химическим свойствам тяжелая вода заметно отличается от обычной. Температура заморозки ее $+3,8^\circ\text{C}$, температура кипения $101,4^\circ\text{C}$, плотность $1,1059\text{ г/см}^3$ при 20°C . Растворимость солей в тяжелой воде меньше, чем в обычной. Химические и биологические реакции с тяжелой водой протекают медленнее, чем с обычной. Обнаружено также биологическое действие тяжелой воды на некоторые организмы. Интересный опыт проведен с окрашенными бактериями, помещенными в тяжелую воду. За полтора года водород в их организмах полностью заместился дейтерием. Пока бактерии не приспособились к новой среде, нормальный процесс деления их клеток был нарушен и на некоторых появились уродливые образования, однако затем все процессы нормализовались. Такие «дейтериевые» бактерии перестали вырабатывать красящие пигменты, зато приобрели способность переносить воздействие больших доз радиации.

Тяжелая вода широко применяется также в технике, например, в качестве замедлителя нейтронов в ядерных реакторах.

Различные комбинации трех устойчивых нуклидов кислорода (^{16}O , ^{17}O , ^{18}O) с нуклидами водорода (^1H , D , T) дают возможность получить молекулы воды весьма разнообразного состава. Из них «сверхтяжелая» вода — T_2^{18}O — предположительно характеризуется следующими константами: $T_{\text{пл}} = 9^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 104^\circ\text{C}$, плотность $1,33\text{ г/см}^3$.

Дистиллированная вода — бесцветная прозрачная жидкость без запаха и вкуса. $M = 18,02$; $\text{pH} = 5,0\text{--}6,8$. Это фармакопейный препарат. Дистиллированная вода не должна содержать нитратов, нитритов, аммиака и не должна давать реакций на хлориды, сульфаты, кальций, тяжелые металлы и CO_2 . Хранят дистиллированную воду в закрытых сосудах.

Дистиллированная вода широко применяется в фар-

мацевтическом деле и медицине. Например, на дистиллированной воде готовят многие лекарственные формы (растворы, настои, отвары и т. д.). В медицинской практике дистиллированную воду применяют как лечебное средство. Так, в дерматологии ее используют как противозудное средство, назначают для лечения невралгий, гангрены и т. д.

Вода для инъекций. Вода для инъекций также является фармакопейным препаратом. Она должна удовлетворять требованиям, предъявляемым к дистиллированной воде. Кроме того, вода для инъекций не должна содержать пирогенных веществ (*апирогенная вода*). Хранят ее в асептических условиях. Вода годна к употреблению в течение 24 ч. Апирогенная вода применяется для приготовления инъекционных растворов многих лекарственных веществ.

Пирогенная вода — это вода (в том числе и дистиллированная), загрязненная пирогенными бактериями или продуктами их жизнедеятельности. *Пирогены* (название условное) — вещества бактериального происхождения или продукты жизнедеятельности, выделяемые бактериями, плесневыми и дрожжевыми грибами, которые, попадая в организм (экзогенные пирогены), вызывают побочные пирогенные реакции (озноб, повышение температуры тела, головные боли, нарушение сердечно-сосудистой деятельности и т. д.). В больших дозах пирогены оказывают токсическое действие. Пирогенными свойствами при определенных условиях обладают также нормальные ткани (эндогенные пирогены). Особую опасность представляет загрязнение бактериальными пирогенами дистиллированной воды, которая используется для приготовления лекарственных средств, вводимых парентерально. В то же время пирогенные вещества, обладая широким спектром физиологического действия, с каждым годом находят все более широкое применение для лечения самых различных заболеваний. Например, пирогенотерапия — это лечение искусственно вызванной лихорадкой. Однако проблема устранения побочных реакций при парентеральном введении лекарств привлекает широкое внимание, и прежде всего это относится к проблеме получения апирогенной воды.

Для получения апирогенной бидистиллированной воды производят двойную перегонку с соблюдением асептических условий, и приготовленный бидистиллят или

раствор лекарственных веществ немедленно стерилизуют в автоклаве. Кроме того, для получения апиrogenной воды разработаны специальные конструкции аппаратов, а также различные фильтры, удерживающие пирогенные вещества в электромагнитном поле.

Воду для инъекций или раствор лекарственного вещества считают непирогенными, если после их введения ни у одного из трех подопытных кроликов ни при одном из трех измерений не наблюдалось повышения температуры более чем на $0,6^{\circ}\text{C}$ по сравнению с исходной температурой, а в сумме повышение температуры у трех кроликов не превышало $1,4^{\circ}\text{C}$ (X Государственная фармакопея).

Биологическая роль воды. Вода является важнейшей составной частью организма и играет исключительную роль в жизни человека. Жизнь без воды невозможна. Без пищи человек может находиться значительно дольше, чем без воды. У взрослых массовая доля воды в организме составляет около 70 %. В различных органах и тканях содержание воды неодинаково — от 20 % в костях до 85 % в тканях головного мозга. В биологических жидкостях содержание воды также различно: в желудочном содержимом — 99,5 %, в слюне — 99,4 %, в плазме крови — 92 %, в лимфе — 90 %, в моче — 83 %.

Суточная потребность взрослых в воде составляет в среднем 3 л. У детей потребность в воде значительно выше в расчете на килограмм массы тела (у взрослого человека она равна 40 г на 1 кг, а у ребенка — 150—160 г). Вода, поступающая в организм в виде питья и в составе пищевых продуктов, называется *экзогенной*; вода, которая образуется в процессе обмена веществ (при окислительном распаде в организме белков, жиров, углеводов), — *эндогенной*. В нормальных условиях в организме взрослого человека потребление воды и ее выделение находятся в состоянии динамического равновесия (за сутки из организма выделяется почками 1,2—1,5 л воды, кожей — около 0,5 л, легкими — 0,2—0,3 л).

Важным свойством воды является обеспечение электролитической диссоциации в узком интервале температур (от 0 до $60\text{--}100^{\circ}\text{C}$), т. е. в благоприятной для жизни области. Вода образует гидратированные ионы $\text{H}^+ \cdot \text{aq}$ и $\text{OH}^- \cdot \text{aq}$, которые могут легко мигрировать (особенно H^+) от молекулы к молекуле, действуя каталитически на многие реакции и составляющие основу pH

внутренней среды организма. С помощью воды происходит материальный обмен мембраны, который не «засоряет» живые организмы твердыми кристаллами. Благодаря наличию водородных связей жидкая вода не смешивается с жирами и в живом организме образует границы раздела между фазами, способствуя возникновению поверхностных явлений и изоляции некоторых веществ, что является в ряде случаев выгодным для протекания биохимических процессов.

В организмах растений, животных и человека вода является не только «универсальным растворителем», но и активным участником самых разнообразных реакций обмена веществ (гидролиз, гидратация, набухание и др.). Она выполняет роль транспортной системы — перенос питательных веществ, ферментов, продуктов метаболизма, газов, антител и др. С помощью воды поддерживается состояние гомеостаза (кислотно-основное, осмотическое, гемодинамическое, термическое равновесие). Вода необходима для образования секретов и экскретов, а также обеспечения определенного тургора тканей.

Вода обладает большой теплоемкостью, т. е. способностью поглощать теплоту при минимальном изменении своей температуры. Это обусловлено тем, что расположенные рядом молекулы воды, находящейся в жидком или твердом состоянии (лед), удерживаются вместе водородными связями, и определенное количество теплоты расходуется на разрыв этих связей. Таким образом, вода предохраняет клетку от резких изменений температуры. Вода обладает способностью поглощать большое количество теплоты при переходе из жидкого состояния в парообразное, что позволяет организму освобождаться от избытка теплоты путем испарения воды. Кроме того, характерная для воды высокая теплопроводность создает возможность равномерного распределения теплоты между тканями организма.

Таким образом, уникальные свойства воды (высокая теплоемкость, низкая вязкость, высокая плотность в жидком состоянии по сравнению с твердым, высокое значение диэлектрической проницаемости, полярность ее молекул, образование водородных связей, относительная легкость протекания процессов гидратации и гидролиза и т. д.) обуславливают ее участие во всех биохимических процессах, происходящих в живом организме.

Минеральные воды

Основоположником гидрогеологии (а точнее, минералогии воды) является академик В. И. Вернадский. Развивая учение о единстве вод Земли, он в то же время предложил их классификацию по химическому составу и каждый из видов воды считал отдельным минералом.

Минеральными называются природные воды, обладающие способностью физиологического воздействия на организм человека. В Советском Союзе насчитывается более 500 курортов и санаториев, где одним из важных лечебных средств являются минеральные воды. Лечебное действие минеральных вод определяется, прежде всего, солевым или газовым составом или наличием других полезных биологически активных компонентов (микроэлементов, органических веществ, радиоактивных элементов). Особую группу составляют природные радиоактивные воды (радоновые, радиевые, урановые), содержащие радон, радий, уран. Для лечебных целей применяются только радоновые воды. Они получили широкое признание как в СССР, так и за рубежом. Радоновые воды подразделяются на воды простого состава (Rn — единственный лечебный компонент) и воды сложного состава (Rn в сочетании с другими лечебными компонентами).

Солевой (химический) состав и лечебные свойства минеральных вод обуславливаются различным сочетанием шести главных ионов: три катиона — ион натрия Na^+ , ион кальция Ca^{2+} , ион магния Mg^{2+} и три аниона — ион хлора Cl^- , сульфат-ион SO_4^{2-} и гидрокарбонат-ион HCO_3^- .

Например, если в воде преобладают гидрокарбонат-ионы HCO_3^- и ионы натрия Na^+ , то такую воду относят к группе гидрокарбонатных натриевых («Боржоми», «Дилижан», «Набеглави», «Уцера» и др.). Ионы натрия Na^+ в сочетании с ионами хлора Cl^- дают другую группу минеральных вод — хлоридных натриевых («Миргородская», «Острожская», «Ростовская», «Тюменская»). Сочетание ионов натрия Na^+ , хлора Cl^- и гидрокарбонат-ионов HCO_3^- создает группу гидрокарбонатно-хлоридных натриевых минеральных вод («Ессентуки № 4», «Ессентуки № 17», «Джава», «Арзни»). Минеральная вода «Нарзан» содержит четыре главных иона (ион маг-

ния Mg^{2+} , ион кальция Ca^{2+} , гидрокарбонат-ион HCO_3^- и сульфат-ион SO_4^{2-}). Ее название — сульфатно-гидрокарбонатная магниевая-кальциевая минеральная вода.

Минеральные воды кроме шести главных ионов содержат почти все элементы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Чаще всего в минеральных водах встречаются следующие микроэлементы: железо, кобальт, медь, марганец, молибден, мышьяк, фтор, бром, иод, стронций, литий. Другие элементы в минеральных водах содержатся в очень малых количествах.

Постоянным спутником природных минеральных вод является оксид углерода (IV) CO_2 (углекислый газ), с помощью которого в «подземных лабораториях» идет формирование многих целебных вод («Нарзан», «Дилижан», «Боржоми», «Ессентуки», «Смирновская» и др.). Углекислый газ придает воде приятный вкус, газированная вода лучше утоляет жажду. Кроме того, углекислый газ стабилизирует химический состав минеральных вод и сохраняет их целебные свойства; поэтому перед розливом минеральную воду дополнительно насыщают углекислым газом.

Многие минеральные воды содержат сероводород H_2S . Их называют сульфидными минеральными водами. Различают следующие типы сульфидных минеральных вод:

1. Сульфатные (гидрокарбонатно-сульфатные) кальциевые и натриево-кальциевые (Немиров, Любень Великий).

2. Гидрокарбонатные и гидрокарбонатно-хлоридные натриевые (Брусница, Красноармейское).

3. Хлоридно-сульфатные и сульфатно-хлоридные натриевые (Трускавец) — в настоящее время не используются.

4. Хлоридные натриевые (Трускавец, Великие Мосты) — в настоящее время не используются.

Особого внимания заслуживают сочинские «огненные» воды (Мацеста, Хоста), содержащие сероводород в двух состояниях: в виде молекул H_2S и в виде гидросульфид-ионов HS^- . В Мацесте и Хосте имеется два вида сульфидных вод. Первый — минеральная вода, содержащая от 4 до 20 г/л солей и от 60 до 200 мг/л общего сероводорода ($\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^-$); температура ее 18—20 °С. Вторая разновидность — это горячая (термальная, не требующая подогрева) сульфидная вода с concentra-

цией солей 18—20 г/л и содержанием сероводорода 400—460 мг/л. Кроме того, известны еще два типа воды: ультракрепкая горячая (40 °С) сульфидная вода, содержащая 8,5 г/л солей и 680 мг/л сероводорода, и крепкая, очень горячая (более 60 °С) сульфидная, в 1 л которой растворено 40 г солей (рассол) и около 450 мг сероводорода. В Кудепсте обнаружена иодо-бромная вода, содержащая свыше 60 мг/л брома и около 30 мг/л иода, которая уже применяется для лечебных целей.

Химический состав минеральной воды можно представить формулой Курлова:

$$M_{5,3} = \frac{\text{Cl}^{39}\text{HCO}_3^{37}\text{SO}_4^{24}}{\text{Na}^{59}\text{Ca}^{31}\text{Mg}^{10}}$$

Индекс у буквы *M* показывает общую минерализацию воды, дробь — ионный состав. В числитель дроби помещают анионы, в знаменатель — катионы. Их количества приводят в процент-эквивалентах (%-экв.). Сумма тех и других в отдельности составляет 100.

Согласно ГОСТ 13273—88, к минеральным питьевым водам относятся минеральные воды с минерализацией менее 2 г/л или воды, содержащие биологически активные микрокомпоненты, если количество их не ниже бальнеологических норм.

Природные минеральные воды с минерализацией менее 2 г/л и без специфических микроэлементов можно использовать в качестве столовых вод.

Стандартом установлено, что в минеральных питьевых водах, разливаемых в бутылки, указанные компоненты должны содержаться в количествах, не превышающих следующие величины, мг/л:

Аммоний	NH ₄ ⁺	— 2,0;	Селен	Se	— 0,05;
Нитриты	NO ₂ ⁻	— 2,0;	Хром	Cr	— 0,5;
Нитраты	NO ₃ ⁻	— 50,0;	Радий	Ra	— 5·10 ⁻¹⁰
Ванадий	V	— 0,4;			(г/л);
Ртуть	Hg	— 0,02;	Уран	U	— 0,5;
Свинец	Pb	— 0,3;	Фенолы		— 0,001.

Всего в стандарт включено 101 наименование минеральных вод. Из них 87 относятся к лечебно-столовым и только 14 — к лечебным видам.

В приложении к стандарту даны рекомендации по лечебному применению (медицинские показания) каждой минеральной воды, указанной в стандарте.

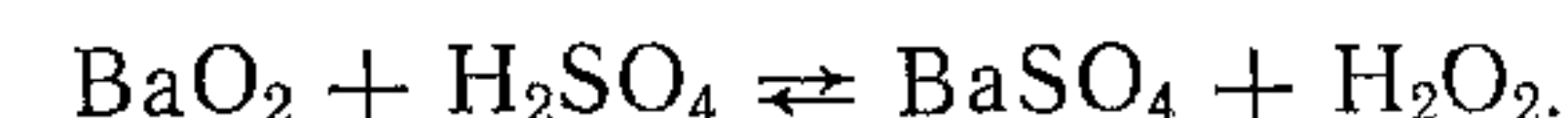
В стандарте приводятся подробные требования по

правилам приемки, испытания, розлива, упаковки, маркировки, транспортировки и хранения бутылок с минеральной водой. Для розлива в бутылки можно использовать только природные минеральные воды, разрешенные для применения Министерством здравоохранения СССР. Каждая бутылка с минеральной водой должна иметь этикетку с указанием на ней наименования предприятия-изготовителя или его товарного знака, подчиненности, названия воды и ее группы, номера скважины или названия источника, химического состава воды (минерализации — в граммах на литр, основных и специфических компонентов — в миллиграммах на литр), назначения воды (лечебно-столовая, лечебная), рекомендаций по лечебному применению в соответствии с приложением, хранению, в также с указанием даты розлива, срока хранения и т. д.

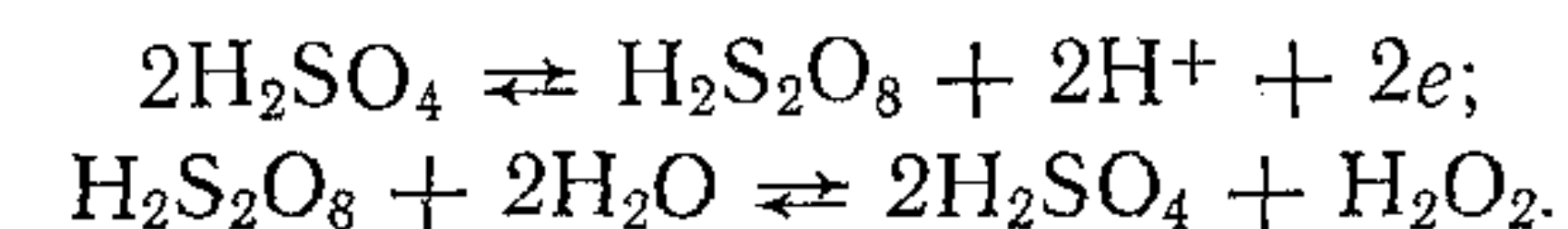
Срок хранения минеральных вод, разлитых в бутылки, следующий: для железистых вод — 4 мес., для всех остальных — 1 год.

Пероксид водорода

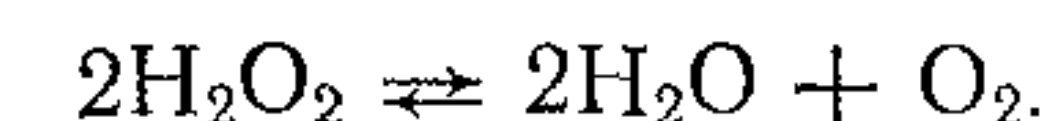
Пероксид водорода H₂O₂ можно получить действием серной или фосфорной кислоты на пероксид бария с последующей отгонкой продукта:



В промышленности пероксид водорода получают в основном электрохимическими методами, например анодным окислением раствора серной кислоты или гидросульфата аммония с последующим гидролизом образующейся при этом надсерной кислоты H₂S₂O₈:

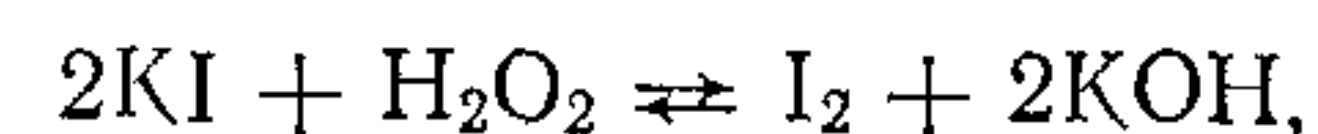


Пероксид водорода представляет собой бесцветную жидкость с плотностью 1,47 г/см³; *T*_{пл} = 1,7 °С, *T*_{кип} = 151 °С. Пероксид водорода — непрочное соединение, способное разлагаться со взрывом на воду и кислород:

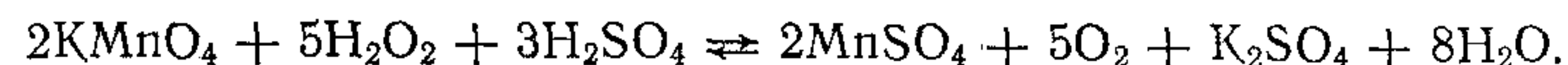


В молекуле пероксида водорода кислород имеет степень окисления —1. Поэтому пероксид водорода про-

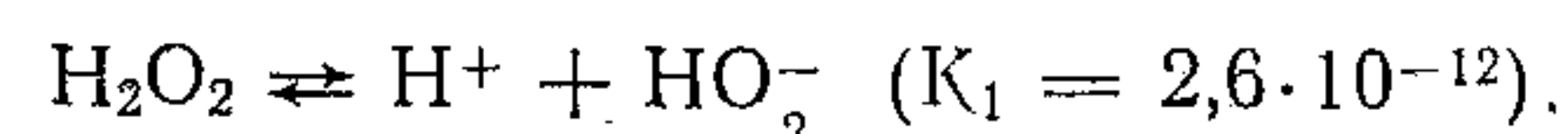
являет свойства окислителя, например в реакции с иодидом калия:



и восстановителя, например при взаимодействии с раствором перманганата калия в кислой среде:



Пероксид водорода — очень слабая двухосновная кислота, в водном растворе распадается на ионы:



Диссоциация по второй ступени практически не протекает.

Раствор пероксида водорода (2,7—3,3 %-й) является фармакопейным препаратом. Применяется главным образом благодаря окислительной способности и безвредности продукта его восстановления — воды. В клетках под влиянием ферментов (пероксидаза, каталаза) пероксид водорода расщепляется на воду и кислород, который обладает противомикробными, дезодорирующими, депигментирующими свойствами. Пероксид водорода оказывает местное кровоостанавливающее, а в больших концентрациях — прижигающее действие. В связи с этим поступающий в продажу 3 %-й раствор пероксида водорода (3 г H_2O_2 в 100 г раствора) применяется как дезинфицирующее (антисептическое) и кровоостанавливающее средство в стоматологии, отоларингологии и т. д., как депигментирующее средство в дерматологии; 6 %-й раствор пероксида водорода применяется для обесцвечивания волос; 30 %-й раствор (пергидроль), а в последние годы и 85 %-й раствор используются в химической промышленности.

§ 5. ЭЛЕМЕНТЫ I А ГРУППЫ

Общая характеристика

К I А группе периодической системы элементов Д. И. Менделеева относятся щелочные металлы — литий Li, натрий Na, калий K, рубидий Rb, цезий Cs и франций Fr. Атомы этих элементов имеют по одному валентному электрону на s-подуровне внешнего энергетического уровня (s^1). На предпоследнем энергетическом

уровне у атома лития содержится два, у атомов остальных щелочных металлов — по восемь электронов.

Все элементы I А группы весьма сходны по свойствам, что объясняется одинаковым строением не только внешнего, но и предпоследнего электронных слоев атомов щелочных металлов, кроме лития. В направлении $Li \rightarrow Na \rightarrow K \rightarrow Rb \rightarrow Cs \rightarrow Fr$ увеличиваются атомные радиусы их атомов и уменьшается потенциал ионизации, в связи с чем наблюдаются различия в свойствах этих элементов. Так, с возрастанием порядкового номера элементов атомы отдают валентные электроны, и их металлические свойства усиливаются. Атомы щелочных металлов легко теряют свой единственный валентный электрон, образуя положительно заряженные ионы. Их степень окисления во всех соединениях равна +1. В пределах каждого периода в периодической системе это наиболее активные металлы и сильнейшие восстановители. В табл. 7 приведены некоторые физические константы щелочных металлов.

Таблица 7. Физические константы металлов I А группы

Показатель	6_3Li 6,94	${}^{23}_{11}Na$ 22,99	${}^{39}_{19}K$ 39,1	${}^{85}_{37}Rb$ 85,47	${}^{132}_{55}Cs$ 132,9	${}^{223}_{87}Fr$ 223
Валентные электроны	(2)2s ¹	(8)3s ¹	(8)4s ¹	(8)5s ¹	(8)6s ¹	(8)7s ¹
Радиус атома, нм	0,156	0,192	0,238	0,250	0,270	0,280
Радиус иона Э ⁺ , нм	0,068	0,098	0,133	0,149	0,165	0,175
Потенциал ионизации, В	5,39	5,14	4,34	4,17	3,89	3,98
Стандартный электродный потенциал, В	-3,04	-2,74	-2,92	-2,92	-2,92	—
Относительная электроотрицательность (Li=1)	1,0	0,90	0,90	0,90	0,70	—

Элементы I А группы имеют большое значение в химической промышленности и народном хозяйстве. Литий применяется в сплавах, которые отличаются высокой коррозионной стойкостью. Натрий используется как катализатор для получения синтетического каучука, а также в качестве теплоносителя в ядерных реакторах.

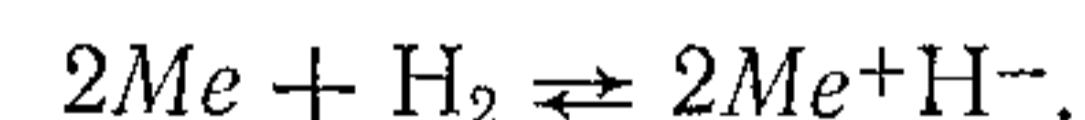
Калий, рубидий и цезий применяются в фотоэлементах. Велика роль натрия и калия в природных процессах, протекающих в земной коре, а также в жизнедеятельности живых организмов.

Свойства элементов I А группы и их соединений

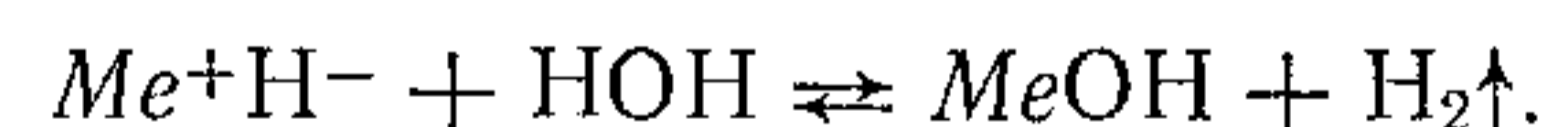
Щелочные металлы вследствие их высокой активности встречаются в природе в виде соединений. Наиболее распространены в земной коре *натрий* и *калий*. *Литий* встречается редко, так как легко разрушается путем трансмутации, порождая гелий. Чрезвычайно редкими являются *рубидий* и *цезий*, они содержатся в минералах лития. *Франций* радиоактивен, стабильных нуклидов не имеет.

Натрий и литий получают обычно электролизом их расплавленных солей (хлоридов) или гидроксидов, рубидий и цезий — восстановлением их расплавленных хлоридов металлическим кальцием или магнием в вакууме или атмосфере благородного газа.

Все щелочные металлы серебристо-белого цвета, за исключением золотисто-желтого цезия. Они очень мягки и легко режутся ножом, имеют небольшие значения плотности, низкие температуры плавления и кипения. На воздухе при обычной температуре литий, натрий и калий окисляются и покрываются пленкой оксидов или гидрокарбонатов, рубидий и цезий воспламеняются. При сгорании литий образует оксид лития Li_2O , остальные щелочные металлы — пероксидные соединения: Na_2O_2 , KO_2 , RbO_2 , CsO_2 . Все они твердые термостойкие вещества и весьма энергичные окислители. Не менее энергично, чем с кислородом, щелочные металлы взаимодействуют с галогенами и серой. С водородом реакция идет при пропускании сухого водорода над слегка нагретым металлом с образованием гидридов по уравнению:



Гидриды легко разлагаются водой и кислотами с выделением водорода и образованием гидроксидов:

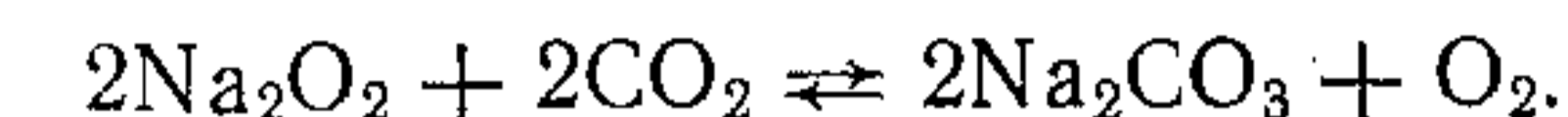


Оксиды щелочных металлов с водой также образуют гидроксиды (едкие щелочи):



Гидроксиды щелочных металлов — это твердые, легкоплавкие вещества, хорошо растворимые в воде. В расплавленном состоянии они разъедают стекло, фарфор, платину и ряд других материалов, откуда получили название *едких щелочей*. Гидроксид натрия является одним из важнейших продуктов основной химической промышленности.

Пероксиды щелочных металлов реагируют с оксидом углерода (IV) с выделением кислорода:

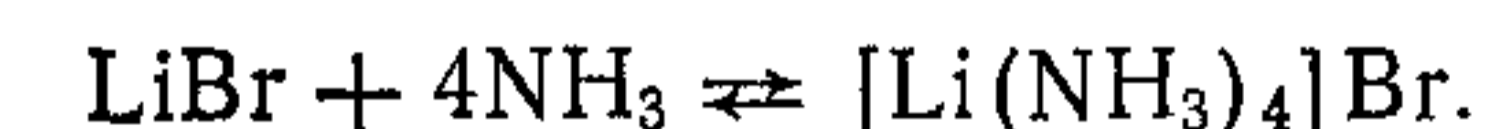


Эту реакцию используют для обогащения воздуха помещений кислородом.

С азотом (при обычной температуре), углеродом и кремнием (при плавлении) непосредственно реагирует только литий, образуя соответственно нитрид лития Li_3N , карбид лития Li_2C_2 и силицид лития Li_6Si_2 .

Почти все соли щелочных металлов хорошо растворимы в воде. Трудно растворимы в воде соли лития LiF , Li_2CO_3 и Li_3PO_4 .

Многие соли щелочных металлов, особенно натрия, образуют кристаллогидраты с довольно большим содержанием кристаллизационной воды (например, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и др.). Соли натрия и калия находят широкое применение в технике. Важнейшее значение имеет хлорид натрия (поваренная соль). Это пищевой продукт, консервант, сырье для получения хлора и т. д. Сульфат натрия применяется для производства стекла. Соли калия (сульфат, хлорид, нитрат и др.) используют как минеральные удобрения. Карбонат натрия (сода), карбонат калия (поташ) применяются при изготовлении стекла, для получения мыла, умягчения воды. Бромид и иодид калия (KBr и KI) применяются как лекарственные препараты, а соли цезия CsBr и CsI — для изготовления призм в ИК-спектрофотометрии. Ион Li^+ обладает способностью связывать аммиак и его производные, в связи с чем соли лития (LiCl и LiBr) применяются для кондиционирования воздуха:



Биологическая роль элементов I A группы и их применение в медицине

Литий относится к биогенным элементам. Он входит в состав крови, тканей и органов человека и животных. Особенно много лития в мышцах. Общая массовая доля лития в организме человека составляет $1 \cdot 10^{-4} \%$; литий обладает разносторонним влиянием на физиологические процессы, протекающие в организме человека.

При попадании в организм литий вытесняет натрий и калий, в связи с чем количество выводимого с мочой натрия увеличивается, а концентрация лития в тканях возрастает. Установлено, что в фазе сокращения миокарда в его клетках вместо ионов натрия и калия накапливаются ионы лития. Ионы лития влияют на транспорт ионов натрия в нейтронах и мышечных клетках. Имеются данные о выравнивании солями лития нарушенного обмена веществ в организме, в частности водно-электролитного обмена в мозгу (влияние лития на ЦНС). Соли лития обладают антистрессорным действием: они активно подавляют патологическую эмоциональную лабильность и возбуждение, агрессивность при психических заболеваниях, а также уменьшают эмоциональные расстройства у женщин в предменструальном периоде.

В медицинской практике из соединений лития применяется *карбонат лития* как с профилактической, так и с лечебной целью при психических заболеваниях с частыми приступами.

Хлорид лития применяется для кондиционирования воздуха. В зависимости от влажности и температуры воздуха в помещении молекула хлорида лития может связывать одну, две или три молекулы воды, регулируя тем самым влажность воздуха.

1. **Натрий** является основным внеклеточным ионом. Он содержится в плазме крови, лимфе, пищеварительных соках. Общая массовая доля натрия в организме человека составляет 0,25 %. Суточная потребность организма человека в натрии равна 4—7 г. Натрий играет в организме человека важную биологическую роль. Ион натрия Na^+ принимает участие в обеспечении осмотического давления в клетках (осмотическое давление на 60 % обусловлено солями натрия), поддерживает кислотно-основное равновесие (pH) в организме. Ионы натрия и калия участвуют в передаче нервных импульсов

через мембраны нервных клеток и поддерживают нормальную возбудимость мышечных клеток. При изменении содержания ионов натрия (а также ионов хлора) в организме происходят нарушения функций нервной, сердечно-сосудистой систем, гладких и скелетных мышц. Натрий оказывает влияние на работу ферментов и участвует в регуляции водного обмена. Кроме того, натрий обладает резко выраженной способностью усиливать набухание белков (связывание воды белками). При уменьшении содержания натрия во внеклеточной жидкости количество прочно связанной белками воды снижается и увеличивается количество свободной воды, выводимой из организма. На способности ионов натрия усиливать набухание белков основан метод борьбы с отеками, который заключается в ограничении поступления солей натрия в организм.

Многие соединения натрия находят широкое применение в медицине. Хлорид натрия NaCl в виде изотонического (0,9 %) раствора назначается внутривенно, подкожно, ректально при отравлениях, токсической диспепсии, холере, неукротимой рвоте, острых кровопотерях, шоке; наружно — для промывания ран, слизистых оболочек глаз, носа. Гипертонический раствор этой соли назначается внутривенно при легочных, желудочных, кишечных и других внутренних кровотечениях, его применяют для промывания желудка при отравлении нитратом серебра. Наружно он применяется в виде компрессов и примочек для лечения гнойных ран. Хлорид натрия используется также для растворения различных лекарственных препаратов, кроме того, он входит в состав кровезамещающей жидкости Петрова.

Сульфат натрия (глауберова соль) назначается как слабительное, а также при отравлениях лекарственными ядами (например, растворимыми солями бария и свинца, с которыми Na_2SO_4 дает нерастворимые соединения BaSO_4 и PbSO_4), пищевыми продуктами. Слабительное действие этой соли объясняется тем, что сульфат натрия, изменяя осмотическое давление в кишках, замедляет всасывание воды из него. Это приводит к увеличению объема содержимого в кишках, рефлекторному усилению перистальтики и опорожнению кишечника. Кроме того, сульфат натрия оказывает желчегонное, мочегонное, а при назначении с малым количеством жидкости — противоотечное действие.

Гидрокарбонат натрия нейтрализует соляную кислоту желудочного содержимого, повышает щелочные резервы крови и снимает явления ацидоза. Внутрь назначается при гиперацидном гастрите, язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки. Наружно — для промывания и полосканий слизистых оболочек глаз, зева, ротовой полости, а также для ингаляций, нейтрализации кислот, попавших на слизистые оболочки и кожные покровы.

Гидроксид натрия в виде 10 %-го водного раствора входит в состав силамина, применяемого в ортопедической практике для отливки огнеупорных моделей при изготовлении цельнолитых протезов из кобальтохромового сплава (КХС). Гидроксид натрия (или калия) является составной частью мольдина, который используется в зубопротезном деле для штамповки коронок в аппарате типа Паркера.

Радиоактивный нуклид натрия ^{24}Na нашел широкое применение в клинике и эксперименте. Например, с помощью меченого натрия изучается скорость кровотока. Кроме того, он применяется для лечения некоторых форм лейкемии.

2. Калий входит в состав органов и тканей организма. Его топография: печень, почки, сердце, мозг, кровь и т. д. Общая массовая доля калия в организме составляет 0,22 %. Калий является основным внутриклеточным ионом. Внутриклеточная концентрация ионов K^+ значительно выше, чем ионов Na^+ . Это связано с тем, что мембраны клеток проницаемы для ионов K^+ . Наоборот, в плазме крови концентрация ионов Na^+ превышает содержание в ней ионов K^+ . Этим объясняется возникновение мембранного потенциала клеток. В организме постоянно существует определенное соотношение ионов калия и натрия. Благодаря этому соотношению поддерживается нормальный ритм мышечной работы (например, мышцы сердца). Ионы калия вместе с ионами натрия образуют систему, обеспечивающую изотоничность клеток и окружающей среды, а также нормальное течение биоэлектрических явлений, связанных с процессами нервной и мышечной возбудимости и проводимости. Повышение содержания калия в организме сопровождается понижением возбудимости и проводимости, большие дозы его угнетают автоматизм и сократительную функцию миокарда. Ионы калия участвуют в синтезе белков,

обмене углеводов, входят в состав некоторых ферментов и влияют на их активность.

Соли калия быстро всасываются при введении внутрь и быстро выводятся из организма почками. Они не могут быть заменены в организме человека никакими другими солями. *Хлорид калия* используют в медицине при мышечной дистрофии, нарушении сердечного ритма, для восстановления уровня калия в организме, при упорной рвоте, тяжелых интоксикациях, а также после оперативных вмешательств. *Бромид* и *иодид калия* применяются в качестве лекарственных средств, регулирующих деятельность нервной системы и мышечных клеток.

Рубидий, цезий, франций. Эти элементы накапливаются в организме человека главным образом в сердечной мышце и эритроцитах. Общая массовая доля рубидия и цезия составляет соответственно $1 \cdot 10^{-5}$ и $1 \cdot 10^{-4}$ %. Биологическая роль рубидия, цезия и франция все еще не выяснена. Установлено стимулирующее влияние цезия на активность гормонов коркового слоя надпочечников и половых гормонов. Радиоактивные нуклиды рубидия и цезия (^{87}Rb и ^{137}Cs) являются хорошими заменителями радия для медицинского использования их при лечении рака. Благодаря быстрому распаду их можно вводить прямо в организм, не опасаясь длительных вредных воздействий. Радиоактивность франция может быть использована при диагностике онкологических заболеваний, поскольку он способен избирательно накапливаться в опухолях на самых ранних стадиях их развития.

§ 6. ЭЛЕМЕНТЫ II А ГРУППЫ

Общая характеристика

II А группу периодической системы элементов Д. И. Менделеева составляют бериллий Be, магний Mg, кальций Ca, стронций Sr, барий Ba и радий Ra. На s-подуровне внешнего энергетического уровня атомы элементов этой группы имеют по два валентных электрона (s^2), на предпоследнем уровне у атома бериллия находится два электрона, у остальных элементов — по восемь.

В нормальном состоянии у атомов элементов II А группы нет неспаренных электронов, однако при перехо-

де атома в возбужденное состояние один из внешних *s*-электронов перемещается на *p*-подуровень и появляется два неспаренных электрона, что определяет характерную для этих элементов степень окисления +2 в их соединениях.

Входящие в состав этой группы кальций, стронций и барий издавна получили название *щелочно-земельных металлов*. Такое название связано с тем, что гидроксиды этих элементов обладают щелочными свойствами, а их оксиды по тугоплавкости сходны с оксидами алюминия и тяжелых металлов, носившими прежде общее название *земель*.

Атомы элементов II A группы могут отдавать два внешних электрона, образуя положительно заряженные ионы. В связи с увеличением атомных радиусов и уменьшением потенциала ионизации в направлении сверху вниз восстановительная активность этих элементов растет в том же направлении. По активности эти элементы уступают только щелочным металлам. Некоторые физические константы элементов II A группы представлены в табл. 8.

Т а б л и ц а 8. Физические константы металлов II A группы

Показатель	⁴ Be 9,01	¹² Mg 24,31	²⁰ Ca 40,08	³⁸ Sr 37,62	⁵⁶ Ba 137,34	⁸⁸ Ra 226
Валентные электроны	(2)2s ²	(8)3s ²	(8)4s ²	(8)5s ²	(8)6s ²	(8)7s ²
Радиус атома, нм	0,111	0,160	0,197	0,215	0,224	0,235
Радиус иона Э ²⁺ , нм	0,034	0,075	0,106	0,120	0,140	0,144
Потенциал ионизации, В	9,32	7,64	6,11	5,69	5,21	5,28
Стандартный электродный потенциал, В	-1,85	-2,37	-2,87	-2,89	-2,91	-2,92
Относительная электроотрицательность	1,50	1,20	1,0	1,0	0,90	—

Свойства элементов II A группы и их соединений

В земной коре бериллий, магний, кальций, стронций и барий находятся в виде стабильных нуклидов. Радий — единственный элемент этой группы, для которого

не известен ни один устойчивый нуклид, все 14 его нуклидов радиоактивны. Только бериллий является моонуклидным, все остальные элементы — полинуклидны.

Элементы II A группы — металлы серебристо-белого цвета, легкие и довольно твердые. Они непосредственно соединяются с кислородом, водородом, галогенами, серой, азотом, фосфором, углеродом. На воздухе покрываются защитной пленкой, которая состоит из оксидов и частично нитридов и карбонатов.

В свободном виде эти металлы получают главным образом электролизом их расплавленных солей. Радий выделяют обработкой урановых руд; после осаждения их сульфатом бария его можно отделить перекристаллизацией растворимой соли.

Бериллий, магний, кальций применяют в технике для получения сплавов. Чистый кальций используется в качестве восстановителя при получении некоторых металлов (ванадия, рубидия, хрома и др.).

Оксид бериллия — белое, очень тугоплавкое вещество, нерастворимое в воде. Гидроксид бериллия носит ярко выраженный амфотерный характер, практически не растворим в воде. Большинство солей бериллия растворимо в воде. Все соединения бериллия ядовиты! В частности, весьма опасно пребывание в атмосфере, содержащей пыль бериллия или его соединений. Поэтому при работе с бериллием или его соединениями необходимо соблюдать меры по технике безопасности.

Оксид магния — белый рыхлый порошок, известный под названием *жженой магнезии*. Гидроксид магния плохо растворяется в воде и обладает только основными свойствами. Почти все соли магния хорошо растворимы в воде. Плохо растворяются соли слабых кислот (MgCO₃ и др.). Оксиды кальция, стронция и бария — белые, очень огнестойкие вещества. Гидроксид кальция — сильное основание, мало растворимое в воде (1,56 г/л при 20 °С). Гидроксиды стронция и бария представляют собой сильные основания, лучше растворимые в воде, чем гидроксид кальция. Карбонаты и сульфаты кальция, стронция и бария обладают очень малой растворимостью в воде.

Все растворимые соли бария ядовиты!

Наибольшее практическое значение имеют следующие соединения II A группы: основной карбонат магния

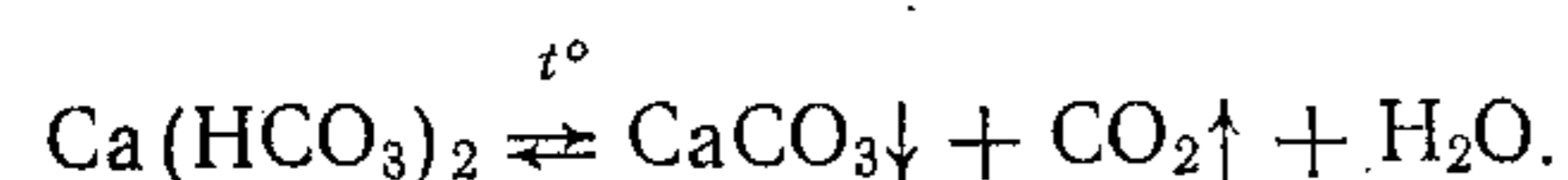
(белая магнезия) $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, сульфат магния $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, тиосульфат магния $\text{MgS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, силикаты магния — трисиликат магния $\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ и силикат магния (тальк) $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, осажденный карбонат кальция CaCO_3 , сульфат кальция (гипс) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, хлорид кальция $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, сульфат бария BaSO_4 и другие.

Жесткость воды и ее устранение

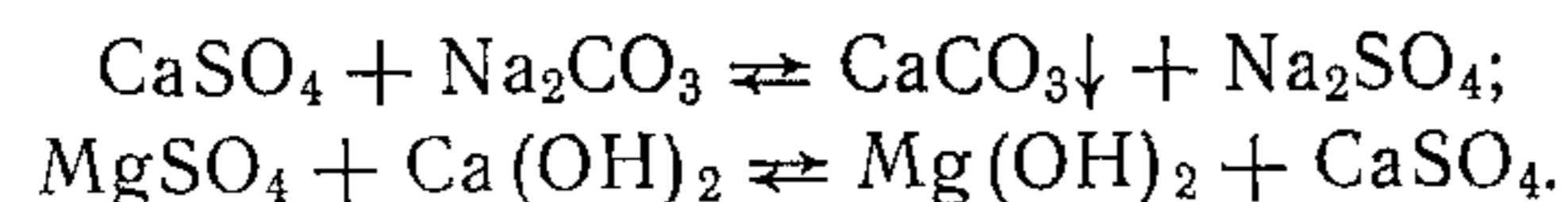
Наличие в природной воде растворимых солей кальция и магния обуславливает ее жесткость. Различают *временную (карбонатную)* и *постоянную (некарбонатную)* жесткость воды. Временную жесткость придают воде гидрокарбонаты кальция и магния $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2, \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2]$, постоянную — сульфаты и хлориды ($\text{CaSO}_4, \text{MgSO}_4, \text{CaCl}_2, \text{MgCl}_2$).

В СССР жесткость воды выражают числом миллиграмм-эквивалентов ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в 1 л воды. Вода, содержащая менее 4 мг-экв/л, считается мягкой, от 4 до 8 мг-экв/л — средней жесткости, от 8 до 12 мг-экв/л — жесткой и свыше 12 мг-экв/л — очень жесткой.

Жесткую воду нельзя использовать для проведения многих технологических процессов. В медицинской практике жесткая вода не пригодна для кипячения инструментов, приготовления различных жидких лекарственных форм и т. д. Поэтому жесткость воды устраняется различными методами: физическими, химическими и др. Временную жесткость можно устранить кипячением воды, при котором гидрокарбонаты магния и кальция переходят в нерастворимые карбонаты:

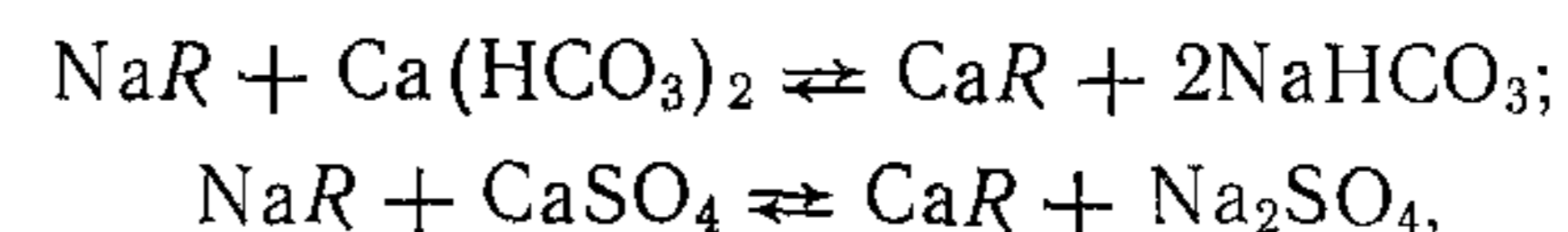


Химические методы устранения жесткости воды основаны на введении в воду реагентов, с которыми ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} образуют труднорастворимые соединения $[\text{CaCO}_3$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2]$:



Широкое распространение в технике получил метод устранения жесткости воды путем ионного обмена, основанный на способности некоторых природных и искус-

ственных высокомолекулярных соединений (ионитов) обменивать входящие в их состав радикалы на ионы, находящиеся в растворе:



где R — сложный алюмосиликатный анион, например $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}]$.

Для устранения жесткости (умягчения) воды используются также различные искусственные высокомолекулярные вещества, называемые *ионообменными смолами*.

Биологическая роль элементов II А группы и их применение в медицине

Бериллий. Биологическая роль бериллия изучена недостаточно. Он постоянно содержится в растениях, а также в тканях организма животных. Если для растений бериллий относительно безвреден и его роль окончательно еще не выяснена, то наличие в организме животных соединений бериллия часто бывает причиной ряда заболеваний (бериллиевого рахита, бериллоза и др.). Так, повышенное содержание бериллия в организме угнетает щелочную фосфатазу, что ведет к образованию растворимого фосфата бериллия. При выведении из организма фосфора возникает бериллиевый рахит. Биологическую несовместимость бериллия с физиологическими процессами можно объяснить его химическими свойствами. Бериллий относится к металлам, но он более электроотрицателен, чем стоящий рядом литий, а размеры радиусов атома и иона бериллия значительно меньше, чем у лития. Это приводит к тому, что бериллий не образует в растворах простых ионов Be^{2+} , образуемые им химические связи ковалентны, и, наконец, фосфаты бериллия — хорошо растворимые соли.

Соединения бериллия в медицине не применяются. Тонкие пластинки металлического бериллия хорошо пропускают рентгеновские лучи и служат незаменимым материалом для изготовления окошек рентгеновских трубок, через которые лучи выходят наружу. Кроме того, сплавы на основе никеля, в которые входит бериллий (2—4 %), обладают высокой коррозионной стойкостью, прочностью и применяются для изготовления хирургиче-

ских инструментов, игл для подкожных инъекций, литых металлических зубов и др.

3. **Магний** и его соединения находятся в органах и тканях человека главным образом во внутриклеточном веществе. Топография магния в организме человека следующая: дентин и эмаль зубов, кости скелета, поджелудочная железа, скелетные мышцы, почки, мозг, печень и сердце. Общая массовая доля магния в организме человека составляет 0,04 %. Суточная потребность в магнии взрослого человека — около 10 мг на 1 кг массы тела. В биологических жидкостях и тканях организма магний находится как в свободном виде, так и в связанном с белками состоянии. Особенно много магния в растениях. Он входит в состав молекулы хлорофилла $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$ (до 2 %), причем ионы Mg^{2+} выступают в качестве комплексообразователя.

Магний выполняет важную роль в организме человека. Ионы магния Mg^{2+} в зависимости от концентрации блокируют или обеспечивают нервно-мышечную передачу, они угнетают центр дыхания, а также сосудодвигательный центр, благодаря чему снижают артериальное давление. Магний входит в состав многих ферментных систем и является их незаменимым компонентом и активатором, в том числе и специфических ферментов для магния (карбоксипептидаза, аденозинтрифосфатаза, холинэстераза и др.). С белками некоторых ферментов (енолаза, фосфорилаза и т. д.) магний образует комплексные соединения. Ионы Mg^{2+} тормозят выделение ацетилхолина, способствуют выделению холестерина из организма, стимулируют перистальтику кишок и желчеотделение, влияют на углеводно-фосфорный обмен и синтез белка. Ионы Mg^{2+} являются антагонистами ионов кальция.

Соединения магния находят широкое применение в медицине. *Сульфат магния* применяется при судорогах различного происхождения, гипертонической болезни, заболеваниях желчного пузыря и желчных путей, для обезболивания родов. При назначении внутрь дает слабительный, желчегонный и мочегонный эффекты.

Глина белая (силикат аммония с примесью силикатов кальция и магния) обладает обволакивающими, адсорбирующими (высушивающими) свойствами. Применяется наружно в виде присыпок, мазей, паст в дерматологии, внутрь — при интоксикациях. В качестве основы исполь-

зуется при изготовлении пилюль; входит в состав паст, применяемых в стоматологической практике.

Силикат магния (тальк) $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ как адсорбирующее (высушивающее) средство применяется наружно для присыпок, входит в состав основ для приготовления пилюль и таблеток.

Тиосульфат магния MgS_2O_3 назначается внутрь при гипертонической болезни, атеросклерозе, хронической коронарной недостаточности, заболеваниях пищевого канала и желчных путей. Отличается от сульфата магния тем, что почти не дает слабительного эффекта.

Трисиликат магния $Mg_2Si_3O_8 \cdot H_2O$ применяется при гиперацидных гастритах, язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки как адсорбирующее, обволакивающее и противокислотное (антацидное) средство. Трисиликат магния не токсичен и хорошо переносится больными.

Оксид магния (жженая магнезия) назначается при язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки, гиперацидном гастрите, отравлении кислотами. Обладает антацидными свойствами, оказывает легкое послабляющее действие, не вызывает явления алкалоза. Оксид магния входит в состав цинк-фосфатных цементов (порошок фосфат), которые применяются в стоматологической практике в качестве постоянных пломбировочных материалов. Оксид магния входит также в состав пломбировочного материала «Цемент фосфат для фиксации несъемных протезов». Он используется для фиксации одиночных коронок, мостов и несъемных протезов. Этот цемент отличается быстрым твердением и высокой прочностью. Кроме того, оксид магния является составной частью кристосила-2, применяемого для отливки цельнолитых зубопротезных изделий из кобальтохромового сплава.

Пероксид магния ($MgO_2 + MgO$) обладает противомикробным и вяжущим действием. Применяется при брожении в желудке и кишках, диспепсии, метеоризме, поносе.

Магниевый минерал *бишофит* $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ в медицине используется как средство от радикулита и других заболеваний суставов.

Карбонат магния основной (белая магнезия) $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ обладает антацидным и легким слабительным действием. Назначают при язвенной

болезни желудка и двенадцатиперстной кишки, гиперацидном гастрите и т. д. Белая магнезия входит в состав зубных порошков. Соединения магния широко применяются для электрофореза при лечении гипертонической болезни.

Д. Кальций содержится в каждой клетке тела человека, общая его массовая доля в организме составляет 1,4 %. Суточная потребность организма в кальции 0,8—0,9 г. В организм кальций поступает в основном с пищевыми продуктами (молоко, овощи, злаки). Концентрация ионов кальция в организме регулируется гормонами паращитовидных желез. Всасывание кальция зависит от многих причин. Основным регулятором усвоения кальция является, в частности, витамин D. При недостатке этого витамина всасывание кальция уменьшается. Кальций является главным компонентом костной ткани и зубов, куда он входит в виде солей CaCO_3 и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Содержание кальция в костях находится в тесной зависимости от наличия солей фосфорной кислоты. От количественного содержания кальция в скелете зависит его твердость, рост и минерализация кости.

Ионы Ca^{2+} принимают участие в передаче нервных импульсов, сокращении мышц, регулировании работы сердца, свертывании крови. Поскольку кальций снижает возбудимость клеток ЦНС, его уменьшение в организме сопровождается возбуждением нервной системы (тетания). Ионы кальция способствуют выделению ацетилхолина (антагонист магния). Кальций входит в состав некоторых ферментных систем (например, лецитиназы) и влияет на их активность. Ионы кальция влияют на кислотно-основное равновесие, функцию эндокринных желез (особенно паращитовидных), оказывают противовоспалительное и десенсибилизирующее действие. Ионы кальция находятся в биологическом антагонизме с ионами калия, натрия и магния.

Хлорид кальция уменьшает проницаемость сосудов, оказывает противоаллергическое и противовоспалительное действие. Его применяют при аллергических заболеваниях (крапивница), лучевой болезни, ревматизме, кровотечениях, переломах костей, кожных заболеваниях, а также при отравлениях солями магния, щавелевой кислотой, солями фтористоводородной кислоты, свинцом, ртутью, фосгеном.

Карбонат кальция осажженный (мел осажженный)

CaCO_3 обладает антацидным и адсорбирующим действием. Его назначают внутрь при заболеваниях пищевого канала, наружно применяют в виде присыпок и для приготовления зубных порошков.

Сульфат кальция (ожженный гипс) $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ применяется для гипсовых повязок, при переломах и в зубо-врачебной практике, чтобы получить слепки полости рта. Кроме того, он входит в состав *силаура* (паковочная масса), который применяется для изготовления форм при отливке мелких золотых зубо-врачебных изделий: вкладок, зубов, кламмеров, дуг и т. д.

Гидроксид кальция входит в состав цемента «Кальмецин» и пасты «Кальмецин-паста», которые используются в стоматологической практике как пломбирочный материал для лечебных прокладок.

Оксид кальция является составной частью силикатного цемента «Силицин», также применяемого в стоматологии.

Растворимые в воде соединения кальция применяются в медицине для электрофореза. С помощью радиоактивного нуклида кальция ^{45}Ca можно исследовать скорость образования вещества кости, а также влияние на этот процесс витамина D и гормонов паращитовидных желез. Этот метод дает возможность решить многие биологические проблемы, например изучение процессов всасывания и распределения кальция в организме, отложения его в костях и выделения из организма в норме и патологии. Установлено, например, что в организме происходит непрерывный обмен ионов кальция.

Стронций концентрируется главным образом в костях, частично замещает кальций. Общая его массовая доля составляет $1 \cdot 10^{-3} \%$. Он играет важную роль в образовании и прочности зубной эмали, а также участвует в процессах костеобразования. При введении в организм радиоактивного стронция удалось установить, что он накапливается там, где идет интенсивный остеогенез. При лейкозах содержание стронция в плазме крови уменьшается, а в эритроцитах увеличивается. Определение количества стронция в плазме и эритроцитах используется для диагностики и прогнозирования заболеваний лейкозом.

Радиоактивное излучение нуклида стронция ^{90}Sr , образующегося при ядерных взрывах, вызывает лучевую болезнь, саркому костей и лейкоз крови. Накопление нук-

лида стронция ^{90}Sr в атмосфере представляет большую опасность для человека, особенно для детей. Радиоактивные нуклиды стронция ^{89}Sr и ^{90}Sr применяются в лучевой терапии для лечения костных опухолей.

Барий концентрируется в определенных отделах глаза, например в сетчатке глаза его около 1,5 %, однако значение его остается пока неясным. Общая массовая доля бария в организме составляет $1 \cdot 10^{-5}$ %. При лейкозах содержание бария в плазме крови и эритроцитах увеличивается. Поэтому количественное определение бария может служить диагностическим тестом и прогнозом при лечении лейкозов.

В медицине находит применение *сульфат бария*. Поскольку он не растворяется ни в воде, ни в разбавленной соляной кислоте, содержащейся в желудочном соке, а также сильно поглощает рентгеновские и гамма-лучи, его применяют для рентгеновской диагностики заболеваний пищевого канала. Применение этой соли для рентгенокопии требует особой осторожности, так как наличие примесей других растворимых в воде или кислотах солей бария может привести к отравлениям. Поэтому перед применением сульфат бария обрабатывают соляной кислотой, а отфильтрованную жидкость исследуют на содержание ионов бария.

При отравлении солями бария внутрь дают растворимые соли серной кислоты (Na_2SO_4 , MgSO_4) для образования труднорастворимого сульфата бария. Химически чистый сульфат бария применяется при лечении язвы желудка и двенадцатиперстной кишки.

Гидроксид бария в качестве катализатора входит в состав цемента и паст, используется в стоматологической практике.

Радий. Максимально допустимое содержание радия в организме человека $1 \cdot 10^{-7}$ г, большая его часть находится в скелете (78 %). Радиоактивный нуклид радия ^{226}Ra в медицине практически не используется, его заменяют более дешевыми нуклидами других элементов (^{137}Cs , ^{60}Co и др.).

Глава III

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ *d*-ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

К семейству *d*-элементов относятся элементы III В (Sc, Y, La, Ac)¹, IV В (Ti, Zr, Hf, Ku), V В (V, Nb, Ta, Ns), VI В (Cr, Mo, W), VII В (Mn, Tc, Re), VIII В (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt), I В (Cu, Ag, Au) и II В (Zn, Cd, Hg) групп.

В атомах *d*-элементов электронами заполняются *d*-подуровни предпоследнего энергетического уровня. Валентными являются электроны *s*-подуровня внешнего уровня (1 или 2 электрона) и электроны *s*-подуровня предпоследнего уровня, который незавершен. Относительно большие размеры радиусов атомов и невысокие значения потенциала ионизации указывают на металлические свойства *d*-элементов, и все они действительно являются металлами. Практически все *d*-элементы обладают значительной твердостью, прочностью, высокими температурами плавления и кипения, а также теплопроводностью и электропроводностью. Металлические свойства *d*-элементов можно объяснить постепенным уменьшением радиусов атомов в направлении слева направо в каждом периоде и в направлении сверху вниз в группах за счет *d*- и *f*- (лантаноидного) сжатия.

В некоторых случаях *d*-элементы близки по химическим свойствам к *p*-элементам. Например, хром и сера образуют кислотные оксиды (VI) CrO_3 и SO_3 , которые при взаимодействии с водой образуют соответственно хромовую H_2CrO_4 и серную H_2SO_4 кислоты. Это объясняется тем, что в высшей степени окисления (VI) атомы этих элементов имеют сходное электронное строение: атом хрома со степенью окисления +6 имеет электронное строение инертного аргона, а атом серы со степенью окисления +6 — неона. Характерным свойством *d*-элементов является также и то, что для образования химической связи *d*-элементы часто используют электроны не только внешнего, но и *d*-электроны предпоследнего энергетического уровня, а также свободные *d*-орбитали. Поэтому для *d*-элементов более характерна переменная степень окисления.

¹ В этой группе изучаются лантаноиды и актиноиды, которые относятся к семейству *f*-элементов.

Ионы и соединения *d*-элементов, как правило, окрашены. Большие заряды и размеры радиусов ионов этих элементов и наличие свободных *d*-орбиталей служат причиной образования *d*-элементами комплексных (координационных) соединений. Большое количество комплексных соединений *d*-элементов как в природе, так и в живом организме связано с наличием у них переменных значений координационных чисел, например для Cr — 4, Fe — 4, 6, Co — 4, 6, Cu — 4, 6, Zn — 4, 6 и т. д. Установлена также зависимость каталитических свойств химических элементов от их положения в периодической системе Д. И. Менделеева. Так, все ферменты окислительно-восстановительных процессов обязательно содержат один из приведенных ниже *d*-элементов: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, W, Re; т. е. в живом организме металлоферменты, которые катализируют окислительно-восстановительные реакции, как правило, содержат в активном центре ионы элементов 4-го и 5-го периодов.

Если сравнить потенциалы ионизации элементов I A и I B групп, то мы увидим, что у элементов I B группы они значительно выше. Это в определенной мере обуславливает различное влияние элементов I B и I A групп на живой организм. Например, элементы I A группы, находясь в живом организме главным образом в ионном состоянии, участвуют в образовании биотиков, в передаче нервных импульсов, тогда как для элементов I B группы характерно участие в активации или ингибировании ферментативных процессов, что согласуется с положением элементов этих двух групп в периодической системе и с их физико-химическими свойствами. Что касается токсичности элементов I B группы, то она усиливается в ряду Ag → Cu → Au. Это можно объяснить уменьшением константы нестойкости комплексных ионов этих металлов с биолигандами в том же направлении (табл. 9).

Т а б л и ц а 9. Константы нестойкости комплексных ионов элементов I B группы

Комплексный ион	$K_{\text{нест}}$	Комплексный ион	$K_{\text{нест}}$
$[\text{Ag}(\text{CNS})_2]^-$	$2,7 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$8,0 \cdot 10^{-22}$
$[\text{Cu}(\text{CNS})_2]^-$	$7,8 \cdot 10^{-13}$	$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$	$1 \cdot 10^{-24}$
$[\text{Au}(\text{CNS})_2]^-$	$1 \cdot 10^{-23}$	$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	$5,0 \cdot 10^{-39}$

Кроме того, для *d*-элементов характерна и общая биологическая функция — стимуляция процессов кроветворения, причем эта способность нарастает от титана до меди, а затем убывает. Например, при дополнительном введении в организм сульфата титана (IV) увеличивается число эритроцитов; увеличивается также количество эритроцитов и повышается уровень гемоглобина при введении в организм ванадия. Марганец усиливает стимуляцию кроветворения через медь, способствуя ее накоплению в организме (действие марганца неспецифично). Действие меди на процессы кроветворения является специфическим, ее не может заменить никакой другой микроэлемент. При недостатке железа в организме развивается анемия. Кобальт входит в состав антианемического витамина B₁₂ и тем самым положительно влияет на процессы кроветворения (аналогично действует и никель). Из этой характеристики можно заключить, что кроветворными свойствами обладают ионы *d*-элементов с незаполненными *d*-подуровнями: Ti³⁺, V⁴⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺. Ионы цинка Zn²⁺ имеют заполненный *d*-подуровень, а ионы Sc³⁺ — 3*p*-подуровень и «стимулирующими» свойствами на процессы кроветворения не обладают, что свидетельствует о связи биологических свойств с физико-химическими свойствами и строением атомов *d*-элементов.

Лантаноиды и актиноиды в периодической системе элементов следуют соответственно за лантаном и актинием. Валентные электроны застраивают *f*-подуровень третьего снаружи энергетического уровня (у лантаноидов 4*f*-, у актиноидов 5*f*-подуровень), строение же внешнего и предпоследнего энергетических уровней, как правило, остается неизменным. Известно, что химические свойства элементов определяются главным образом структурой внешнего и предпоследнего энергетических уровней. Увеличение количества электронов на третьем снаружи уровне мало влияет на химические свойства элементов. Атомы лантаноидов и актиноидов различаются по степени заполнения электронами третьего снаружи уровня, поэтому они очень близки между собой по химическим свойствам.

§ 7. ЭЛЕМЕНТЫ III В ГРУППЫ

Общая характеристика

В III В группу элементов периодической системы элементов Д. И. Менделеева входят скандий Sc, иттрий Y, лантан La и актиний Ac. Скандий и его аналоги, каждый в своем периоде, являются первыми *d*-элементами, т. е. у них первых начинают заполняться *d*-орбитали. Атомы этих элементов имеют три валентных электрона: два на *s*-подуровне внешнего энергетического уровня и один на *d*-подуровне предпоследнего энергетического уровня (d^1s^2). В возбужденном состоянии атомов трем непарным электронам отвечает характерная и постоянная степень окисления +3.

По химическим свойствам элементы подгруппы скандия имеют некоторое сходство с *s*-элементами соседней группы — щелочно-земельными металлами, несколько уступая им по активности. При переходе от скандия к актинию с увеличением атомных радиусов и уменьшением потенциала ионизации восстановительные свойства элементов усиливаются. Основные физические константы скандия и его аналогов представлены в табл. 10.

Т а б л и ц а 10. Физические константы металлов III В группы

Показатель	$_{21}Sc$ 4,956	$_{88}Y$ 88,905	$_{57}La$ 138,91	$_{89}Ac$ 227
Валентные электроны	$3d^14s^2$	$4d^15s^2$	$5d^16s^2$	$6d^17s^2$
Радиус атома, нм	0,164	0,180	0,186	0,203
Радиус иона Э^{3+} , нм	0,083	0,096	0,104	0,111
Потенциал ионизации, В	6,54	6,38	5,61	6,90
Стандартный электродный потенциал, В	-2,08	-2,30	-2,40	-2,60
Относительная электроотрицательность	1,36	1,11	—	—

Свойства элементов III В группы и их соединений

Учитывая отрицательные значения стандартного электродного потенциала, рассматриваемые металлы получают электролизом их расплавленных солей. В свободном состоянии элементы подгруппы скандия представляют

собой серебристо-белые металлы, *скандий* и *иттрий* — легкие металлы. По химическим свойствам это сильные восстановители. Наиболее высокой химической активностью обладает *лантан*. При нагревании элементы подгруппы скандия окисляются, образуя оксиды Me_2O_3 . При нагревании они также соединяются с галогенами, серой, азотом, водородом с образованием гелогенидов, сульфидов, нитридов и гидридов.

Основной характер оксидов и гидроксидов более ярко проявляется при переходе от скандия к лантану. Оксид Sc_2O_3 и гидроксид $Sc(OH)_3$ скандия проявляют амфотерность с преобладанием основных свойств. Оксид лантана La_2O_3 активно взаимодействует с водой с выделением большого количества теплоты:



Оксид и гидроксид лантана обладают основными свойствами.

Из солей этих металлов легко растворяются в воде хлориды и нитраты, трудно — фториды, карбонаты, оксалаты, фосфаты. В связи с большими зарядами ионов скандий, иттрий и лантан проявляют склонность к комплексообразованию. Скандий, иттрий и лантан применяются в качестве присадок к сталям и сплавам, улучшая их механические свойства, коррозионную устойчивость и жаростойкость.

Грубодисперсные коллоидные растворы радиоактивного нуклида иттрия ^{90}Y (его солей) применяются для лечения злокачественных опухолей (рак шейки матки, лейкемия и т. д.), а также для изучения различных химических и биологических процессов.

Лантаноиды

К *лантаноидам* относятся элементы от церия (порядковый номер 58) до лютеция (порядковый номер 71). Все они, за исключением прометия, полученного искусственно, находятся в природе в очень небольших количествах, однако в действительности они являются не столько редкими, сколько рассеянными, не образующими значительных залежей. Суммарная массовая доля лантаноидов в земной коре (вместе с лантаном) составляет 0,016 %. Электронную конфигурацию атомов лантаноидов выражают общей формулой ... $4f^{2-14}5s^25p^65d^{0-1}6s^2$.

У этих элементов достраивается подуровень третьего снаружи уровня ($4f$ -подуровень) при одинаковом числе электронов внешнего ($6s^2$) и у большинства лантаноидов предпоследнего ($5s^25p^6$) уровней. Поэтому они относятся к семейству f -элементов. По химическим свойствам лантаноиды очень близки между собой, поскольку различие в структуре их атомов проявляется лишь в третьем снаружи слое, мало влияющем на химические свойства элементов. В связи с этим в природе лантаноиды встречаются совместно, разделение и получение этих элементов в чистом виде — одна из труднейших задач химической технологии.

Несмотря на исключительное сходство свойств лантаноидов, между ними существуют различия; при этом некоторые их свойства в ряду Ce — Lu изменяются монотонно, другие — периодически. Монотонное изменение свойств объясняется лантаноидным сжатием, т. е. постепенным уменьшением в ряду Ce — Lu атомных и ионных радиусов, тогда как периодичность в изменении свойств лантаноидов и их соединений объясняется периодическим характером заполнения $4f$ -орбиталей сначала по одному, а затем по два электрона.

В настоящее время лантаноиды разделяют ионообменной хроматографией и экстракцией органическими растворителями с последующим применением металлотермического метода восстановления безводных галогенидов кальцием или электролизом расплавленных солей.

Лантаноиды — тугоплавкие серебристые металлы. По химической активности они уступают лишь щелочным и щелочно-земельным металлам. При нагревании все лантаноиды реагируют с кислородом, галогенами, водородом, серой, азотом, углеродом. Наиболее характерна для них степень окисления $+3$. Из солей лантаноидов хорошо растворимы в воде хлориды, нитраты, сульфаты, малорастворимые фториды, оксалаты; труднорастворимые фосфаты и карбонаты.

Лантаноиды приобретают все большее значение в современной технике и медицине. Они широко применяются для легирования черных и цветных металлов, а также в атомной технике. Радиоактивный нуклид церия ^{144}Ce применяется в медицине в лучевой терапии, а радиоактивный нуклид тулия ^{170}Tm используется для изготовления портативных рентгеновских установок; ^{170}Tm применяется также в медицинской радиографии.

Актиноиды

Актиноиды — это элементы, которые следуют в периодической системе за актинием, с порядковыми номерами от 90 до 103; они также относятся к семейству f -элементов, т. е. у них происходит заполнение третьего снаружи электронного уровня ($5f$ -подуровня). Максимальным числом электронов на f -подуровне определяется общее число элементов этого семейства — 14. На внешнем энергетическом уровне у них по два электрона — $7s^2$. Характерная степень окисления актиноидов $+3$. Электронную конфигурацию атомов актиноидов можно выразить общей формулой $\dots 5f^{2-14}6s^26p^6d^0-17s^2$.

Массовая доля в земной коре урана, тория, протактиния составляет соответственно $3 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $8 \cdot 10^{-12}$ %. Остальные актиноиды в природе не встречаются. Они были получены искусственным путем с помощью ядерных реакций. Все актиноиды радиоактивны.

В виде простых веществ торий, протактиний, уран, нептуний, плутоний, америций и кюрий — серебристо-белые металлы с высокими температурами плавления и кипения. В химическом отношении актиноиды высокоактивны, поэтому их получают электролизом расплавленных соединений и металлотермически. Использование актиноидов и их соединений связано с применением тория и урана как ядерного горючего. Ацетат урана $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{U}$ входит в состав биотика № 6, который применяется для лечения нейролюэса. Общее содержание урана в организме человека $2,0 \cdot 10^{-6}$ г. При более высоких концентрациях начинается радиационно-токсическое воздействие продуктов его распада на организм.

Естественная и искусственная радиоактивность

Радиоактивность — это самопроизвольное превращение неустойчивого нуклида одного химического элемента в нуклид другого элемента. Оно сопровождается испусканием элементарных частиц или ядер. Радиоактивность, проявляемая природными нуклидами элементов, называется *естественной радиоактивностью*.

Радиоактивный распад у разных нуклидов протекает с различной скоростью. Время, в течение которого распадается половина первоначального количества радиоактивного элемента, называется *периодом полураспада*.

Для различных элементов период полураспада колеблется от долей секунды до миллиардов лет. Например, период полураспада радона составляет 3,85 сут, радия — 1620 лет, урана — 4,5 млрд лет и т. д.

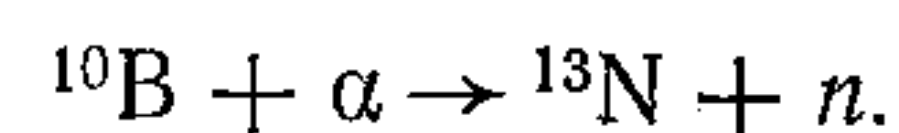
К основным видам радиоактивного распада относятся α -распад, β -распад, электронный захват и спонтанное (самопроизвольное) деление, которые часто сопровождаются испусканием γ -лучей (жесткое электромагнитное излучение).

Радиоактивный распад протекает экзотермически, например, при распаде 1 г радия за 1 ч выделяется около 570 кДж энергии. Поэтому, если учесть общее содержание радиоактивных элементов в земной коре, то радиоактивный распад имеет большое значение для теплового баланса земного шара.

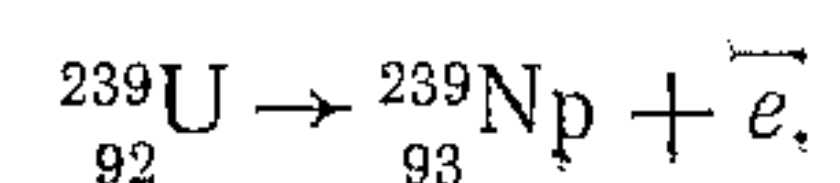
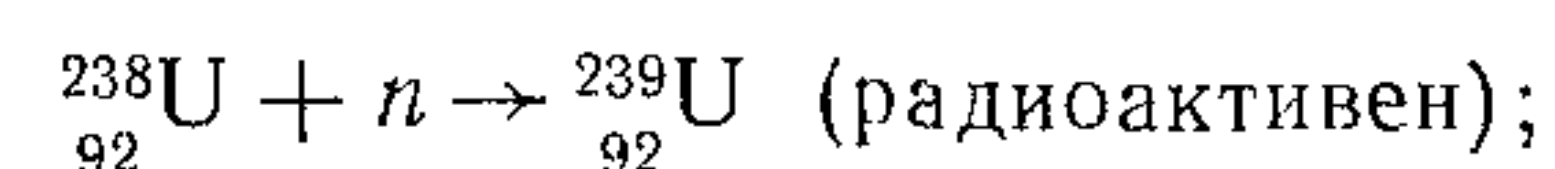
Радиоактивное излучение чрезвычайно опасно для человека, причем биологически активны уже ничтожные его количества (от $1 \cdot 10^{-6}$ г Ra). Относительное вредное воздействие на организм α -, β - и γ -излучения оценивается приблизительно как 1 : 100 : 1000. Наиболее опасны γ -лучи и нейтроны.

Рентгеновское и γ -излучения иногда успешно используются при лечении раковых заболеваний. Обусловлено это тем, что клетки злокачественной опухоли разрушаются радиоактивным излучением легче, чем нормальные.

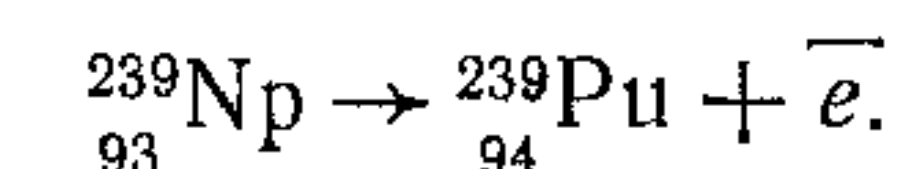
Искусственная радиоактивность была открыта при бомбардировке атомов химических элементов α -частицами. В настоящее время искусственно получены сотни радиоактивных нуклидов всех устойчивых химических элементов. Радиоактивные нуклиды получают обычно бомбардировкой атомов ядер различными элементарными частицами:



Большое значение имеет синтез *трансуранов* — элементов с порядковыми номерами 93 и выше, т. е. элементов, расположенных в периодической системе после урана (заурановые, или трансурановые, элементы). Первый из них — нептуний — был получен в 1940 г. действием нейтронов на нуклид урана ^{238}U :

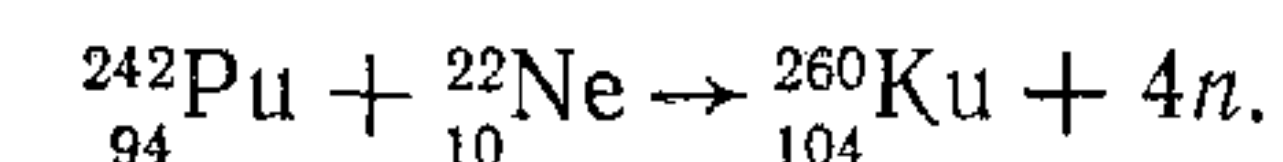


Было установлено, что нептуний также радиоактивен и, подвергаясь β -распаду, превращается в элемент с порядковым номером 94 — плутоний:



В последние годы были получены нуклиды трансурановых элементов с порядковыми номерами 95—107.

В 1964 г. группа ученых, возглавляемая академиком Г. Н. Флеровым, бомбардируя нуклид плутония ^{242}Pu ядрами неона ^{20}Ne , получила нуклид элемента 104, названного курчатовием (Ku):



В 1970 г. в лаборатории Г. Н. Флерова был синтезирован элемент с порядковым номером 105. Работы по синтезу более тяжелых элементов продолжаются. В будущем возможен синтез элементов с порядковыми номерами больше 107.

В настоящее время радионуклиды (так называемые меченые атомы) различных химических элементов находят все большее применение во многих областях науки и техники, в том числе в химии, биологии и медицине.

В химии радиоактивные нуклиды применяются для изучения структуры химических соединений, природы химической связи, валентности, механизма реакций, определения растворимости труднорастворимых веществ, контроля чистоты химических веществ и т. д.

В сельском хозяйстве с помощью меченых атомов решаются такие вопросы, как способы внесения минеральных удобрений, борьба с болезнями и вредителями сельскохозяйственных растений.

В металлургии меченые атомы применяются для контроля выплавки чугуна и стали, сварки металлов, качества литья и т. д.

Большим достижением в применении радиоактивных нуклидов в биологии и медицине является метод меченых атомов. Суть этого метода состоит в том, что при введении в молекулу того или иного вещества радиоактивных нуклидов химических элементов (азота, серы, кислорода, водорода, фосфора и др.) получают «меченые» соединения. Вводя такие соединения в организм человека, можно проследить, в каких органах, тканях, клетках или частях клетки депонируются (накапливаются) «мечен-

ные» молекулы, как быстро и какими путями выделяются они или продукты их распада из организма. С помощью меченых атомов установлены, например, скорость внедрения аминокислот в молекулы белков тканей, скорость синтеза и распада углеводов и жиров. С помощью меченых атомов удалось показать, с какой скоростью всасываются в организме те или иные микроэлементы, в каких органах и тканях они депонируются, с какой скоростью и какими путями выводятся из организма.

Меченые атомы широко используются в биологии и медицине для исследования обмена веществ в организме и лечения заболеваний, связанных с его нарушением, для изучения роли белков, жиров и углеводов в жизнедеятельности организма. Радиоактивные нуклиды железа $^{55}_{26}\text{Fe}$ и $^{59}_{26}\text{Fe}$ дают возможность, например, выявлять заболевания крови и изыскивать эффективные методы лечения. В настоящее время в медицине применяют большое число радиоактивных нуклидов различных химических элементов для диагностики и терапии многих заболеваний (табл. 11).

Таблица 11. Некоторые радиоактивные и устойчивые нуклиды, используемые в медицинской практике (по Д. Э. Гродзенскому)

Элемент	Нуклид	Период полураспада	Элемент	Нуклид	Период полураспада
Азот	$^{15}_7\text{N}$	Устойчивый	Мышьяк	$^{74}_{33}\text{As}$	17,5 сут
Бром	$^{82}_{35}\text{Br}$	24 ч	Натрий	$^{22}_{11}\text{Na}$	3 года
Водород	^2_1H	Устойчивый	Натрий	$^{24}_{11}\text{Na}$	15 ч
Водород	^3_1H	12 лет	Радий	$^{226}_{88}\text{Ra}$	1590 лет
Железо	$^{55}_{26}\text{Fe}$	4 года	Сера	$^{35}_{16}\text{S}$	87 сут
Железо	$^{59}_{26}\text{Fe}$	45 сут	Стронций	$^{89}_{38}\text{Sr}$	53 сут
Золото	$^{198}_{79}\text{Au}$	2,7 сут	Углерод	$^{14}_6\text{C}$	5100 лет
Иод	$^{131}_{53}\text{I}$	8 сут	Фосфор	$^{32}_{15}\text{P}$	14,3 сут
Калий	$^{42}_{19}\text{K}$	12,4 ч	Хром	$^{54}_{24}\text{Cr}$	26,5 сут
Кальций	$^{45}_{20}\text{Ca}$	152 сут	Цезий	$^{137}_{55}\text{Cs}$	33 года
Кобальт	$^{60}_{27}\text{Co}$	5,3 года			

Радиоактивные нуклиды применяют для лечения доброкачественных и злокачественных опухолей, различных

заболеваний крови, их используют для лечения болезней внутренних органов, глаз, кожи, уха, горла, носа и т. д. Например, накапливающийся преимущественно в печени нуклид золота ^{198}Au может служить как для диагностики, так и для лечения образовавшихся в ней злокачественных опухолей.

В последнее время нуклиды вводят в молекулы различных лекарственных препаратов, изучая, в каких тканях накапливаются те или иные лекарственные вещества. Таким образом была изучена скорость внедрения иода в щитовидную железу, меченого брома в различные отделы ЦНС и т. д.

Особое место занимают отдельные радиоактивные нуклиды (^{60}Co , ^{137}Cs , ^{89}Sr , ^{32}P , ^{131}I и др.) в *лучевой терапии (радиотерапии)* опухолей. Лучевая терапия основана на способности лучей радия разрушать клетки опухолей. Однако из-за высокой стоимости радий широкого применения в лечении опухолей не получил. В настоящее время его с успехом заменяет менее дорогостоящий радиоактивный кобальт ^{60}Co .

Радиоактивная индикация становится универсальным методом экспериментального исследования самых разнообразных научных, технических проблем. В химии, например, с помощью радиоактивной серы ^{35}S удалось доказать неравноценность обоих атомов серы в тиосульфат-ионе $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

С помощью искусственных радиоактивных элементов удается непосредственно наблюдать за обменом веществ в организме. Так, если растворить в воде хлорид натрия, содержащий примесь ^{24}Na , и дать выпить этот раствор человеку, рука которого лежит на ионизационном счетчике, то последний начинает регистрировать радиоактивность уже через несколько минут. Это значит, что ионы Na^+ после поступления в пищевой канал почти тотчас же переходят из него в кровь, которая разносит их по всему телу. Установлено также, что ионы галогенов переходят в кровь столь же быстро, тогда как ионы K^+ — вдвое медленнее. опыты с ^{32}P показали, что животный организм хорошо усваивает из пищеварительного аппарата неорганические фосфаты; установлено, что нормальные и раковые ткани неодинаково поглощают фосфор.

На бомбардировке частицами исследуемого вещества основан радиоактивный анализ. По изучению образовавшихся в результате этого радиоактивных нуклидов уста-

навливают состав исходного образца или наличие в нем примесей. Основным преимуществом радиоактивационного анализа является его высокая чувствительность. Например, с его помощью было установлено, что спектральночистый образец металлического магния содержит заметные количества азота. Интересно применение радиоактивационного анализа для изучения человеческих волос. Оказалось, что в них содержатся следы химических элементов, например мышьяка, золота и других, в среднем $5 \cdot 10^{-5} \%$, причем в мужских волосах As больше, чем в женских, тогда как Au в женских волосах больше, чем в мужских. Выяснилось также, что вероятность одинакового количественного состава волос у двух различных людей равна 1 : 10 000, т. е. радиоактивационный анализ может служить методом криминалистической экспертизы.

Определенная радиоактивность свойственна и самому человеческому организму. Тело человека содержит около 0,08 г ^{40}K и $1 \cdot 10^{-10}$ г Ra. Только эти два вида естественно-радиоактивных элементов ежесекундно дают около 4 тысяч α -распадов и 20 тысяч β -распадов. Кроме того, в тело человека постоянно проникают космические лучи, часть которых вызывает образование искусственных радиоактивных элементов. Из последних только один радиоактивный углерод дает около 300 β -распадов в секунду. Таким образом, в теле человека каждую секунду распадается не менее 25 тысяч радиоактивных атомов.

§ 8. ЭЛЕМЕНТЫ IV В ГРУППЫ

Общая характеристика

IV В группу элементов периодической системы Д. И. Менделеева составляют титан Ti, цирконий Zr, гафний Hf и курчатовий Ku, полученный искусственным путем.

Атомы этих элементов имеют четыре валентных электрона: два на *s*-подуровне внешнего и два на *d*-подуровне предпоследнего энергетического уровня (d^2s^2). Для титана и его аналогов в возбужденном состоянии наиболее характерна степень окисления +4, но известны соединения со степенью окисления +2 и +3. Основные физические константы аналогов титана представлены в табл. 12.

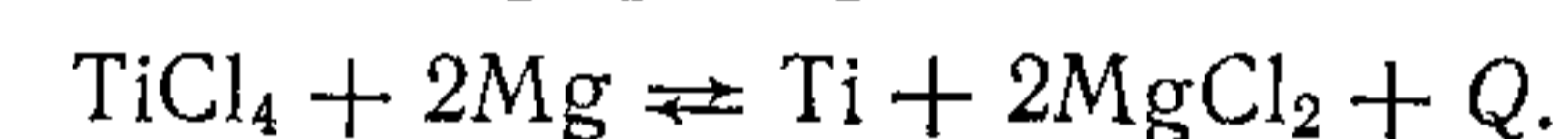
Таблица 12. Физические константы металлов IV В группы

Показатель	^{22}Ti 47,90	^{40}Zr 91,22	^{178}Hf 178,49	^{10}Ku 260
Валентные электроны	$3d^24s^2$	$4d^25s^2$	$5d^26s^2$	$6d^27s^2$
Радиус атома, нм	0,145	0,159	0,157	0,160*
Радиус иона Э^{4+} , нм	0,064	0,082	0,082	0,078*
Потенциал ионизации, В	6,82	6,84	7,30	—
Стандартный электродный потенциал, В	-1,21	-1,53	-1,70	—
Относительная электроотрицательность	1,54	1,33	1,23	—

Примечание: * — предсказываемые данные.

Свойства элементов IV В группы и их соединений

Обычно титан, цирконий, гафний получают магнийтепмическим или натрийтепмическим восстановлением тетрагалогенидов в атмосфере аргона или гелия:



Курчатовий получен искусственно — бомбардировкой нуклидов плутония ускоренными ионами неона. Время его жизни не более 4,5 секунд.

В чистом виде титан, цирконий и гафний — серебристо-белые металлы, титан — легкий, цирконий и гафний относятся к тяжелым металлам, все они тугоплавки. При обычной температуре металлы устойчивы к воздействиям внешней среды, с нагреванием их активность возрастает. Титан, цирконий и гафний являются важными конструкционными материалами, которые применяются для строительства самолетов, атомных лодок и т. д.

Из соединений титана наибольшее практическое значение имеет оксид титана (IV), используемый как минеральная краска (титановые белила). Он входит также в состав тугоплавких стекол, глазурей, люминесцентных составов. Оксиду титана (IV) отвечает не растворимый в воде амфотерный гидроксид $\text{Ti}(\text{OH})_4$. Оксид циркония (IV) и оксид гафния (IV) отличаются высокой температурой плавления, твердостью, применяют их так же, как и оксид титана. Большой интерес представляет карбид гафния HfC с температурой плавления 3890°C , его используют в качестве материала высшей огнеупорности. Титан, цирконий и гафний широко используются в жаро-

стойких и жаропрочных сплавах, а также в броневых и нержавеющей сталях. Титан и его сплавы находят все большее применение в современном машино-, авиа- и турбостроении, а также цветной металлургии, химии, медицине и других отраслях народного хозяйства. С совокупность свойств титана (высокая устойчивость к коррозии, прочность), а также богатейшие его запасы позволяют назвать его «вечным металлом». Цирконий и его сплавы применяют в энергетических ядерных реакторах, химическом машиностроении. Применение гафния еще ограничено. Его используют в атомной технике.

Биологическая роль элементов IV В группы и их применение в медицине

Биологическая роль титана и его аналогов до конца не выяснена. Титан, цирконий и гафний постоянно содержатся в органах и тканях организма человека, по $1 \cdot 10^{-6}$ % каждого элемента. Они накапливаются в основном в плазме крови, печени и железах внутренней секреции (щитовидная железа, надпочечники). Особенно много титана (до 1 %) в гамма-глобулиновой фракции белков крови.

Титан содержится в женском молоке в количестве 0,0136 % в пересчете на золу. Титан вместе с другими микроэлементами (кремний, ванадий) участвует в процессах консолидации кости, например, в формирующейся костной мозоли количество титана, как и кремния и ванадия, возрастает. Титан оказывает положительное влияние на эритропоэз, увеличивает число эритроцитов в крови и катализирует синтез гемоглобина. Титан является также участником процессов иммуногенеза. Имеются сведения о противоопухолевом действии солей титана. Большинство соединений титана безвредно для организма, поэтому они находят все большее применение в парфюмерии (например, *оксид титана (IV)* входит в состав косметических масел) и терапевтической практике для лечения кожных заболеваний (дерматитов, дерматозов, экзем и др.). Титан входит в состав нержавеющей хромоникелевой стали марки 1X18H9T, которая применяется в ортопедической и зубопротезной практике для изготовления искусственных зубов и коронок. Титан применяется также в ортопедической стоматологии для напыления его на стальные зубопротезные изделия, так

как по биологическим свойствам, химической стойкости и косметическому эффекту эти изделия не уступают протезам из золота высокой пробы, а по износостойкости даже превосходят их. Кроме того, они намного дешевле.

Растения являются собирателями титана, в связи с чем еще В. И. Вернадский указывал: «Концентрация титана в организмах ясно указывает, что титан для организмов должен иметь определенно важные функции». Соединения титана мало токсичны для живого организма, что связано с малой способностью к комплексообразованию с биолигандами в живом организме.

Цирконий постоянно содержится в тканях растений и животных. Однако биологическая роль его не выяснена. Растворы соединений циркония лучше поглощают рентгеновские лучи, чем растворы соединений бария, иода той же концентрации. Это важно для рентгенологии. Циркониевую фольгу можно использовать в качестве рентгеноконтрастного вещества, а *оксид циркония (IV)* применять для производства медицинского стекла. Кроме того, цирконий и его сплавы применяются в хирургии для фиксации костных обломков, костного вытяжения и т. п. Сплавы, в которые входит цирконий, обладают высокой коррозионной стойкостью, поэтому они находят широкое применение для изготовления кровоостанавливающих зажимов, хирургических инструментов, нитей для наложения швов при операциях мозга и т. д.

§ 9. ЭЛЕМЕНТЫ V В ГРУППЫ

Общая характеристика

Элементы ванадий V, ниобий Nb, тантал Ta и нильсборий Ns составляют V В группу элементов периодической системы Д. И. Менделеева.

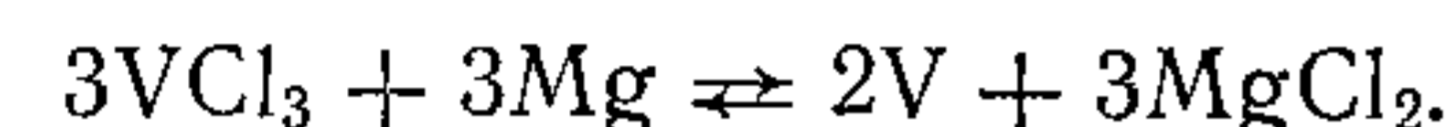
У атомов этих элементов имеется 5 валентных электронов, расположенных на *s*-подуровне внешнего и *d*-подуровне предпоследнего энергетического уровня (d^3s^2). В возбужденном состоянии у атомов пять непарных электронов, которые определяют максимальную степень окисления +5, в некоторых соединениях возможны степени окисления +2, +3, +4. Некоторые физические константы элементов V В группы представлены в табл. 13.

Т а б л и ц а 13. Физические константы элементов V В группы

Показатель	^{23}V 50,94	^{93}Nb 92,90	^{181}Ta 180,95
Валентные электроны	$3d^34s^2$	$4d^35s^2$	$5d^36s^2$
Радиус атома, нм	0,136	0,147	0,147
Радиус иона Э^{5+} , нм	0,059	0,066	0,066
Потенциал ионизации, В	6,74	6,88	7,77
Стандартный электродный потенциал, В	-0,25	-0,65	-0,81
Относительная электроотрицательность	1,63	—	—

Свойства элементов V В группы и их соединений

Для получения *ванадия, ниобия, тантала* пользуются реакцией восстановления их хлоридов металлическим натрием или магнием:



Это металлы серо-стального цвета, очень тугоплавкие и прочные. В обычных условиях они отличаются высокой химической стойкостью ко многим химическим реагентам благодаря наличию прочной оксидной пленки. При нагревании эти металлы взаимодействуют с кислородом, галогенами, серой, образуя соответствующие соединения. Ванадий, ниобий и тантал находят широкое применение в новой технике, поскольку сплавы с этими металлами отличаются тугоплавкостью, жаропрочностью, коррозионной устойчивостью. Особенно большое значение имеют жаропрочные сплавы ниобия, которые применяются в производстве газовых турбин, двигателей ракет и т. д. Ванадий и его соединения используются в стекольной промышленности, в медицине, фотографии и т. д.

Наиболее типичными и устойчивыми соединениями этой группы являются оксиды V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , а также соответствующие им мета-кислоты — ванадиевая HVO_3 , ниобиевая HNbO_3 , танталовая HTaO_3 . Из солей хорошо растворимы в воде ванадаты аммония, калия и натрия (NH_4VO_3 , KVO_3 , NaVO_3). В кислой среде ванадиевая кислота и ее соли обладают сильными окислительными свойствами. Ванадий, ниобий и тантал образуют с азотом нитриды, с углеродом — карбиды, с бором — бориды, с кремнием — силициды. Соединения ванадия,

ниобия и тантала с азотом, углеродом, кремнием и бором обладают металлической электропроводимостью, которая возрастает с понижением температуры, переходя в сверхпроводимость, как и у чистых металлов.

Элемент с порядковым номером 105 (*нильсборий*) впервые был синтезирован и идентифицирован советскими учеными в 1970 г. Теоретически предполагалось, что он по своим свойствам должен быть аналогом ниобия и тантала. Его хлорид NsCl_5 подобен хлоридам ниобия и тантала (NbCl_5 , TaCl_5).

Биологическая роль элементов V В группы и их применение в медицине

Ванадий, ниобий и тантал постоянно содержатся в организме человека, по $1 \cdot 10^{-5}$ % каждого элемента. Однако биологическая роль этих элементов окончательно не выяснена. Имеются сообщения о влиянии **ванадия** на углеводный и жировой обмен, а также о связи с ферментными системами. Под влиянием ванадия увеличивается активность пероксидазы, каталазы, карбоангидразы, ферментов тканевого дыхания и т. д. Введение ванадия в организм животных и человека в виде *сульфата ванадия* приводит к перераспределению почти всех микроэлементов в организме (связь ванадия с другими микроэлементами). Так, в крови повышается уровень никеля, марганца и уменьшается количество свинца и серебра, в печени увеличивается содержание всех микроэлементов, кроме свинца, и т. д. Ванадий оказывает бактериостатическое влияние на микобактерии туберкулеза, что дает возможность поставить вопрос о лечебном применении ванадия в комплексной терапии этого заболевания. Ванадий, прибавленный совместно с железом к пище анемических крыс, оказывает более значительный эффект на кроветворение, чем одно железо, т. е. ванадий положительно влияет на эритропоэз и является в этом отношении синергистом железа. Кроме того, ванадий является эффективным катализатором окислительно-восстановительных биохимических реакций. Внутримышечное введение ванадия почти на 50 % ускоряет синтез РНК. Ванадий улучшает липидный обмен и может быть включен в комплекс медикаментов для лечения атеросклероза. Металлический ванадий используется для изготовления золотованадиевых сплавов, применяемых в зубопротез-

ной практике. В больших дозах ванадий токсичен, с увеличением степени окисления его токсичность повышается.

Уникальные свойства тантала — его высокая биологическая совместимость, т. е. способность приживаться в организме, не вызывая раздражения окружающих тканей, широко используется в медицине. Тантал является незаменимым вспомогательным материалом в костной и пластической хирургии. Он применяется в виде костных гвоздей, проволочных скобок для различных сшивающих аппаратов, пластинами из тантала закрывают проломы черепной коробки, укрепляют после операции стенки брюшной полости, танталовыми скрепками соединяют кровеносные сосуды, сетки из тантала применяют для изготовления глазных протезов и т. д.

Высокая коррозионная стойкость ниобия дает возможность использовать его в костной и пластической хирургии.

§ 10. ЭЛЕМЕНТЫ VI В ГРУППЫ

Общая характеристика

Элементы хром Cr, молибден Mo, вольфрам W относятся к VI В группе элементов периодической системы Д. И. Менделеева. Атомы этих элементов имеют по 6 валентных электронов, которые расположены на *s*-подуровне внешнего и *d*-подуровне предпоследнего энергетического уровня. Максимальная степень окисления этих элементов в возбужденном состоянии равна +6; наиболее характерные степени окисления для хрома +3 (в меньшей степени +6), а для молибдена и вольфрама

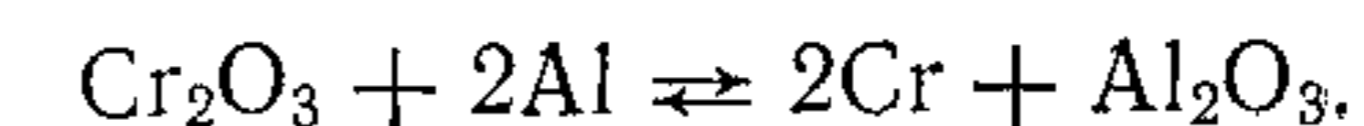
Таблица 14. Физические константы металлов VI В группы

Показатель	²⁴ Cr 52,01	⁴² Mo 95,95	⁷⁴ W 183,92
Валентные электроны	3d ⁵ 4s ¹	4d ⁵ 5s ¹	5d ⁴ 6s ²
Радиус атома, нм	0,128	0,140	0,141
Радиус иона Э ⁶⁺ , нм	0,035	0,065	0,065
Потенциал ионизации, В	6,76	7,10	7,98
Стандартный электродный потенциал, В	-0,91	-0,20	-0,05
Относительная электроотрицательность	1,66	2,16	2,36

+6. Основные физические константы этих элементов приведены в табл. 14.

Свойства элементов VI В группы и их соединений

Чистые металлы получают из оксидов алюмотермическим методом или восстановлением водородом:

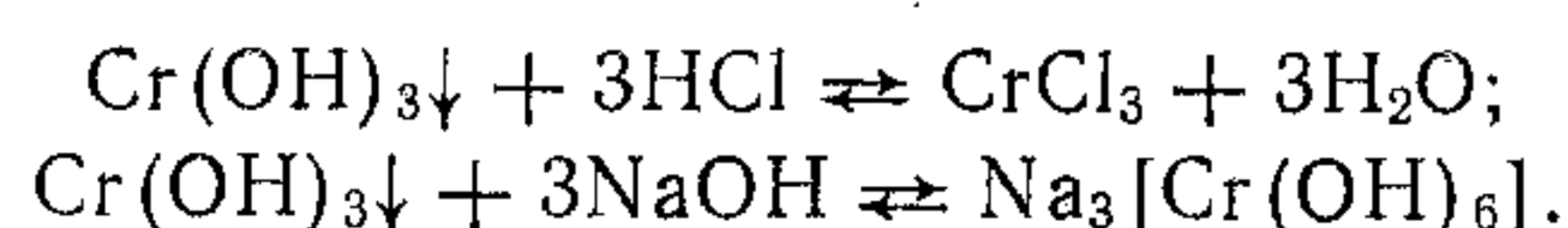


В свободном состоянии это светло-серые тяжелые, тугоплавкие и весьма твердые металлы. Вольфрам — самый тугоплавкий металл ($T_{\text{пл}} = 3410^\circ\text{C}$).

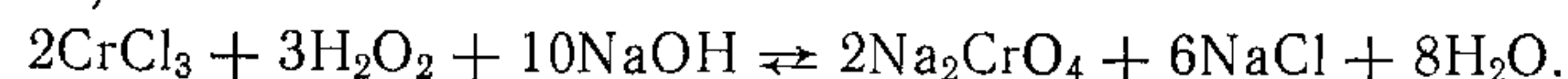
Наиболее активным из элементов этой группы является хром. Молибден и вольфрам значительно менее активны. По отношению к внешней среде эти металлы весьма устойчивы, особенно хром, благодаря наличию поверхностной тонкой и прочной оксидной пленки. При нагревании хром, молибден и вольфрам на воздухе или в атмосфере кислорода сгорают, образуя оксиды Cr₂O₃, MoO₃, WO₃. При высоких температурах эти металлы непосредственно соединяются с серой, азотом, углеродом, бором, кремнием. Металлы этой группы широко используются в современной технике (реактивной, ракетной, атомной, электро- и радиотехнике). Хром широко применяется для покрытия стальных изделий с целью защиты от коррозии, а также как защитно-декоративные хромовые покрытия. Металлы подгруппы хрома входят в состав многих нержавеющей и специальных сталей. Чистый вольфрам в виде проволоки, ленты применяется в производстве электрических ламп, в радиоэлектронике, в рентгенотехнике и т. д.

В соединениях элементы VI В группы способны проявлять различную степень окисления, от +2 до +6. У хрома степень окисления +3 наиболее устойчива, а координационное число хрома (III) равно 6, поэтому его комплексы имеют форму октаэдра. Оксид хрома (III) — тугоплавкий зеленый порошок, не растворимый в воде, обладает амфотерными свойствами. Он применяется в качестве огнестойкой и прочной зеленой краски, а также для получения окрашенных стекол. Из солей хрома (III) большое практическое значение имеет двойная соль хрома и калия (хромокалиевые квасцы) KCr(SO₄)₂·12H₂O, которая находит применение в кожевенной и текстильной промышленности.

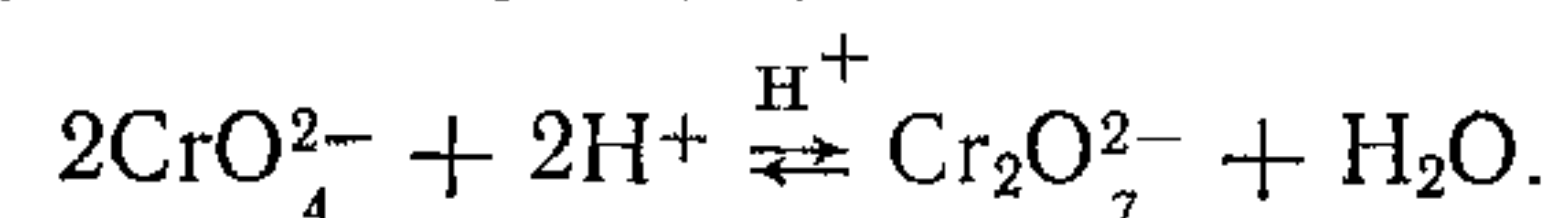
Гидроксид хрома (III) получают, действуя на соли хрома (III) щелочами. Он обладает амфотерными свойствами:



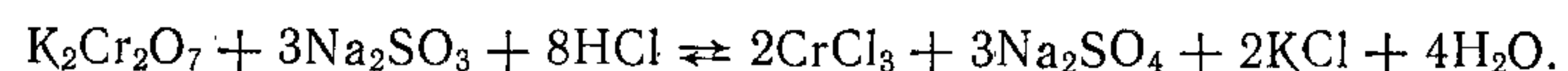
Ионы Cr^{3+} образуют различные комплексные соединения с координационным числом 6, например $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ и др. В щелочной среде соединения хрома (III) окисляются до соединений хрома (VI):



Высшими кислородными соединениями элементов этой группы являются оксиды CrO_3 , MoO_3 , WO_3 . Оксид хрома (VI) — кристаллическое вещество красного цвета, хорошо растворяется в воде и обладает сильными окислительными свойствами. Оксидам хрома (VI) отвечают хромовая H_2CrO_4 , молибденовая H_2MoO_4 и вольфрамовая H_2WO_4 кислоты. Из солей этих кислот следует отметить хроматы (K_2CrO_4), молибдаты (Na_2MoO_4) и вольфраматы (Na_2WO_4). Для хрома известны также соли поликислот: дихромовой $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, трихромовой $\text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ и тетрахромовой $\text{H}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$. Все хромовые кислоты существуют только в водном растворе. В водном растворе наряду с хромат-ионами CrO_4^{2-} находятся также и дихромат-ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Соотношение между ними зависит от pH среды. В кислой среде преобладают ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и раствор имеет оранжевую окраску, в щелочной среде увеличивается количество ионов CrO_4^{2-} и окраска раствора становится желтой:



Соединения хрома (VI) обладают сильными окислительными свойствами, в кислой среде они восстанавливаются до соединений хрома (III):



Хроматы и дихроматы широко используются в качестве окислителей.

Молибден в своих соединениях проявляет наиболее устойчивую степень окисления +6. Важнейшие из этих соединений — соли молибденовой кислоты H_2MoO_4 (молибдаты), например молибдат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O}$, который широко применяется в количественном

анализе. Соединения вольфрама очень близки по свойствам к соединениям молибдена (вольфрамовая кислота H_2WO_4 и ее соли).

Биологическая роль элементов VI В группы и их применение в медицине

Хром. Общая массовая доля хрома в организме человека составляет $1 \cdot 10^{-5} \%$, суточная потребность организма в нем — 5—10 мг. Переход ионов Cr^{3+} в Cr^{6+} в живых организмах не просходит, поэтому следует рассматривать биологическую роль трехвалентного хрома. Хром играет важную биологическую роль в организме человека. Биологическая активность хрома, как *d*-элемента, объясняется, главным образом, его способностью образовывать комплексные соединения. Хром оказывает положительное воздействие на процессы кроветворения, а также на ферментные системы. Так, он является составной частью пищеварительного фермента трипсина (один атом хрома на каждую молекулу фермента). Хром участвует в стабилизации структуры нуклеиновых кислот. Имеются сведения о возможной роли хрома в нарушении функции щитовидной железы. Получены также данные о противоопухолевом действии соединений хрома.

Хром принимает участие в процессах обмена глюкозы. Установлено, что исключение хрома из пищевого рациона животных вызывает у них нарушение усвоения глюкозы — концентрация ее в крови и моче повышается (симптом сахарного диабета), причем содержание инсулина в крови остается нормальным. Добавление же трехвалентного хрома в пищу животным (или внутривенное введение) быстро снижало концентрацию глюкозы в крови. Обследование больных сахарным диабетом показало, что часть таких больных нуждается в трехвалентном хrome: когда в пище его не хватало, организм усваивал глюкозу хуже, чем в норме, даже после введения инсулина. Добавление же хрома в пищу в течение длительного времени нормализовало обмен глюкозы.

Следует отметить, что различные соединения хрома проявляют неодинаковую активность в системе обмена глюкозы. Так, если в пищу в течение короткого времени добавляли хлорид хрома (III), то никаких изменений в состоянии больных не наблюдалось, тогда как длитель-

ное его введение давало переменный успех, назначение же органических комплексов хрома резко улучшало усвоение глюкозы. Однако механизм участия хрома в усвоении глюкозы еще не выяснен и требует дальнейшего исследования.

Оксид хрома (III) входит в состав пасты, применяемой в ортопедической практике для полировки и окончательной отделки стальных мостовидных протезов, зубов и коронок. *Металлический хром* входит в состав кобальтохромового сплава (КХС), который применяется в зубопротезном деле для изготовления разнообразных конструкций цельнолитых бюгельных протезов. Помимо кобальта и хрома (основных компонентов), сплав содержит молибден и никель. Для протезов, изготовленных из КХС, характерны высокая эластичность, отсутствие деформаций и поломок. Сплав не оказывает вредного воздействия на ткани полости рта. Полированная его поверхность не тускнеет со временем.

Широкое применение в ортопедической практике нашли нержавеющие хромоникелевые стали. Они обладают хорошими механическими и технологическими свойствами, а также коррозионной устойчивостью. Сталь марки 1X18H9T содержит кроме железа 0,01 % углерода, 18 % хрома, 9 % никеля и титана. Температура плавления стали около 1400 °С. Из нее изготавливают коронки, кламмеры и ортопедические аппараты. Сталь ЭН-95, содержащая 2,5 % кремния и обладающая хорошими литейными свойствами, применяется для отлива зубов, фасеток, бюгелей и других деталей протезов. Чтобы облегчить работу техников, нержавеющую сталь выпускают в виде различного рода заготовок: проволоки, лент, гильз, дуг, кламмеров, литых зубов.

Радиоактивный нуклид хрома ^{51}Cr используется в химии для изучения растворимости веществ, в биохимии — для изучения нуклидного обмена и в медицине — для внутритканевой терапии. Раствор *хромата натрия* для инъекций, меченого хромом-51, является фармакопейным препаратом и применяется для диагностики различных заболеваний крови и желудочно-кишечных кровотечений. Растворимые соединения хрома ядовиты и при введении внутрь вызывают отравления.

Молибден. Массовая доля молибдена в организме человека составляет $1 \cdot 10^{-5}$ %. Он накапливается в печени, почках, железах внутренней секреции. Суточная потреб-

ность организма в молибдене 0,15—0,3 мг. Молибден является незаменимым компонентом и активатором некоторых ферментных систем, например гидрогеназы, ксантиноксидазы, а также некоторых ферментов флавиновой группы. Ферменты, содержащие молибден, участвуют в метаболизме пуринов и усвоении азота. Этот металл способствует окислению ксантина и пурина в молоке и печени. Молибден положительно влияет на синтез гемоглобина. Сведения о влиянии молибдена на функцию щитовидной железы требуют дальнейшей проверки.

При систематическом употреблении больших количеств молибдена развивается эндемическая подагра, так как при избытке молибдена в организме образуется слишком много мочевой кислоты и почки не успевают выводить ее из организма; тогда в суставах и сухожилиях накапливаются растворимые в этой кислоте соли и суставы начинают болеть. Организм также болезненно реагирует на нехватку молибдена.

Обогащение органов и тканей молибденом приводит к понижению концентрации в крови таких микроэлементов, как железо, медь, цинк. С помощью меченого молибдена установлено, что при избыточном содержании молибдена в пище он вытесняет из печени медь, а из костей фосфор. Имеются сведения о взаимосвязи молибдена с витаминами С и В₁₂. Так, при С-авитаминозе количество молибдена в почках снижается в 5 раз.

Молибдат натрия Na_2MoO_4 в концентрации 0,003—0,125 мг% повышает фагоцитарную активность крови, т. е. молибден оказывает влияние на иммуногенез (защитные реакции организма).

Молибдат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ губительно действует на микроорганизмы, и его применяют в качестве дезинфицирующего средства. Соединения молибдена, по видимому, играют роль катализаторов фиксации атмосферного азота, что имеет большое биохимическое значение.

Вольфрам также постоянно содержится в организмах животных и человека, однако биологическая роль его не изучена. Он содержится в печени, **головном** мозгу, костях. Вольфрам применяется для изготовления антикатодов рентгеновских трубок.

§ 11. ЭЛЕМЕНТЫ VII В ГРУППЫ

Общая характеристика

К VII В группе периодической системы элементов Д. И. Менделеева относятся марганец Mn, технеций Tc и рений Re. Атомы этих элементов имеют семь валентных электронов, из которых два находятся на *s*-подуровне внешнего и пять на *d*-подуровне предпоследнего энергетического уровня (d^5s^2). Максимальная степень окисления элементов VII В группы равна +7, однако наряду с этим они проявляют также и другие степени окисления. Некоторые физические константы этих элементов приведены в табл. 15.

Таблица 15. Физические константы металлов VII В группы

Показатель	²⁵ Mn 54,938	⁴³ Tc 99	⁷⁵ Re 186,20
Валентные электроны	3d ⁵ 4s ²	4d ⁵ 5s ²	5d ⁵ 6s ²
Радиус атома, нм	0,131	0,136	0,137
Радиус иона Э ⁷⁺ , нм	0,046	0,056	0,052
Потенциал ионизации, В	7,43	7,45	7,87
Стандартный электродный потенциал, В	-1,18	+0,60	+0,36
Относительная электроотрицательность	1,55	—	—

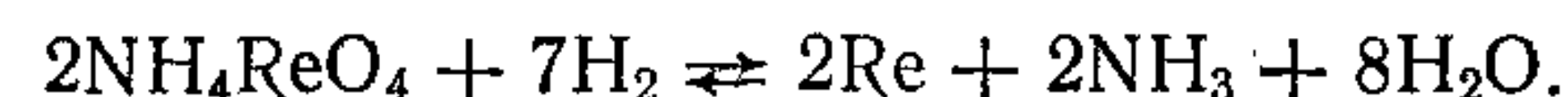
Как следует из таблицы, атомные и ионные радиусы технеция и рения очень близки (сказывается лантаноидное сжатие), поэтому их свойства более сходны между собой, чем с марганцем.

Свойства элементов VII В группы и их соединений

Из элементов подгруппы марганца наибольшее практическое значение имеет сам *марганец*. Его получают алюмотермическим способом из MnO₂:



Рений получают восстановлением его солей водородом:



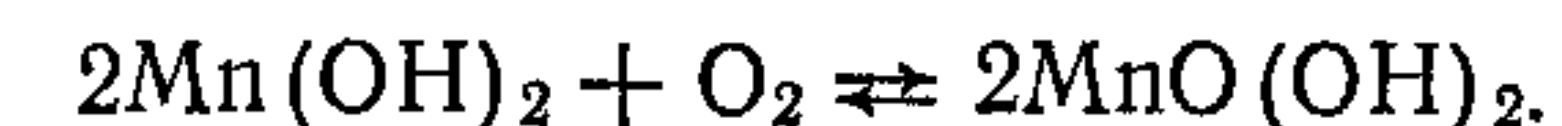
Технеций — первый элемент, который был получен

искусственно («техническим» способом), откуда и произошло его название.

В свободном состоянии элементы подгруппы марганца — серебристо-белые металлы, марганец — твердый и хрупкий, рений — менее твердый и более пластичный металл. На воздухе эти металлы покрываются тонкой оксидной пленкой, предохраняющей их от дальнейшего окисления. При нагревании марганец окисляется кислородом до MnO₂, а технеций и рений при высоких температурах — до Tc₂O₇ и Re₂O₇. При нагревании марганец непосредственно соединяется с серой, азотом, фосфором, углеродом, кремнием и бором, образуя соответствующие соединения. Марганец широко применяется в металлургии, он входит в состав обычных и легированных сталей; в цветной металлургии его применяют для получения бронз и специальных латуней. Производство и применение рения крайне ограничено. Он применяется для изготовления нитей накаливания электроламп, катодов и т. д. Жаропрочные сплавы Re и W, Mo, Ta используются в современной реактивной и ракетной технике.

В соединениях марганец проявляет степени окисления +2, +3, +4, +6 и +7; для технеция и рения типичной является высшая степень окисления +7. Как и у других *d*-элементов, основные свойства оксидов и гидроксидов элементов подгруппы марганца ослабевают по мере возрастания степени окисления элемента, кислотные же свойства усиливаются.

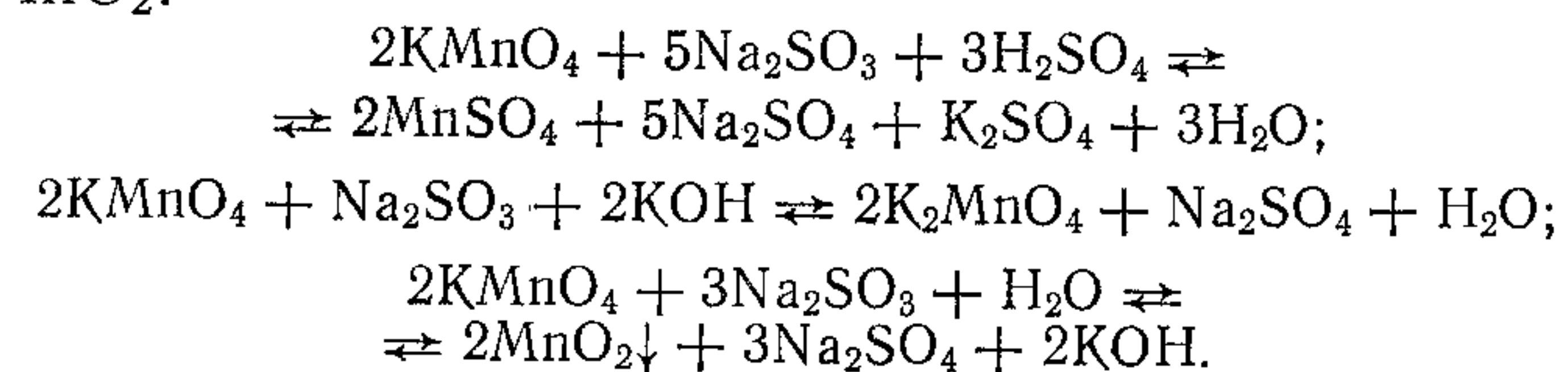
Из соединений элементов VII В группы наиболее изучены соединения марганца. Оксид марганца (II) — серо-зеленый порошок основного характера, не растворяется в воде. Гидроксид марганца (II) — слабое основание, на воздухе постепенно окисляется и бурет:



Соли сильных кислот MnCl₂, MnSO₄, Mn(NO₃)₂ хорошо растворимы в воде. Сильные окислители в кислой среде окисляют соединения марганца (II) до соединений со степенью окисления (VII).

Оксид марганца (VII) — кристаллы темно-бурого цвета, являются важнейшим природным соединением марганца (минерал *пиролозит*), обладает сильными окислительными свойствами, его вместе с серой, фосфором используют в пиротехнике, а также применяют как катализатор многих химических реакций.

Степень окисления +6 для марганца не характерна, известны лишь соли марганцовистой кислоты H_2MnO_4 — манганаты (Na_2MnO_4 , K_2MnO_4), которые обладают сильными окислительными свойствами. Степень окисления +7 типична для всех элементов подгруппы марганца. Высшие оксиды Mn_2O_7 , Tc_2O_7 и Re_2O_7 — кислотные, им соответствуют марганцовая HMnO_4 , технециевая HTcO_4 и рениевая HReO_4 кислоты. Это сильные кислоты, но известны они лишь в водных растворах, их соли вполне устойчивы: перманганаты MeMnO_4 , пертехнаты MeTcO_4 и перренаты MeReO_4 . Марганцовая кислота и ее соли относятся к наиболее сильным окислителям, причем их окислительные свойства, а также состав продуктов их восстановления зависят от pH среды. В сильноокислой среде ион MnO_4^- восстанавливается до Mn^{2+} , в сильнощелочной — до MnO_4^{2-} , в нейтральной и слабоокислой — до MnO_2 :



Сильные окислительные свойства перманганатов используются для окисления органических соединений, в количественном химическом анализе и для дезинфекции. Соединения рения применяются в качестве катализаторов многих химико-технологических процессов, пертехнаты используются как ингибиторы коррозии стали.

Биологическая роль элементов VII B группы и их применение в медицине

Марганец. Общая массовая доля марганца в организме человека составляет $1 \cdot 10^{-5} \%$. Больше всего его в легких, мышцах (0,02—0,08 мг%), печени (0,015—0,50 мг%), головном мозгу, почках, селезенке, костях и т. д. Он поступает в организм, главным образом, с растительными пищевыми продуктами. Суточная потребность организма в марганце составляет 5—7 мг. Биологическая роль и значение марганца как биогенного элемента исключительно велика. Его биологическое действие обуславливается способностью образовывать комплексы с кислород- и азотсодержащими лигандами, а

также переменной степенью окисления, вследствие чего марганец активно участвует в окислительно-восстановительных процессах.

Марганец связан с ферментами, гормонами, витаминами (B, E) и благодаря этому влияет на различные функции организма: жировой, белковый, углеводный обмены, участвует в синтезе аскорбиновой кислоты в организме животных. Марганец оказывает специфическое влияние на процессы размножения и клеточное деление. Так, например, недостаток марганца в рационе экспериментальных животных приводит к нарушению течки и ее прекращению. Положительное влияние оказывает марганец на рост и развитие. Он принимает также участие в белковом обмене, повышает распад тканевых белков (при введении марганца в количестве 0,5—1 мг/кг повышается выделение из организма мочевины). Марганец проявляет липотропный эффект, понижая отложение жира в организме, например, патологическое ожирение, вызванное дефицитом марганца в рационе, излечивается дополнительным введением этого микроэлемента.

Большое влияние оказывает марганец на минеральный обмен: соли марганца способствуют усвоению фосфора и кальция. Установлено, что с понижением содержания марганца в организме нарушается процесс окостенения. Это заболевание излечивается введением в пищу солей марганца, а не витамином D, как считали ранее. Марганец оказывает инсулиноподобный эффект, снижая уровень содержания глюкозы в крови и усиливая синтез гликогена.

Соли марганца, например *хлорид марганца*, оказывают выраженное влияние на состояние центральной нервной системы. Так, MnCl_2 в концентрации $10^{-9} \%$ вызывает длительное повышение возбудимости нерва, а более высокие концентрации ($10^{-6} \%$) сначала повышают возбуждение, а затем угнетают рефлекторные реакции до полного их исчезновения. Хлорид марганца в комбинации с солями меди оказывает стимулирующее влияние на эритропоэз (более значительное, чем при введении только меди или марганца). Повышая степень фагоцитоза, марганец положительно влияет на иммунитет.

Марганец участвует в усвоении иода и синтезе гормонов щитовидной железы, т. е. его недостаток в орга-

низме играет определенную роль в возникновении эндемического зоба. Марганец проявляет неспецифическую активацию ферментных систем, входит в качестве незаменимого металлокомпонента в молекулы некоторых ферментов (аргиназы, фосфотрансферазы). Без ферментов, содержащих марганец, невозможны специфические метаболические процессы, например образование мочи. Марганцу принадлежит исключительно важная роль в окислительном фосфорилировании, протекающем в ткани печени. Положительное влияние оказывает марганец также на синтез аскорбиновой кислоты *in vitro* и на биосинтез ее печенью. Кроме того, соли марганца положительно влияют на обмен витаминов В₁ и Е, препятствуя развитию авитаминоза.

Учитывая важную биологическую роль марганца, его широко используют в медицинской практике для лечения различных заболеваний. В виде соединений $MnCl_2$, $MnSO_4$ он применяется для лечения анемий, связанных с беременностью и родами; совместно с $CuSO_4$ и $CoSO_4$ — при функциональных маточных кровотечениях. В комплексе с медью, инсулином и аскорбиновой кислотой марганец назначают при лечении эндартериозов, а в сочетании с витамином В₁ — для лечения радикулоневритов. Кроме того, соединения марганца применяют в борьбе с ожирением, атеросклерозом, авитаминозами и т. д.

Наружно широкое применение получил *перманганат калия*, который является фармакопейным препаратом. При наличии легко окисляющихся веществ он отщепляет кислород, превращаясь в *оксид марганца (IV)*, который в зависимости от концентрации раствора оказывает вяжущее, раздражающее или прижигающее действие. Растворы $KMnO_4$ различной концентрации применяются: 0,01—0,1 %-е — для полоскания, спринцеваний (в урологии, гинекологии), промываний желудка при отравлениях; 0,1—0,5 %-е — для промывания ран; 2,5 %-е — для смазывания язвенных и ожоговых поверхностей; 5 %-й раствор применяется как кровоостанавливающее средство.

Биологическая роль технеция и рения до сих пор не выяснена.

§ 12. ЭЛЕМЕНТЫ VIII В ГРУППЫ

Общая характеристика

Элементы VIII В группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева подразделяются на два семейства: семейство железа (железо, кобальт, никель) и семейство платиновых металлов (рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платина).

Атомы элементов семейства железа (Fe, Co, Ni) имеют по два электрона на *s*-подуровне внешнего и соответственно 6, 7 и 8 электронов предпоследнего энергетического уровня. Наиболее характерны степени окисления для железа +2, +3 (степени окисления +6 соответствует железная кислота H_2FeO_4), для кобальта +2, +3 и для никеля +2.

У атомов платиновых металлов (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) валентные электроны находятся на *s*-подуровне внешнего и *d*-подуровне предпоследнего энергетического уровня. Причем у рутения, родия, платины осуществляется переход одного электрона, а у палладия — двух электронов с *s*-подуровня внешнего на *d*-подуровень предпоследнего энергетического уровня. В своих соединениях платиновые металлы проявляют следующие степени окисления: рутений +3, +4, +8, осмий +4, +6, +8, родий +3, иридий +3, +4, палладий и платина +2, +4.

Все атомы элементов VIII В группы, имеющие большие заряды ядер и относительно малые радиусы, отличаются склонностью к комплексообразованию. Физические константы элементов VIII В группы представлены в табл. 16, 17.

Таблица 16. Физические константы металлов семейства железа

Показатель	$^{56}_{26}Fe$ 55,847	$^{59}_{27}Co$ 58,933	$^{58}_{28}Ni$ 58,71
Валентные электроны	$3d^64s^2$	$3d^74s^2$	$3d^84s^2$
Радиус атома, нм	0,127	0,125	0,124
Радиус иона $\bar{E}^{3+(4+)}$, нм	0,067	0,064	0,074
Потенциал ионизации, В	7,87	7,86	7,63
Стандартный электродный потенциал, В	-0,44	-0,28	-0,25
Относительная электроотрицательность	1,83	1,88	1,91

Т а б л и ц а 17. Физические константы платиновых металлов

Показатель	⁴⁴ Ru 101,07	⁷⁶ Os 190,2	⁴⁵ Rh 102,905	⁷⁷ Ir 192,20	⁴⁶ Pd 106,40	⁷⁸ Pt 195,09
Валентные электроны	4d ⁷ 5s ¹	5d ⁷ 6s ¹	4d ⁸ 5s ¹	5d ⁷ 6s ²	4d ¹⁰ 5s ⁰	5d ⁹ 6s ¹
Радиус атома, нм	0,134	0,135	0,134	0,135	0,137	0,139
Радиус иона Э ³⁺⁽⁴⁺⁾ , нм	0,062	0,065	0,065	0,065	0,064	0,064
Потенциал ионизации, В	7,40	8,70	7,46	9,20	8,33	9,00
Стандартный электродный потенциал, В	—	—	+0,60	+1,0	+0,83	+1,20
Относительная электроотрицательность	—	—	2,28	2,20	2,20	2,28

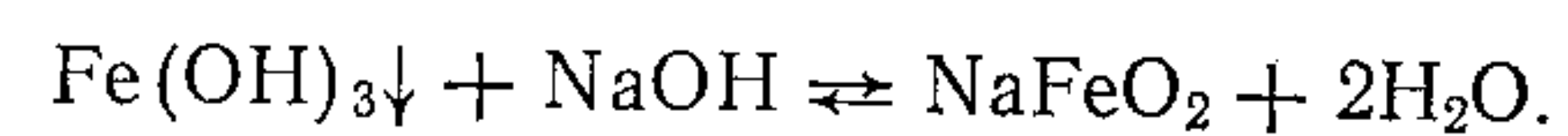
Свойства элементов семейства железа и их соединений

Чистое *железо* получают электролизом его солей, термическим разложением пентакарбонила железа Fe(CO)₅ и другими методами. В промышленности производятся различные сплавы железа с углеродом — чугуны и углеродистые стали.

Чистое железо — серебристо-белый, ковкий, тугоплавкий, пластичный металл, важнейший в современной технике. В настоящее время нет ни одной отрасли народного хозяйства, в которой не применялось бы железо. Углеродистые стали и чугуны различного состава широко используются в машиностроении, на транспорте, в строительстве и т. д.

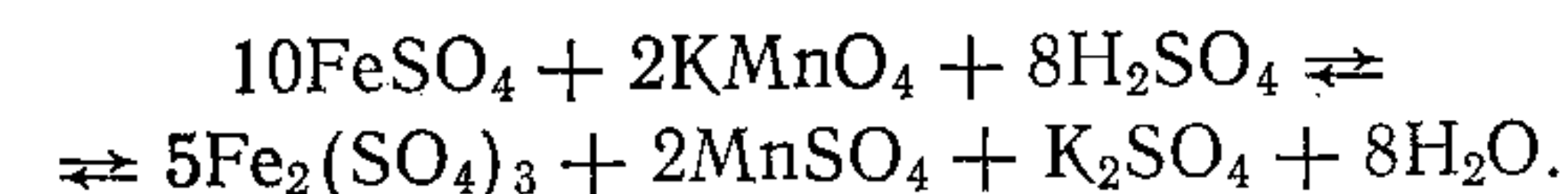
Получение *кобальта* и *никеля* — сложные технологические процессы, требующие сочетания различных методов металлургии. Кобальт — темно-серый пластичный металл, никель — серебристо-белый твердый, ковкий и тягучий металл.

Железо образует оксиды: оксид железа (II), оксид железа (III) и смешанный оксид FeO·Fe₂O₃, или Fe₃O₄. Оксидам FeO и Fe₂O₃ соответствуют трудно растворимые в воде гидроксиды Fe(OH)₂ и Fe(OH)₃, которые получают косвенным путем. На воздухе Fe(OH)₂ легко окисляется и переходит в Fe(OH)₃, проявляет слабые амфотерные свойства и с концентрированными растворами щелочей образует ферриты — соли железистой кислоты HFeO₂:

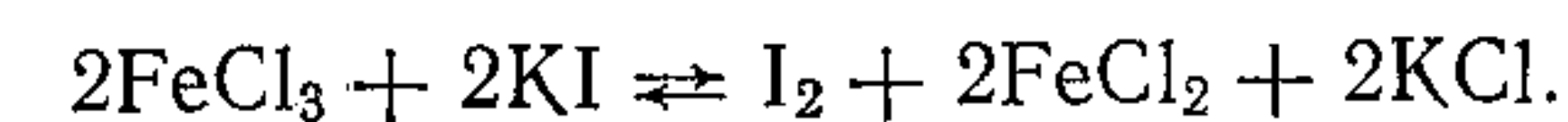


Феррат калия K₂FeO₄ — соль железной кислоты H₂FeO₄ — обладает очень сильными окислительными свойствами (более сильными, чем перманганаты). Соответствующая ферратам железная кислота и ее ангидрид FeO₃ в свободном состоянии не получены.

Соли железа (II) обладают восстановительными свойствами и легко окисляются:

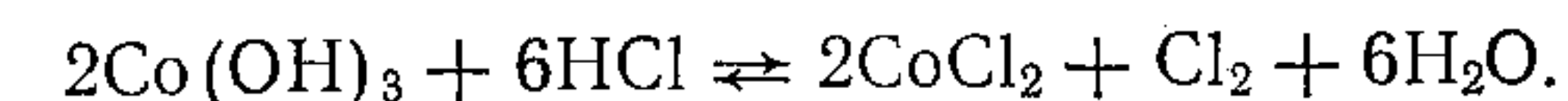


Соли железа (III) являются окислителями и восстанавливаются до солей железа (II):



Железо проявляет склонность к образованию комплексных соединений с координационным числом 6, например K₃[Fe(CN)₆], K₄[Fe(CN)₆] и др.

Кобальт образует три оксида: CoO, Co₂O₃ и смешанный оксид CoO·Co₂O₃, или Co₃O₄. Оксидам отвечают гидроксиды Co(OH)₂ и Co(OH)₃, обладающие основными свойствами. Соединения кобальта (II) более устойчивы. Соединения кобальта (III) отличаются окислительными свойствами и, восстанавливаясь, легко переходят в соединения кобальта (II):



Кобальт образует большое количество комплексных соединений с координационными числами 4 и 6. Более устойчивы комплексные соединения кобальта (III).

Кобальт используется для получения специальных сплавов и сталей, обладающих ценными свойствами и широко применяемых в современной технике. Он является основой жаропрочных сталей и компонентом сверхтвердых материалов на базе карбидов, вольфрама и титана. Радиоактивный нуклид кобальта ⁶⁰Co используется в качестве источника γ-излучения («кобальтовая пушка»), который применяется в металлодефектоскопии, для механизации, автоматизации и контроля различных производственных процессов, а также в медицине.

Никель по химической активности уступает железу и кобальту. Например, с кислородом он начинает взаимодействовать только при температуре 300 °С. Для никеля как в обычных, так и в комплексных соединениях наиболее характерна степень окисления +2. Оксидам NiO и

Ni_2O_3 соответствуют гидроксиды $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и $\text{Ni}(\text{OH})_3$. Соединения никеля (III) неустойчивы и являются сильными окислителями, на чем основано использование Ni_2O_3 в щелочных железоникелевых аккумуляторах. В комплексных соединениях координационные числа никеля равны 4 и 6. Например, $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$.

Никель используется главным образом в производстве жаропрочных, жаростойких магнитных сплавов и сплавов с особыми физико-химическими свойствами. Его широко применяют для декоративно-защитных покрытий. Кроме того, никель используется как катализатор многих химических реакций.

Платиновые металлы

Платиновые металлы малоактивны и весьма стойки к химическим воздействиям. Поэтому в природе они встречаются почти всегда в самородном состоянии.

Из платиновых металлов наибольшее практическое значение имеет *платина*. Ее используют как в чистом виде, так и в виде сплавов с другими платиновыми металлами. Эти сплавы применяются для изготовления термомпар, термометров сопротивления, электрических контактов и т. д. Платина и платиновые металлы являются катализаторами ряда химических реакций.

Рутений и *осмий* применяются, главным образом, как заменители дорогостоящего *иридия* в твердых сплавах. *Родий* обладает высокой отражательной способностью в сочетании с высокой коррозионной стойкостью, твердостью и механической прочностью. В связи с этим применяется для нанесения покрытий при изготовлении технических зеркал, прожекторов, шкал точных измерительных приборов. Некоторые сплавы палладия применяются в ювелирном деле.

Из соединений платиновых металлов можно отметить оксид осмия (VIII) OsO_4 . Это легкоплавкие ($T_{\text{пл}} = 40^\circ\text{C}$) кристаллы бледно-желтого цвета, пары очень ядовиты. Обладая сильными окислительными свойствами, OsO_4 энергично реагирует с органическими веществами, восстанавливаясь до оксида осмия (IV) черного цвета. На этом свойстве основано применение OsO_4 для окрашивания микроскопических препаратов.

Все платиновые металлы способны образовывать комплексные соединения. Например, при растворении платины в «царской водке» образуется гексахлоро-(IV) платиновая, или платинохлористоводородная, кислота $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. К комплексным соединениям платины (II) относятся соли тетрациано-(II) платиновой кислоты. Ее бариевую соль $\text{Ba}[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ используют в рентгенокопии для покрытия флюоресцирующих экранов.

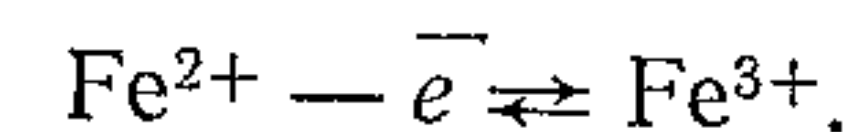
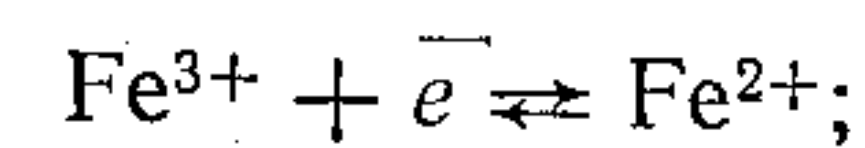
Биологическая роль элементов семейства железа и их применение в медицине

5. Железо относится к группе жизненно необходимых элементов. Общая его массовая доля в организме человека составляет $1 \cdot 10^{-5} \%$. Большая его часть находится в эритроцитах (60—73 % в составе гемоглобина), а также в дыхательных ферментах цитохромах, участвующих в переносе электронов. Потребность организма в железе составляет 15—20 мг в сутки. Железо активно участвует в окислительно-восстановительных процессах, протекающих в организме, а также в иммунобиологических реакциях, необходимых для процессов роста и кроветворения. Ионы железа Fe^{2+} и Fe^{3+} входят в состав многих ферментов, например каталазы, цитохромоксидазы, пероксидазы и др.

Четыре иона железа Fe^{2+} , входящие в состав *гемоглобина* ($\text{C}_{3032}\text{O}_{872}\text{N}_{780}\text{S}_8\text{Fe}_4$) в качестве комплексообразователя (железопорфириновый комплекс), связывают четыре молекулы кислорода и переносят его в ткани. На этом свойстве ионов железа (II) и основывается роль гемоглобина как переносчика кислорода. Комплекс гемоглобина с молекулярным кислородом называется *оксигемоглобином*. Более прочное соединение, называемое *карбоксигемоглобином*, образует с гемоглобином оксид углерода (II) CO (угарный газ). Прочностью карбоксигемоглобина объясняется токсическое действие угарного газа. Соединяясь с гемоглобином, оксид углерода (II) выводит его из цепи переноса кислорода.

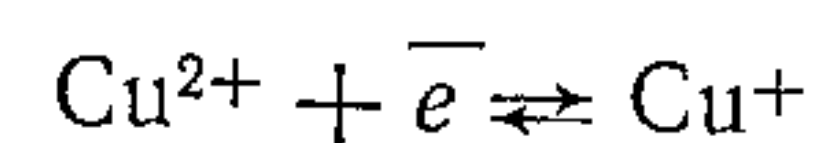
Роль железа в процессе дыхания состоит в том, что в тканях органические соединения железа катализируют процессы дыхания непосредственно в клетках. Ионы железа Fe^{2+} и Fe^{3+} участвуют в биологическом окислении

и восстановлении, попеременно отдавая или присоединяя один электрон:

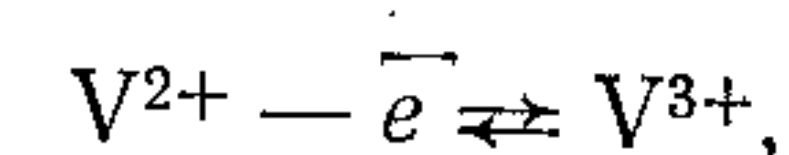


Железо участвует в процессах кроветворения, и его недостаток в организме приводит к развитию анемий. Следует отметить, что содержание негемоглобинового железа в плазме крови при различных заболеваниях изменяется. Так, при инфекционном гепатите оно повышается пропорционально тяжести заболевания, поэтому его можно рекомендовать для диагностики. Хлорид железа (II) в концентрации 0,0004—0,00012 мг/кг повышает титр гемолизина и понижает кожную проницаемость (влияние Fe на иммуногенез).

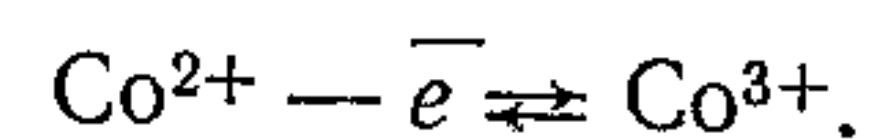
Роль железа заключается в том, что оно является важной составной частью цитохрома *c*, в котором железо связано с пятью атомами азота (четыре из них в пиррольных группах порфиринового кольца) и с одним атомом серы. Атом железа находится в центре молекулы и, присоединяя электрон, переходит из состояния Fe^{3+} в Fe^{2+} . Хром, марганец, кобальт и никель (они соответственно образуют катионы Cr^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) не дают таких переходов электронов в водных растворах, поэтому, в отличие от железа, не могут участвовать в дыхательной цепи, по которой движется электрон. В некоторых цитохромах роль железа выполняют ионы меди



или ванадия



а в молекуле витамина B_{12} — кобальт:



Препараты железа в комплексе с другими микроэлементами (Cu, Co, Mn) широко применяются в медицинской практике как противоанемические средства. Для пополнения организма железом советскими учеными предложен препарат «феррамид» — комплекс хлорида железа с амидом никотиновой кислоты. Соль трехвалентного железа $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ применяется наружно как кровоостанавливающее средство.

В медицинской практике широко используют различные стали и чугуны. Так, из нержавеющей стали изготавливают хирургические ножи, скальпели и другие медицинские инструменты. Сталь, содержащая 18 % хрома, 9 % никеля, около 1 % тантала и 0,5 % углерода, используется для изготовления зубных коронок, игл, стерилизаторов и т. д. Сталь с добавкой 5 % вольфрама применяется для изготовления зубных боров. Чугун используют для изготовления оснований операционных столов, зубоорудных кресел, бормашинок и т. д.

Кобальт. Массовая доля кобальта в организме человека составляет $1 \cdot 10^{-5}$ %. Больше всего его в печени, почках, поджелудочной железе. Суточная потребность организма в кобальте составляет 0,05—0,1 мг. Кобальт — микроэлемент, отличающийся разнообразным влиянием на жизненные процессы, протекающие в организме. Кобальт связан с деятельностью ферментов, витаминов, гормонов, оказывает влияние на белковый, жировой, углеводный и минеральный обмены, а также на функции размножения и роста. Кобальт обладает сильным гемопэтическим свойством, увеличивая количество эритроцитов и гемоглобина в крови.

При недостатке в рационе солей кобальта (а также солей марганца) в крови животных снижается количество гемоглобина и эритроцитов и увеличивается число эозинофилов, тогда как при подкормке животных кобальтом в их крови, молоке и печени увеличивается содержание гемоглобина, эритроцитов и цианкобаламина. Однако при избытке кобальта снижается иммунобиологическая реактивность организма, нарушается условно-рефлекторная деятельность, поражаются кроветворные органы и т. д. Кобальт положительно влияет на обмен витаминов, например аскорбиновой кислоты (витамина C), на синтез никотиновой кислоты (витамина PP) и особенно цианкобаламина (витамина B_{12} — $\text{C}_{63}\text{H}_{90}\text{N}_{14}\text{PCo}$), в состав которого он входит в количестве 4,5 %. Кобальтопорфириновый комплекс — это основная часть цианкобаламина, играющего важную роль в кроветворении и других процессах.

Микродозы солей кобальта оказывают влияние на азотистый (белковый) обмен, способствуя, например, депонированию белков в тканях организма, повышению синтеза мышечных белков. Кобальт положительно влияет на гликогенообразование, его соли в дозах 1—5 мг вы-

зывают снижение сахара в крови (*гипогликемия*), а более высокие концентрации — *гипергликемию*.

Сульфат кобальта (II) положительно влияет на усвоение кальция и фосфора. Ионы Co^{2+} в организме образуют большое количество комплексов, они являются обязательным компонентом ферментных систем, например этаноламиноксидазы, глицилглицинпептидазы и др. Ионы Co^{2+} и Co^{3+} являются также катализаторами гидролитических, окислительно-восстановительных и других ферментов. Следует отметить, что *хлорид кобальта (II)* повышает степень фагоцитоза, тем самым оказывая положительное влияние на иммуногенез. Кобальт усиливает всасывание железа в кишках и его использование в процессе образования гемоглобина.

В медицинской практике применяется несколько препаратов кобальта. *Цианокобаламин (витамин B_{12})*, *коамид* (комплексный препарат Co с амидом никотиновой кислоты) вместе с препаратами железа применяют при анемиях, заболеваниях печени, нервных заболеваниях, в дерматологии и т. д. *Сульфат кобальта (II)* применяется при лечении анемий, связанных с беременностью и родами, а также совместно с сульфатами магния и меди при функциональных маточных кровотечениях. *Хлорид кобальта (II)* стимулирует родовую деятельность, особенно быстрый эффект наблюдается при стимуляции родовой деятельности хинином и питуитрином на фоне хлорида кобальта. Хлорид кобальта применяется также при послеродовых маточных кровотечениях.

Препараты кобальта совместно с препаратами марганца находят широкое применение при воспалительных заболеваниях сосудов, печени, при эпилепсии, гипертонической болезни. Электрофорез 1%-м раствором хлорида кобальта оказывает положительный эффект при эндартериитах. В последнее время разрабатываются синтезы комплексных соединений кобальта (II) и (III) на основе аминокислот с предполагаемой биологической активностью, которые также найдут применение в медицинской практике. Эффективны металлоорганические соединения кобальта при лечении анемий (кобальт-8, кобальт-12, феррокобальт, кобальтамин и др.). Получаемый из обычного ^{59}Co радиокобальт-60 (^{60}Co) является хорошим заменителем радия в медицине (радиотерапия) при лечении рака. Благодаря быстрому распаду его можно вводить непосредственно в организм, не опасаясь длитель-

ных вредных воздействий. Радиоактивный кобальт применяется также для радиационной очистки и дезинфекции воды.

Кобальт и никель входят в состав кобальтохромового сплава (КХС), применяемого в зубопротезном деле. Никель входит также в состав хромоникелевых сталей, которые используются в ортопедической практике (сталь марки 1X18H9T).

Никель. Суточная потребность организма в никеле составляет 0,63 мг. Общая массовая доля никеля в организме человека — $1 \cdot 10^{-6}$ %. Основными депо являются печень и почки, а также поджелудочная железа и гипофиз. Препараты никеля проявляют выраженный гемопоэтический эффект, влияя на морфологический состав крови, увеличивая количество юных форм белых и красных кровяных телец. У инфекционных больных никель нормализует содержание гемоглобина. При назначении здоровым людям солей никеля в их организмах ускоряется регенерация белков плазмы крови. Никель не оказывает влияния на кровяное давление (в отличие от кобальта, который его снижает). Он, аналогично кобальту, влияет на углеводный обмен. В организме ионы Ni^{2+} образуют комплексы с H_2O , NH_3 , этилендиамином и т. д. Никель является активатором таких ферментов, как аргиназа, карбоксилаза, трипсин, лецитин и др. Имеются данные о специфическом действии никеля на фермент уреазу, которая катализирует расщепление мочевины на NH_3 и CO_2 . Постоянный избыток никеля в организме вызывает «никелевую» слепоту.

Биологическая роль элементов группы платиновых металлов изучена недостаточно. Установлена лишь биологическая активность для некоторых комплексных соединений металлов этой группы. Например, соединения **платины** обладают значительной противоопухолевой активностью, они способны ингибировать синтезы ДНК, РНК и белка. Рассасывающиеся пленки палладия ^{103}Pd , полученные на основе метилоксипропилцеллюлозы, применяются для терапии экспериментальных опухолей, например саркомы 45 (при наблюдении за животными на протяжении 6—8 месяцев рецидив опухолей не обнаружен).

Радиоактивный нуклид **иридия** ^{192}Ir применяется при лечении злокачественных новообразований. Его преимущество перед другими радиоактивными нуклидами (^{60}Co

и т. д.) состоит в том, что масса защитных устройств для ^{192}Ir значительно меньше, что позволяет создавать малогабаритные передвижные установки. Кроме того, применение ^{192}Ir дает возможность снизить лучевую нагрузку для обслуживающего персонала.

В последнее время появились данные о противоопухолевой и антимикробной активности комплексных соединений родия, например Rh (III) , причем активностью обладают не только *цис*-, но и *транс*-изомеры [в отличие от Pd (II)]. Комплексные соединения иридия, например $[\text{IrCl}_6] (\text{NH}_4)_2$, при УФ-облучении также обладают противоопухолевой активностью.

Из платины изготавливают иглы для наложения искусственного пневмоторакса, физические приборы, в том числе приборы для медицинских целей. Сплавы платина — иридий, платина — золото, а также сплавы палладия применяются в зубопротезном деле и для изготовления медицинских шприцев.

Хлорид рутения (III) является исходным веществом для приготовления (после обработки его водным раствором аммиака) рутениевой красной краски, которую используют в гистологии для окраски сухожилий на препаратах. С ее помощью можно отличить искусственные волокнистые материалы от естественных волокон. Иридий в сплаве с платиной применяется для изготовления электрических стимуляторов сердечной деятельности.

§ 13. ЭЛЕМЕНТЫ I B ГРУППЫ

Общая характеристика

К I B группе элементов периодической системы Д. И. Менделеева относятся медь Cu , серебро Ag и золото Au . Атомы этих элементов имеют один электрон на *s*-подуровне внешнего и 10 электронов на *d*-подуровне предпоследнего энергетического уровня ($d^{10}s^1$). Поскольку *d*-подуровни атомов элементов I B группы полностью еще не стабилизировались, то в образовании химических связей могут участвовать, кроме одного внешнего *s*-электрона, еще *d*-электроны предпоследнего уровня. В связи с этим элементы подгруппы меди в своих соединениях, кроме степени окисления +1, могут проявлять степени окисления +2 и +3. Для меди наиболее характерна степень окисления +2, для серебра +1 и для золота +3.

Радиусы атомов элементов I B группы почти вдвое меньше, чем радиусы атомов элементов I A группы. Этим объясняются большие значения потенциала ионизации меди, серебра и золота, а также значительно меньшая их восстановительная способность по сравнению с щелочными металлами. Медь, серебро и золото в связи с малыми радиусами ионов и значительными зарядами этих ионов (Cu^{2+} , Au^{3+}) склонны к образованию комплексных ионов. Основные физические константы этих элементов представлены в табл. 18.

Таблица 18. Физические константы металлов I B группы

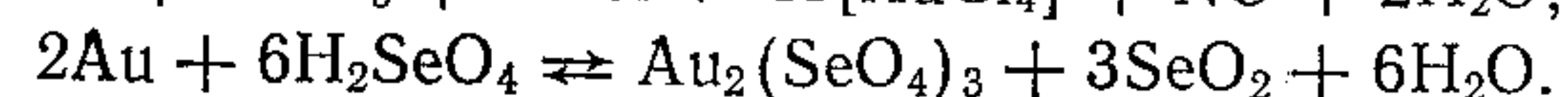
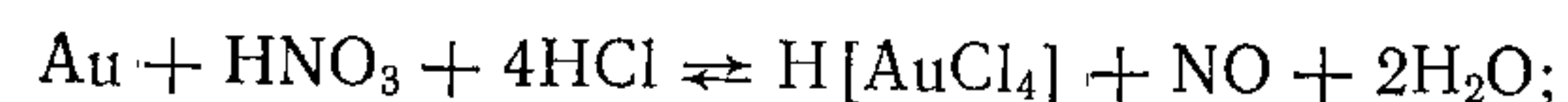
Показатель	$^{63,64}_{29}\text{Cu}$	$^{107,87}_{47}\text{Ag}$	$^{196,967}_{79}\text{Au}$
Валентные электроны	$3d^{10}4s^1$	$4d^{10}5s^1$	$5d^{10}6s^1$
Радиус атома, нм	0,128	0,144	0,144
Радиус иона Э^+ , нм	0,096	0,113	0,137
Потенциал ионизации, В	7,72	7,57	9,22
Стандартный электродный потенциал, В	+0,34	+0,80	+1,68
Относительная электроотрицательность	1,90	1,93	2,54

Уменьшение потенциала ионизации в ряду $\text{Cu} \rightarrow \text{Ag}$ обусловлено большим значением главного квантового числа атома серебра, дальнейшее же увеличение потенциала ионизации у атома золота можно объяснить лантаноидным сжатием, а также экранированием 5 *d*¹⁰- и 4 *f*¹⁴-электронами 6 *s*-электронов. Наиболее высокому значению первого потенциала ионизации у золота отвечает его наименьшая восстановительная способность по сравнению с медью и серебром. Второй потенциал ионизации почти одинаков у всех трех элементов.

Свойства элементов I B группы и их соединений

Медь, серебро и золото представляют собой металлы соответственно красного, белого и желтого цвета. Они характеризуются высокой пластичностью, теплопроводностью и электропроводимостью. Химическая активность металлов невелика и снижается от меди к золоту. С кис-

лородом непосредственно взаимодействует только медь, образуя два оксида — Cu_2O и CuO . Серебро и золото на воздухе практически не окисляются даже при их плавлении. Лучшими растворителями золота являются «царская водка» и селеновая кислота:



При растворении золота в «царской водке» образуется комплексная золотохлористоводородная (тетрахлороауратная) кислота $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в виде светло-желтых игл (обычный препарат золота, имеющийся в продаже); известна также ее соль $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ — тетрахлороаурат натрия.

Хлорид меди (II) и нитрат меди (II) — легко растворимые в воде соли, применяются для изготовления минеральных красок. Сульфат меди (II) применяется в медицине. Все соли меди ядовиты! В связи с этим медную посуду лудят, т. е. покрывают внутри слоем олова, чтобы предотвратить возможность образования медных солей. Гидроксид меди (II) получают косвенным путем, он проявляет слабые амфотерные свойства.

Из солей серебра хорошо растворяется в воде нитрат серебра, который применяется для серебрения различных предметов, изготовления фотоматериалов, а также в медицине.

Гидроксид золота (III) — амфотерное соединение с преобладанием кислотных свойств, поэтому его называют также золотой кислотой.

В комплексных соединениях координационное число ионов Cu^+ , Ag^+ и Au^+ равно двум, ионов Cu^{2+} — четырем, например, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ и др. Комплексные соединения серебра $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ и золота $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ вследствие незначительной диссоциации комплексных ионов применяются для гальванического серебрения и золочения.

По применению в технике медь занимает третье место после железа и алюминия. Медь используется в электротехнике, для получения различных сплавов, применяемых в авиационной технике, приборостроении и т. д. Сплавы меди с серебром и золотом используются для изготовления ювелирных изделий, посуды, в стоматологической практике. В технике серебро и золото применяются в виде покрытий для защиты металлов от окисления. Се-

ребро, обладая самой высокой отражательной способностью, применяется для изготовления зеркал, в том числе медицинских. Кроме того, из серебра изготавливают некоторые глазные инструменты. Золото является денежным металлом и выполняет функцию меры стоимости.

Биологическая роль элементов I В группы и их применение в медицине

Медь относится к группе жизненно необходимых микроэлементов и, как биогенный элемент, играет исключительно важную биологическую роль во всех процессах, протекающих в организме человека. Содержание меди в органах и тканях человека колеблется от 6,5 до 60 мг на 1 кг сухой ткани, общая массовая доля составляет $1 \cdot 10^{-4} \%$. Меньше всего ее в костях, больше всего — в печени. Суточная потребность взрослого человека в меди равна 2—3 мг. Медь относится к биотикам, недостаток которых в организме ведет к значительным нарушениям в обмене веществ. Медь связана с ферментами, витаминами, гормонами и другими биологически активными веществами. Она усиливает действие инсулина и гормонов гипофиза, которые стимулируют развитие и функцию половых желез. Соли меди оказывают положительное влияние на рост и развитие организма; это дает основание предполагать, что медь способствует синтезу белка и влияет на белковый обмен.

Медь оказывает специфическое действие на синтез гемоглобина и образование эритроцитов. Кроме того, медь обеспечивает лучшее всасывание железа в кишках, удлиняя тем самым срок жизни эритроцитов. Медь обладает инсулиноподобным действием; гипогликемическое ее действие можно объяснить тем, что ионы меди способствуют образованию гликогена в печени (влияние меди на углеводный обмен). Медь в виде ацетата ускоряет выведение воды из организма, не оказывая влияния на выведение хлоридов, а добавление в пищевой рацион сульфата меди задерживает в организме кальций и фосфор, т. е. медь влияет на водный и минеральный обмены.

Медь является металлокомпонентом многих ферментных систем и выступает в роли незаменимого активатора. В то же время по отношению к некоторым ферментным системам медь может выступать в роли ингибитора. Так, ион меди Cu^{2+} является ингибитором β -глюкуронидазы,

амилазы слюны, липазы, аденозинтрифосфатазы мышц и т. д.

Сульфат меди (II) в концентрации 0,003—0,25 мг% повышает фагоцитарную активность лейкоцитов, а также понижает кожную проницаемость, т. е. повышает иммунобиологическую реактивность организма. Дополнительно введенная в пищевой рацион медь оказывает антизобогенный эффект. Установлено, что накопление меди в ткани мозга ведет к ослаблению процессов возбуждения и усилению торможения в коре больших полушарий.

Медь и ее препараты как самостоятельно, так и в комплексе с другими микроэлементами находят важное применение в медицинской практике для лечения многих заболеваний. Сульфат меди (II) является фармакопейным препаратом как антисептическое, вяжущее и прижигающее средство. В микродозах медь применяют для лечения анемий, в том числе и анемий, связанных с беременностью и родами. Препараты меди назначаются также для борьбы с возбуждением у психически больных. Медь входит в состав препарата «ИМ» (раствор иода и меди), который применяется для профилактики и лечения эндемического зоба. Соли меди совместно с иодом и цинком применяются для лечения гипогалактии (недостаточное отделение молока).

Сульфат меди (суточная доза Cu 0,6 мг) совместно с сульфатами марганца и кобальта назначается при функциональных маточных кровотечениях. На вяжущем и прижигающем действии сульфата меди основано его применение в виде глазных капель при конъюнктивитах, а также в виде карандашей для лечения трахомы. Раствор сульфата меди употребляется как рвотное при ожогах фосфором и как противоядие при отравлениях белым фосфором. Частично реагируя с фосфором, сульфат меди восстанавливается до металлической меди, которая, образуя на частичках фосфора пленку, прекращает его окисление.

Оксид меди (I) и оксид меди (II) входят в состав фосфатных бактерицидных цементов (красный и черный медные цементы), которые применяются в стоматологии как пломбировочный материал. Медь является составной частью пломбировочного материала «Галлодент-М» и жидкости (эвтектического сплава галлий — олово), которые применяются в стоматологии для получения металлических пломб. Медь (3,5 %) входит также в состав

порошка (сплав серебра, олова и меди), применяемого в стоматологии для получения «Амальгамы серебряной» (АС-2), из которой изготовляют металлические пломбы.

Серебро. Общая массовая доля серебра в организме человека составляет $1 \cdot 10^{-6}$ %. Накапливается оно в печени, почках, костной ткани, железах внутренней секреции. Физиологическая и биологическая роль серебра мало изучена. Серебро является ферментным ядом, его высокие концентрации инактивируют определенные участки молекул ферментов. В зависимости от концентрации серебро оказывает вяжущее, прижигающее, противовоспалительное и бактерицидное действие. Бактерицидные свойства серебра выражены более значительно, чем у карболовой кислоты, сулемы, хлора, хлорной извести, антибиотиков. Серебро с белками образует нерастворимые альбуминаты.

Из соединений серебра в медицине применяется *нитрат серебра (ляпис)*. Это фармакопейный препарат (антисептическое, прижигающее средство), его применяют для дезинфекции слизистых оболочек в глазной практике, урологии, дерматологии, а также как реактив при анализе многих лекарственных препаратов. Стабилизированные специальными добавками коллоидные растворы серебра (*альбуминаты серебра*) — *протаргол* (комплексное соединение белка с серебром), *колларгол* (коллоидное серебро) и другие — применяют для промывания мочевыводящих путей, смазывания слизистых оболочек верхних дыхательных путей, в глазной практике, хирургии и дерматологии как вяжущие и антисептические средства.

При концентрации свыше $2 \cdot 10^{-11}$ г-ион/л серебро обладает бактерицидным действием. На этом основано применение в медицине посеребренных перевязочных материалов. Бактерицидная бумага, «серебряные» марля и вата — это бумага, марля и вата, пропитанные растворами AgNO_3 и AgCl . Такие материалы, смоченные водой, накладывают на пораженные участки при ожогах II степени, ссадинах, небольших ранах и т. д. Перевязочный материал, покрытый мельчайшими частичками металлического серебра, применяется для лечения различных кожных заболеваний. Бактерицидные свойства серебра используются также для обеззараживания и консервирования питьевой воды на кораблях, в полевых условиях, а также в плавательных бассейнах и т. д. Для этих

целей применяют «серебряную воду», которую получают путем контакта воды с металлическим серебром или с AgCl . В насыщенном растворе этой соли концентрация Ag^+ составляет около 1 мг/л. Этот раствор без потери его бактерицидности может быть разбавлен в 100 и более раз, поскольку нижний предел бактерицидного действия серебра оценивается концентрацией порядка 10^{-6} мг/л. Серебро (68,5 %) входит в состав порошка (сплав серебра, олова, меди), который используется для приготовления «Амальгамы серебряной» (АС-2), применяемой для изготовления металлических пломб.

Хлорид серебра является составной частью фосфатных бактерицидных цементах (пломбировочного материала). Серебро применяется в рентгено- и спектрографии, а также при изготовлении электронной и диагностической аппаратуры.

Золото. Общая массовая доля золота в организме человека составляет $1 \cdot 10^{-6}$ %. Биологическая роль золота изучена мало. Коллоидное золото, ряд солей, в том числе органические соединения золота, обладают бактерицидным действием. Имеются сведения о диуретическом действии соединений золота. *Соли золота* (хлорид золота (III) и др.) ингибируют многие ферментные системы (например, пероксидазу молока). Еще в XVI веке Т. Г. Парацельс пытался использовать препараты золота для лечения некоторых болезней. В настоящее время золото в виде водных растворов солей (например, тиосульфат золота и натрия AuNaS_2O_3), масляных взвесей, а также в виде коллоидных растворов, гранул, игл и т. д. широко применяется в медицинской практике при лечении ряда заболеваний (туберкулеза легких и гортани, сифилиса и др.). В последнее время в медицине все шире применяются органические соединения золота. Например, советскими учеными был синтезирован препарат *кризанил* — $(\text{Au} - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{SO}_3)_2\text{Ca}$, который применяется при лечении костного туберкулеза, волчанки и др. Радиоактивное золото ^{198}Au используется для лечения злокачественных опухолей, а также хронических лейкозов.

Золото применяется для изготовления электродов (диаметром 50—100 мкм), которые служат для исследования и лечения (путем их вживления) заболеваний мозга. После вживления золотых электродов в мозг с помощью электронно-вычислительных машин удается

производить с максимальной осторожностью строго дозированные локальные выключения мозга. Радиоактивные нуклиды меди ^{64}Cu , серебра ^{110}Ag и золота ^{198}Au используются в качестве радиоактивных индикаторов в биологических, биохимических и медицинских исследованиях.

Сплавы золота, серебра и меди (сплавы различных проб) широко применяются в стоматологической практике для протезирования зубов. Проба показывает, сколько единиц массы чистого золота содержится в 1000 единиц массы сплава. В состав лигатуры (добавок) входят медь, серебро и другие металлы. Сплав пробы 900 состоит из 90 % чистого золота, 6 % меди и 4 % серебра. Сплав устойчив к коррозии в полости рта, причем по цвету близок к цвету чистого золота, применяется для изготовления коронок, мостовидных протезов. Сплав пробы 750 состоит из 75 % золота, 8 % серебра, 8 % меди и 9 % платины. Применяют его для отливки бюгельных протезов, вкладок, изготовления кламмеров, крапюнов для фарфоровых зубов. Другой сплав пробы 750, состоящий из 75 % золота, 3 % серебра, 10 % меди и 12 % кадмия, применяется в качестве припоя.

Серебро входит в состав серебряно-палладиевых сплавов, например, сплав Пд-250 содержит 25 % палладия, остальные компоненты — серебро и легирующие добавки. Температура плавления сплава 1040°C . Его применяют для изготовления штампованных коронок. Сплав Пд-190 содержит 19 % палладия, серебро и легирующие добавки. Применяется для литья деталей протеза (фасеток, вкладок и др.).

Сплав Пд-150 содержит 10—15 % палладия, 2,3—5 % легирующих добавок и серебро. Температура плавления 900°C . Применяется для изготовления вкладок, штифтовых зубов, культы зуба.

§ 14. ЭЛЕМЕНТЫ II В ГРУППЫ

Общая характеристика

II В группу элементов периодической системы Д. И. Менделеева образуют цинк Zn , кадмий Cd , ртуть Hg . У этих элементов закончилось формирование d -подуровня предпоследнего энергетического уровня и два валентных электрона находятся на s -подуровне внешнего

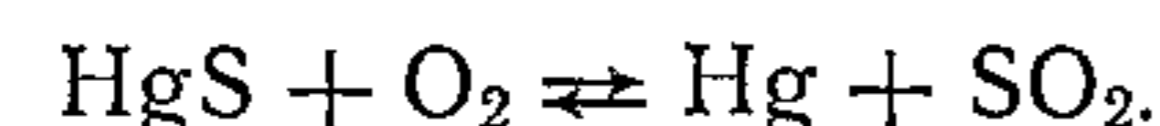
энергетического уровня. В соединениях эти элементы проявляют степень окисления +2. Ртуть в некоторых соединениях образует ион $[\text{Hg}_2]^{2+}$. По сравнению с элементами II A группы восстановительные свойства элементов II B группы выражены значительно слабее, что объясняется меньшими размерами радиусов атомов и более высокими потенциалами ионизации. Так же, как и элементы I B группы, цинк и его аналоги проявляют большую склонность к комплексообразованию. Основные физические константы этих элементов приведены в табл. 19.

Таблица 19. Физические константы металлов II B группы

Показатель	$^{65}_{30}\text{Zn}$ 65,37	$^{112}_{47}\text{Cd}$ 112,40	$^{200}_{80}\text{Hg}$ 200,59
Валентные электроны	$3d^{10}4s^2$	$4d^{10}5s^2$	$5d^{10}6s^2$
Радиус атома, нм	0,139	0,156	0,160
Радиус иона Э^{2+} , нм	0,083	0,100	0,112
Потенциал ионизации, В	9,39	8,99	10,43
Стандартный электродный потенциал, В	-0,763	-0,402	+0,854
Относительная электроотрицательность	1,65	1,69	2,00

Свойства элементов II B группы и их соединений

Цинк и кадмий получают восстановлением их оксидов углем, ртуть — обжигом киновари HgS :



В чистом виде цинк, кадмий, ртуть — серебристо-белые металлы. Ртуть — единственный металл, который при комнатной температуре находится в жидком состоянии. Пары ртути очень ядовиты, поэтому при работе с ней следует проявлять большую осторожность и хранить ее в закрытых сосудах. Ядовиты также и соединения ртути. Удаляют пролитую ртуть пылесосом или пипеткой с грушей, а затем производят демукурризацию специальными реактивами (порошок серы, 20 %-й раствор хлорида железа (III), 10 %-й рас-

твор перманганата калия, подкисленный соляной кислотой).

Очень токсичны растворимые в воде и в разбавленных кислотах соединения кадмия. Весьма опасно также вдыхать воздух, содержащий «дым» или «пыль» оксида кадмия.

По химической активности элементы подгруппы цинка уступают щелочно-земельным металлам. Цинк в своей подгруппе является самым активным металлом с ярко выраженными амфотерными свойствами. На воздухе цинк, кадмий и ртуть в отсутствие влаги не изменяются. При нагревании эти металлы образуют оксиды ZnO , CdO , HgO .

Цинк и кадмий используются в качестве анодного покрытия для защиты черных металлов от коррозии, а также для производства различных сплавов, главным образом латуней. Радиоактивный нуклид цинка ^{65}Zn используется как индикатор в научно-исследовательских работах. Ртуть широко применяется для изготовления ламп дневного света, кварцевых ламп, манометров, термометров, ртутных выпрямителей и высоковакуумных насосов.

Растворы различных металлов в ртути носят название *амальгам*. Хорошо растворяются в ртути золото, серебро, олово; малорастворима медь и практически нерастворимы железо и никель.

Оксид и гидроксид цинка — трудно растворимые в воде соединения, обладающие амфотерными свойствами; оксид и гидроксид кадмия имеют основной характер. Ртуть образует два ряда соединений соответственно двум оксидам: HgO (красного цвета) и Hg_2O (черного цвета). В Hg_2O и его производных степень окисления ртути равна +1, однако атомы ртути соединяются между собой, образуя двухвалентные группы — Hg—Hg —, в которых одна из валентных связей каждого атома затрачивается на связь с другим атомом ртути. Сульфид цинка, а также оксид цинка обладают способностью *люминесцировать* — испускать холодное свечение в результате действия на них лучистой энергии или электронов. Явление люминесценции широко используется в науке и технике. Например, люминесцентный анализ играет очень важную роль в судебной медицине, криминалистике, с его помощью устанавливают природу различных пятен, обнаруживают фальсификацию документов и тайнопись.

Соли сильных кислот — хлориды, нитраты, сульфаты цинка, кадмия и ртути (кроме Hg_2Cl_2 — каломели) хорошо растворимы в воде, многие из них (ZnSO_4 , ZnCl_2 , HgCl_2 , Hg_2Cl_2 и др.) применяются в медицине.

Цинк и его аналоги образуют комплексные соединения, в которых для цинка характерно координационное число 4, для кадмия — 6, для ртути — 4 и 6, например, $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$, $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$.

Биологическая роль элементов II В группы и их применение в медицине

Цинк относится к группе незаменимых микроэлементов. Общая массовая доля его в организме человека составляет $1 \cdot 10^{-3} \%$. Больше всего цинка в сетчатой оболочке глаза, предстательной железе, сперме, молочных железах, богаты также цинком печень и мышцы. Суточная потребность организма в цинке составляет 10—15 мг; она увеличивается в период роста, полового созревания организма и во время беременности. Биологическая роль цинка объясняется связью с деятельностью желез внутренней секреции, где он в основном концентрируется. Цинк оказывает специфическое влияние на процессы размножения, т. е. на функцию полового аппарата. При выраженном дефиците цинка в условиях эксперимента животные теряют способность к воспроизведению, а добавление его соли в пищу способствует повышению количества и качества потомства.

Цинк оказывает положительное влияние на рост и развитие, что свидетельствует о его участии в белковом обмене, в частности, в обмене нуклеопротеидов. Цинк, введенный совместно с магнием в организм человека, пораженного злокачественными новообразованиями, улучшает картину крови при рентгенотерапии. Ионы цинка участвуют в жировом обмене, например, введение их в организм уменьшает содержание жира во внутренних органах и печени. Цинк оказывает влияние на уровень содержания глюкозы в крови, причем это влияние зависит от исходного состояния углеводного обмена. Так, на фоне гипергликемии, обусловленной введением в организм глюкозы, цинк вызывает резко выраженную гипогликемию, тогда как при пониженном содержании сахара в крови введение цинка обуславливает гипергликемию. Цинк является составной частью инсулина и положи-

тельно влияет на его секрецию. Установлено, что связывание цинка приводит к нарушению нормального процесса образования, депонирования и освобождения инсулина. Цинк оказывает влияние на минеральный обмен: при добавлении его в пищу повышается выделение фосфора из организма и уменьшается выделение кальция. Цинк обладает противоопухолевым эффектом в отношении вирусного, химического, радиационного канцерогенеза.

Цинк является незаменимым металлокомпонентом свыше 40 ферментных систем, например угольной ангидразы, фосфатазы, альдолазы, дегидразы молочной и яблочной кислот, карбоксипептидазы, катализирующей фермент пепсин. Следует отметить, что на одни ферменты цинк оказывает активирующее действие (пероксидаза, аминопептидаза, енолаза, аргиназа), на другие же — ингибирующее (фосфоглюкомутаза, сукциноксидаза, протеаза, щелочная фосфатаза, рибонуклеаза и т. д.). Хлорид цинка в концентрации 0,003—0,125 мг% повышает фагоцитарную активность лейкоцитов (влияние цинка на иммуногенез). Цинк участвует в дыхательной деятельности, точнее, в переносе электронов. Установлено, что при инфекционном гепатите количество цинка в плазме крови снижается, а при выздоровлении — приходит в норму. Поэтому уровень цинка в плазме крови является индикатором при оценке восстановления трудоспособности.

Установлено, что с возрастом содержание цинка в тканях сердца, печени и других важных органов резко уменьшается, снижая их активность. Прием же минимальных доз препаратов цинка стимулирует работу желез внутренней секреции и улучшает обменные процессы в организме.

Из соединений цинка в медицине применяется *сульфат цинка*. Слабые растворы (0,1—0,25 %) сульфата цинка угнетают размножение микроорганизмов и, взаимодействуя с тканевыми белками, оказывают вяжущее и противовоспалительное действие; их применяют в виде глазных капель в офтальмологии; 0,5—1 %-е растворы оказывают раздражающее действие, а при приеме внутрь вызывают рвоту.

Хлорид цинка применяется как вяжущее, прижигающее и антисептическое средство при язвах, свищах и т. д. *Оксид цинка* применяется в дерматологии в виде мазей,

присыпок как вяжущее, «подсушивающее» и противомикробное средство. Радиоактивный нуклид цинка ^{65}Zn используется при изучении нуклидного обмена, миграции и концентрирования цинка в растениях, распределения цинка в животных организмах, а также для лечения злокачественных опухолей.

Сульфат цинка обезвоженный (одноводный) входит в состав цементов «Винокол», «Дентин», «Дентин-паста», которые применяются в стоматологии как временный пломбировочный материал. Оксид цинка входит в состав оттискового материала, применяемого в ортопедической практике, челюстно-лицевой ортопедии, ортодонтии. Оксид цинка является также составной частью цинк-фосфатных цементов (порошок «Фосфат»), поликарбосилатного цемента, цемента «Кальмецин», «Винокол» и пасты «Кальмецин-паста», которые применяются в стоматологической практике как пломбировочный материал.

Следует отметить, что в больших концентрациях соединения цинка ядовиты! В качестве первой помощи при отравлении солями цинка рекомендуется вызвать рвоту.

Кадмий. Массовая доля кадмия в организме человека составляет $1 \cdot 10^{-4}$ %. Он концентрируется главным образом в печени и почках. Биологическая роль кадмия изучена недостаточно. В отличие от цинка, как активатора многих ферментов, кадмий является ингибитором большинства ферментов, особенно тиоловых, поскольку он проявляет высокое сродство к HS-группам. Кадмий повышает титр гемолизина, тем самым оказывая положительное влияние на защитные реакции организма. Соли кадмия снижают содержание аскорбиновой кислоты в органах и тканях, а также холестерина в крови. Есть сведения о влиянии кадмия на углеводный обмен. Так, в небольших дозах он вызывает длительную гипогликемию.

Кадмий оказывает влияние на фосфорно-кальциевый обмен. Поскольку радиус иона Cd^{2+} (0,100 нм) близок к радиусу иона Ca^{2+} (0,106 нм), то ионы Cd^{2+} могут вытеснять ионы Ca^{2+} из соединений, входящих в состав костей, и накапливаться в них, в результате чего может возникнуть ломкость костей.

Растворы солей кадмия в зависимости от концентрации оказывают вяжущее, раздражающее и антисептическое действие.

Кадмий токсичен и обладает кумулятивными

свойствами. Между кадмием и цинком существует физиологический антагонизм: так, общее токсическое действие кадмия снижается при добавлении в диету повышенного количества ацетата цинка.

Ртуть. Общая массовая доля ртути в организме человека составляет $1 \cdot 10^{-6}$ %. Ежедневно в организм поступает с пищей в среднем 0,02—0,05 мг ртути. Больше всего ртути концентрируется в почках, меньше в печени. Биологическая роль ртути до конца не выяснена. Ртуть оказывает положительное влияние на фагоцитарную активность лейкоцитов и повышает иммунобиологическую устойчивость организма к влияниям внешней среды. Имеются сведения о влиянии ртути на процессы кроветворения.

При местном применении ртуть оказывает противомикробное (поскольку при взаимодействии с белками микробной клетки образует рыхлые альбумины) и слабое раздражающее действие на ткани. При резорбтивном действии основное значение имеет, по-видимому, способность ионов ртути блокировать сульфгидрильные группы тиоловых ферментов и, подобно препаратам мышьяка, угнетать рост и размножение спирохеты. Ртуть и растворимые соли ртути высокотоксичны, причем токсичность солей возрастает с увеличением растворимости их в воде.

Комплексные соединения ртути ($[\text{Hg}(\text{CNS})_4]^{2-}$ $K = 1,29 \cdot 10^{-22}$) более устойчивы, чем цинка ($[\text{Zn}(\text{CNS})_4]^{2-}$ $K = 5,0 \cdot 10^{-2}$) и кадмия ($[\text{Cd}(\text{CNS})_4]^{2-}$ $K = 1,67 \cdot 10^{-2}$), что приводит к прочному связыванию ферментов с Hg (II) и их ингибированию. Этим можно также объяснить токсичность соединений ртути. Связывание соединений ртути (II) белками в устойчивые комплексы, а также их денатурация приводит к накоплению в организме солей ртути (II), которые трудно выводятся. Противоядием при отравлении соединениями Hg (II) являются соединения селена, однако этот вопрос требует дальнейшего изучения.

Временно допустимая недельная доза общего количества ртути для человека составляет 0,3 мг, а метилртути (CH_3Hg^+) — 0,2 мг (в расчете на ртуть). Эти количества эквивалентны соответственно 0,005 и 0,0033 мг на 1 кг массы тела.

Ртуть известна с древнейших времен. О ней упоминал еще Аристотель. В XVI в. препараты ртути были введены

в медицину. До 1909 г. (открытие сальварсана) ртуть была одним из наиболее эффективных средств лечения сифилиса.

В медицине препараты ртути применяются в качестве антисептического, противопаразитарного, противосифилитического, а также мочегонного и слабительного средств. *Хлорид ртути (II) (сулема)* HgCl_2 (Яд!) в концентрации 1 : 1000 применяется для дезинфекции и как антисептик.

Иодид ртути (II) и ртутная серая мазь применяются при лечении сифилиса. *Амидохлорид ртути* HgNH_2Cl в виде мазей используется в дерматологии. *Оксид ртути* HgO применяется в глазной практике, а также в дерматологии в виде 2 %-й мази. *Хлорид ртути (I)* Hg_2Cl_2 (*каломель*) применяется как слабительное, иногда как желчегонное и мочегонное средство.

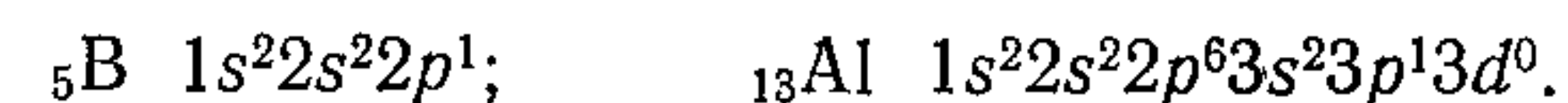
Ртуть используется также в различных измерительных приборах, в том числе в медицинских термометрах, ртутно-кварцевых лампах, которые служат для получения ультрафиолетовых лучей, и т. д.

Глава IV

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ p-ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

К семейству *p*-элементов относятся элементы, в атомах которых заполняется *p*-подуровень внешнего энергетического уровня. Это элементы III A (B, Al, Ga, In, Tl), IV A (C, Si, Ge, Sn, Pb), V A (N, P, As, Sb, Bi), VI A (O, S, Se, Te, Po), VII A (F, Cl, Br, I, At) и VIII A (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) групп. В VIII A группе будет рассмотрен *s*-элемент гелий (He). Для *p*-элементов характерно заполнение электронами *p*-подуровня внешнего энергетического уровня. Атомы этих элементов на внешнем уровне имеют от трех до восьми валентных электронов (два *s*- и от одного до шести *p*-электронов). Следует отметить, что только часть элементов *p*-семейства являются металлами. Так, уже в III A группе появляются различия в свойствах элементов. Атомы элементов этой группы на внешнем энергетическом уровне имеют по три электрона и должны проявлять металлические свойства. Однако мы знаем, что бор принято относить

к неметаллам, а алюминий — к металлам. Это можно объяснить различием в электронном строении их атомов:



Радиус атома алюминия (0,143 нм) почти в полтора раза больше, чем атома бора (0,089 нм). Кроме того, в результате большого количества электронов у атома алюминия появляется сильный эффект экранирования. Это приводит к ослаблению связи внешних электронов с ядром и к уменьшению потенциала ионизации атома. Поэтому у алюминия металлические свойства проявляются значительно сильнее, чем у бора. Так обстоит дело в каждой группе — от III A до VII A, исключая VIII A группу. Каждая из этих групп начинается типичными неметаллами, а заканчивается металлами.

С биологической точки зрения для этой группы элементов характерно то, что из тридцати *p*-элементов пять (C, O, N, P, S) относятся к органогенам, играющим, как известно, очень важную роль в живых организмах.

Чтобы связать химические свойства и биологическую роль химических элементов с местоположением того или иного элемента в периодической системе элементов, необходимо проследить на примере изменения этих свойств в периодической последовательности.

Физические и химические свойства *p*-элементов в пределе периода (или периодов) резко отличаются друг от друга, что можно объяснить увеличением заряда ядра, уменьшением радиуса атома и увеличением потенциала ионизации в направлении слева направо в периодах, что в свою очередь приводит к усилению неметаллических свойств элементов в том же направлении.

В группах элементов этого семейства в направлении сверху вниз наблюдается увеличение заряда ядра, радиуса атома (сказывается нарастание количества электронов и электронных уровней и подуровней) и уменьшается потенциал ионизации. В связи с этим при переходе от элемента к элементу имеется тенденция к усилению их взаимодействия с серосодержащими лигандами, которое может привести, например, к замещению в сульфгидрильной группе SH^- атома водорода соответствующим элементом. Если атом водорода замещается в SH -группе, находящейся, например, в молекуле фермента, это приводит к изменению конфигурации фер-

мента и потере его активности. Для последнего элемента каждой группы с усилением металлических свойств повышается склонность к донорно-акцепторному взаимодействию с биолигандами, которые содержат аминогруппы.

Все вышеуказанные факторы влияют и на биологические свойства этих элементов. Так, биологическая роль элементов III A группы связана с их способностью к образованию комплексных соединений с биолигандами. Элементы IV A группы, и особенно углерод, как органоген № 1 (см. § 2), играют очень важную роль в живых системах. Из элементов V A группы следует отметить азот и фосфор, они являются незаменимыми элементами в растительном и животном мире и их также относят к органогенам.

Элементы VI A группы, особенно кислород и сера, как органогены, и селен, как жизненно необходимый элемент, также выполняют важную роль в организме человека. Элементы VII A группы в живом организме находятся в основном в виде ионов, однако они склонны к образованию комплексов с ионами металлов в качестве лигандов. Как в ионном, так и в комплексном состояниях эти элементы имеют большое биологическое значение для живых организмов.

Физико-химические свойства влияют и на количественное содержание в живых организмах химических элементов вообще и *p*-элементов в частности. Например, элементы, начинающие группу (C, N, P, O, S), содержатся в организме человека в значительно больших количествах, чем элементы, которые заканчивают соответствующую группу. В периодах также прослеживается эта связь. Например, элементы малых периодов, как правило, являются менее токсичными, чем *p*-элементы больших периодов (особенно это касается As, Sb, Pb, Bi), в связи с чем они находятся в организме в небольших количествах.

§ 15. ЭЛЕМЕНТЫ III A ГРУППЫ

Общая характеристика

Элементы бор В, алюминий Al, галлий Ga, индий In и таллий Tl составляют III A группу периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Атомы этих эле-

ментов имеют три валентных электрона, из которых два находятся на *s*-подуровне и один на *p*-подуровне внешнего энергетического уровня (s^2p^1). В возбужденном состоянии для всех элементов III A группы, кроме таллия, характерна степень окисления +3.

Металлические свойства рассматриваемых элементов выражены слабее, чем у элементов I A и II A групп, а у бора преобладают неметаллические свойства. В направлении $B \rightarrow Al \rightarrow Ga \rightarrow In \rightarrow Tl$ увеличиваются атомные радиусы и усиливаются металлические свойства этих элементов.

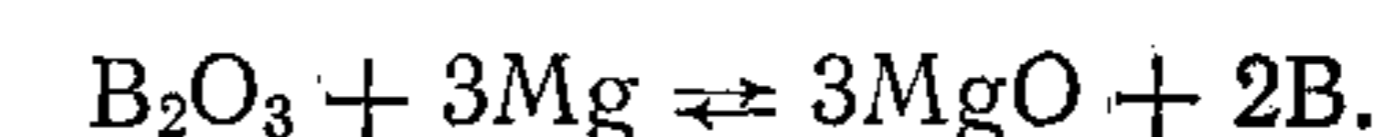
Координационное число бора (III) равно 4 или 3, что соответствует sp^3 - или sp^2 -гибридизации его валентных орбиталей. Атомы алюминия в большинстве своих соединений находятся в состоянии sp^3 - и sp^3d^2 -гибридизации. Координационные числа алюминия равны 6 и 4. Основные физические константы элементов III A группы представлены в табл. 20.

Т а б л и ц а 20. Физические константы элементов III A группы

Показатель	5_5B 10,81	${}^{13}_{13}Al$ 26,98	${}^{31}_{31}Ga$ 69,72	${}^{49}_{49}In$ 114,82	${}^{81}_{81}Tl$ 204,37
Валентные электроны	$2s^22p^1$	$3s^23p^1$	$4s^24p^1$	$5s^25p^1$	$6s^26p^1$
Радиус атома, нм	0,089	0,143	0,139	0,166	0,170
Радиус иона Э^{3+} , нм	0,020	0,057	0,062	0,092	0,105
Потенциал ионизации, В	8,296	5,984	6,00	5,785	6,106
Стандартный электродный потенциал, В	—	—1,66	—0,52	—0,32	—0,34
Относительная электроотрицательность	2,0	1,5	1,6	1,5	1,4

Свойства элементов III A группы и их соединений

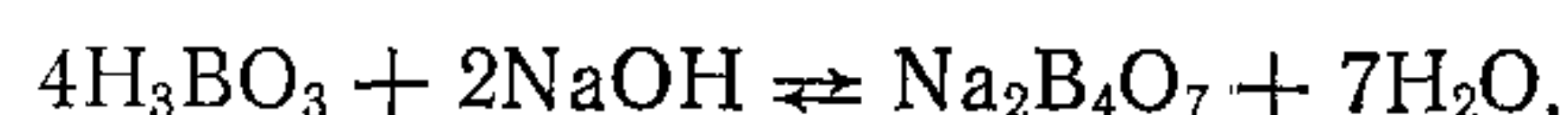
Бор получают металлотермически из его оксида B_2O_3 :



При обычных условиях бор химически неактивен, взаимодействует только с фтором. При нагревании он взаимодействует с азотом, металлами, образуя нитриды и бориды, которые отличаются значительной тугоплав-

костью, твердостью и химической стойкостью. При взаимодействии боридов с кислотами образуются гидриды бора (борводороды) различного состава: B_2H_6 — газ, B_4H_{10} — жидкость, $B_{10}H_{14}$ — твердое вещество. Гидриды бора представляют большой интерес для производства высокоэнергетического ракетного топлива.

При температуре $700^\circ C$ бор сгорает, образуя оксид бора B_2O_3 , который растворяется в воде с образованием ортоборной кислоты H_3BO_3 . При нагревании ортоборная кислота переходит в метаборную HBO_2 , а при прокаливании — в тетраборную кислоту $H_2B_4O_7$. При взаимодействии ортоборной кислоты со щелочами образуются соли тетраборной кислоты — тетрабораты:



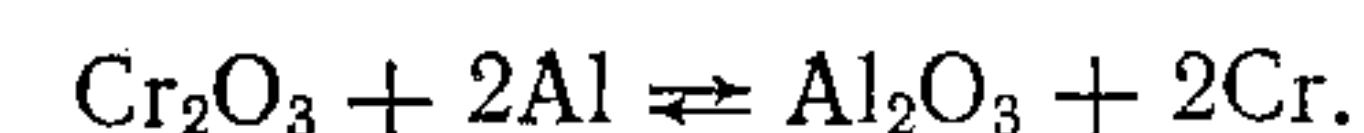
Тетраборат натрия (бура), ортоборная кислота и другие соединения бора находят применение в медицинской практике.

Способность бора поглощать нейтроны определяет важную роль борсодержащих материалов в ядерной энергетике как замедлителей ядерных процессов и в качестве биологической защиты. Кроме того, бор вводится в состав различных сплавов для повышения твердости и стойкости металлов против коррозии (*борирование*).

Алюминий — самый распространенный в природе металл. Общая массовая доля его в земной коре составляет 8%. Алюминий получают электролизом расплавленного Al_2O_3 . Это серебристо-белый пластичный металл с высокой тепло- и электропроводимостью. Алюминий химически активен, при обычных условиях быстро покрывается прочной оксидной пленкой. С галогенами алюминий реагирует при обычных условиях, с серой, азотом, углеродом — при высокой температуре. Алюминий — типичный амфотерный металл. Оксид и гидроксид алюминия также амфотерные соединения. Они применяются в медицинской практике.

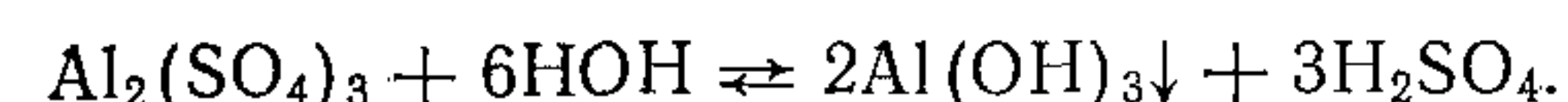
По применению алюминий занимает среди металлов одно из первых мест. В основном алюминий используется для получения легких сплавов. Сплавы алюминия применяются в самолето- и ракетостроении, промышленном и гражданском строительстве, военном деле, транспортном машиностроении и т. д. Алюминий широко используется для защиты металлов от коррозии (*алити-*

рование). Из смеси тончайшего порошка алюминия и окислителей (NH_4NO_3 и др.) получают горючие и взрывчатые смеси. Алюминий применяют для восстановления металлов из их оксидов (метод *алюмотермии*):



Из алюминия изготовляют химическую аппаратуру, электрические провода. Алюминиевая фольга применяется в пищевой и фармацевтической промышленности для упаковки продуктов и лекарственных препаратов. Стабильный радиоактивный нуклид алюминия ^{26}Al можно применять для индикаторных исследований.

Сульфат алюминия при растворении в воде подвергается гидролизу с образованием гидроксида алюминия. На этом основано применение этой соли для очистки воды:



Хлорид алюминия используется как катализатор при различных органических синтезах.

Галлий, индий и таллий получают из отходов после переработки цинковых, свинцовых и других руд. Это серебристо-белые металлы, очень пластичные и мягкие. В соединениях для галлия и индия наиболее характерна степень окисления +3, для таллия более устойчивы соединения, в которых его степень окисления равна +1. Это можно объяснить тем, что с увеличением порядкового номера участие s^2 -электронов в образовании связей уменьшается. Особенно инертна пара $6s^2$ (таллий).

На воздухе при обычной температуре эти металлы не изменяются, в расплавленном же состоянии они окисляются с образованием соответствующих оксидов Ga_2O_3 , In_2O_3 и Tl_2O_3 . Гидроксиды $Ga(OH)_3$, $In(OH)_3$ обладают амфотерными свойствами, $Tl(OH)_3$ проявляет основные свойства, а $TlOH$ — сильная щелочь. Для галлия, индия и таллия в комплексных соединениях наиболее характерно координационное число 6, реже 4. Таллий и его соединения очень токсичны!

Галлий, индий и таллий входят в состав сплавов, которые широко используются в технике и медицине.

Биологическая роль элементов III A группы и их применение в медицине

Бор. По биологическим свойствам бор отличается от алюминия и его аналогов в связи с различием в строении их атомов. Для бора не характерно образование катионов, в организме он находится в виде кислородсодержащих анионов, которые входят в комплексные соединения в качестве лигандов. Массовая доля бора в организме человека составляет $1 \cdot 10^{-5}$ %. Концентрируется он главным образом в легких (0,34 мг), щитовидной железе (0,30 мг), селезенке (0,26 мг), печени, мозгу (0,22 мг), почках, сердечной мышце (0,21 мг). Биологическое значение бора еще не выяснено. Установлено, что бор участвует в углеводно-фосфорном обмене, взаимодействует с рядом биологически активных соединений, например углеводами, ферментами, витаминами, гормонами. Употребление пищевых продуктов с большим содержанием бора нарушает в организме обмен углеводов и белков, приводит к развитию эндемических энтеритов. Соединения, содержащие бор, обладают антисептическими и противовоспалительными свойствами. При приеме внутрь оказывают противовоспалительное действие.

Из соединений бора, применяемых в медицине, следует отметить *борную кислоту*. Это фармакопейный препарат, обладающий слабыми дезинфицирующими свойствами, поэтому в виде растворов, глазных и ушных капель, присыпок, мазей применяется в офтальмологии, отоларингологии и дерматологии. В комплексе с иодидом калия, сульфатом меди и витаминотерапией борную кислоту применяют для лечения гипотрофий. Кроме того, борная кислота в качестве наполнителя входит в состав формолита, который применяется в зубопротезном деле при отливе стальных зубов.

Борат натрия с гидроксидом алюминия входят в состав стоматологических паст, применяемых как клейпрослойка для зубных протезов.

Тетраборат натрия (бура) — фармакопейный препарат — антисептическое средство, применяется наружно как противомикробное и противовоспалительное средство для спринцеваний, полосканий, примочек.

Алюминий относится к незаменимым для живого организма микроэлементам. Общая его массовая доля в

организме человека составляет $1 \cdot 10^{-5}$ %. В основном алюминий концентрируется в сыворотке крови, легких, печени, костях, почках, он входит также в структуру оболочек нервных клеток головного мозга человека. Суточная потребность организма в алюминии составляет 49 мг. Биологическая роль алюминия изучена мало. В организме алюминий играет опорную роль, он принимает участие в построении эпителиальной и соединительной тканей, составляющих около 50 % массы всего тела, в процессах регенерации костной ткани, в обмене фосфора. Имеются данные о его ингибирующем влиянии на ферменты (снижает активность альдолаз, щелочной фосфатазы, а также ферментов, участвующих в кроветворении).

Сульфат алюминия в дозах 0,001—0,2 мг повышает активность панкреатической амилазы, а в более высоких концентрациях (от 1 до 20 мг) — полностью ее ингибирует. Ионы алюминия Al^{3+} и препараты алюминия обладают вяжущим, противовоспалительным, кровоостанавливающим и противомикробным действием. Сульфат алюминия (вместе с уксусом) применяется для выделения ферментов, так как он не денатурирует белковые вещества. Кроме того, сульфат алюминия используется для очистки воды, поскольку в результате гидролиза этой соли образуется гидроксид алюминия, который, выпадая в осадок, захватывает различные взвешенные в воде частицы.

Алюминиевая фольга применяется в медицине для лечения и защиты раневых, ожоговых и язвенных поверхностей, поскольку алюминий способствует также нормализации окислительно-восстановительных процессов.

Гидроксид алюминия — фармакопейный препарат, применяется наружно в виде присыпок, паст, мазей как адсорбирующее и обволакивающее средство в дерматологии. Внутри назначается как антацидный препарат. Гидроксид алюминия входит в состав пломбировочных жидкостей, применяемых в стоматологии.

Сульфат калия-алюминия (квасцы) $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ применяется в виде водных растворов как вяжущее, противовоспалительное и кровоостанавливающее средство (в дерматологии, стоматологии, офтальмологии). Кровоостанавливающие карандаши (квасцов — 20 %, сульфата алюминия — 78 %, оксида кальция —

2 %) применяются как вяжущее и кровоостанавливающее средство при мелких порезах, ссадинах.

Оксид алюминия является составной частью цемента «Цемент фосфат для фиксации несъемных протезов», а также силикатного цемента «Силицин», которые применяются в стоматологической практике для пломбирования зубов и фиксации одиночных коронок, мостов, несъемных протезов и т. д.

Алюмосиликаты ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) входят в состав силикатного цемента «Силицин-2», который применяется как пломбировочный материал. *Каолин* ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot xH_2O$, или $H_4Al_2Si_2O_9$) также широко применяется в стоматологической практике. Он входит в состав цементов «Виноксол», «Дентин», «Дентин-паста», которые используются как временный пломбировочный материал. Каолин является составной частью пасты, применяемой в ортопедической практике для полировки и окончательной отделки мостовидных протезов, зубов и коронок, изготовленных из стали. Он входит также в состав «Мольдина», который находит применение в зубопротезном деле для штамповки коронок в аппарате типа Паркер.

Галлий, индий, таллий. Биологическая роль этих элементов не изучена. Радиоактивный нуклид галлия ^{72}Ga используется для диагностики и лечения рака кости, а ^{115}In применяется в качестве радиоактивного индикатора. Радиоактивный нуклид таллия ^{204}Tl используется для изготовления различных иппликаторов (гибкие прозрачные пластины темно-коричневого цвета), которые применяются при лечении острых и хронических заболеваний нервной системы, а также при травмах периферической нервной системы, при лечении хронических гнойных отитов и т. д. Имеются сведения о противоопухолевом действии *нитрата галлия*. Таллий со степенью окисления +1 образует комплексные соединения с серосодержащими лигандами, ингибирует ферменты, содержащие HS-группу, чем объясняется его токсичность (при отравлении таллием назначают серосодержащую аминокислоту цистин).

Галлий, индий и таллий в сплавах с золотом применяются в зубопротезном деле. Галлий входит в состав «Галлодента-М» и жидкого эвтектического сплава галлий — олово, которые применяются в стоматологии для получения металлических пломб без ртути.

§ 16. ЭЛЕМЕНТЫ IV А ГРУППЫ

Общая характеристика

IV А группу элементов периодической системы элементов Д. И. Менделеева образуют углерод С, кремний Si, германий Ge, олово Sn и свинец Pb. Атомы этих элементов имеют четыре валентных электрона: два на s-подуровне и два на p-подуровне внешнего энергетического уровня (s^2p^2). Элементы IV А группы в соединениях проявляют степени окисления от +4 до -4. В нормальном состоянии двум неспаренным p-электронам отвечает степень окисления +2. В возбужденном состоянии четыре неспаренных электрона определяют высшую степень окисления этих элементов, равную +4. В направлении $C \rightarrow Si \rightarrow Ge \rightarrow Sn \rightarrow Pb$ в связи с увеличением атомных радиусов устойчивость соединений этих элементов со степенью окисления +4 убывает и растет устойчивость соединений, в которых степень окисления равна +2.

В пределах группы в направлении сверху вниз по мере увеличения атомных радиусов уменьшается потенциал ионизации, в результате чего металлические свойства усиливаются. Углерод и кремний проявляют неметаллические свойства, они не образуют ионов и в соединениях для них характерна ковалентная химическая связь. У германия неметаллические свойства выражены значительно слабее, олово и свинец являются металлами. Координационное число углерода равно 4 при sp^3 -гибридизации, 3 — при sp^2 -гибридизации и 2 — при sp -гибридизации валентных орбиталей.

Т а б л и ц а 21. Физические константы элементов IV А группы

Показатель	$^{12}_6C$ 12,011	$^{28}_{14}Si$ 28,086	$^{72}_{32}Ge$ 72,59	$^{118}_{50}Sn$ 118,69	$^{207}_{82}Pb$ 207,19
Валентные электроны	$2s^22p^2$	$3s^23p^2$	$4s^24p^2$	$5s^25p^2$	$6s^26p^2$
Радиус атома, нм	0,077	0,117	0,139	0,158	0,174
Радиус иона \bar{E}^{4+} , нм	(0,019)	0,039	0,044	0,067	0,076
Потенциал ионизации, В	11,26	8,15	8,13	7,34	7,41
Стандартный электродный потенциал, В	—	—	+0,25	-0,14	-0,13
Относительная электроотрицательность	2,5	1,8	1,7	1,7	1,6

Кремний по числу электронов является аналогом углерода. Однако кремний имеет свободную $3d$ -орбиталь и по своим свойствам значительно отличается от углерода. Максимальное координационное число кремния равно 6 (sp^3d^2 -гибридизация), наиболее характерное координационное число — 4 (sp^3 -гибридизация). Некоторые физические константы элементов IV А группы представлены в табл. 21.

Свойства элементов IV А группы и их соединений

Содержание углерода в земной коре невелико, но он занимает особое место среди всех элементов по количеству образуемых им соединений и по их значению в природе и технике. В свободном состоянии углерод находится в виде четырех аллотропических модификаций: алмаза, графита, карбина ($\dots C \equiv C - C \equiv C \dots$), в котором чередуются простые и двойные связи, и поликумулена ($\dots = C = C = C = C \dots$) с двойными связями между всеми атомами углерода. Карбин и поликумулен получены синтетически.

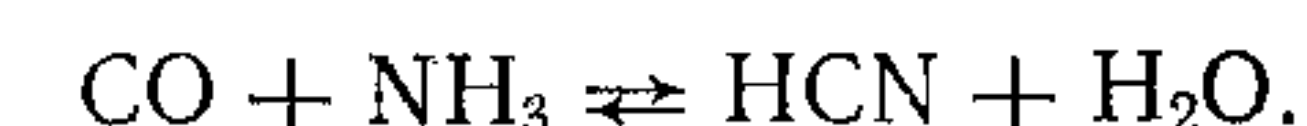
Углерод широко применяется в народном хозяйстве. Все углеродистые стали содержат углерод, в том числе нержавеющей хромоникелевая сталь марки 1X18H9T, содержащая 0,1 % углерода. Она находит применение в медицине (в ортопедической практике). Углерод в виде активированного угля адсорбирует газы, растворенные вещества и широко применяется в технике и медицине.

Углерод непосредственно соединяется с металлами и неметаллами лишь при высокой температуре, образуя карбиды. С кислородом углерод образует оксид углерода (II) CO (существует еще два соединения, в которых углерод проявляет степень окисления +2: CS и HCN) и оксид углерода (IV) CO₂.

Оксид углерода (II) — газ без запаха и цвета, почти не растворяется в воде, ядовит. Оксид углерода (IV) при сильном охлаждении превращается в твердую снегообразную массу (*сухой лед*), которая используется как источник холода. При растворении CO₂ в воде образуется угольная кислота. Она существует только в водных растворах и является слабой кислотой. Все соли угольной кислоты, кроме солей щелочных металлов, аммония и некоторых кислых солей, плохо раст-

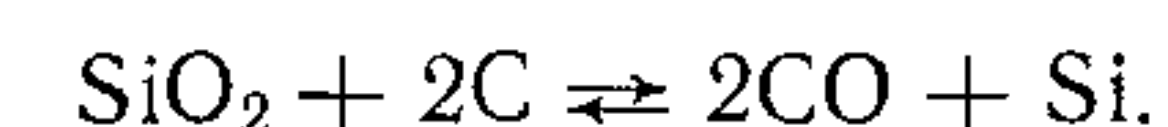
воряются в воде. Карбонат натрия (*сода*) — один из главных продуктов основной химической промышленности. Он широко применяется в народном хозяйстве. Карбонат калия (*поташ*) находит применение в мыловаренной (медицинское зеленое мыло) и стекольной промышленности. Гидрокарбонат натрия (*питьевая сода*) используется в медицине, хлебопечении, пищевой промышленности и т. д.

При нагревании оксида углерода (II) с аммиаком при наличии катализатора образуется цианистоводородная, или синильная, кислота:



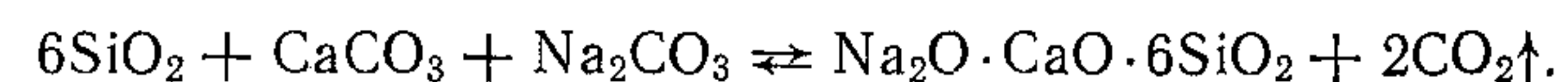
Это бесцветная летучая жидкость с запахом горького миндаля, очень токсична, относится к слабым кислотам. Ее соли — цианиды — также весьма ядовиты.

Кремний получают восстановлением кремнезема коксом:



По химическим свойствам кремний — неметалл, в обычных условиях он инертен, при нагревании вступает в реакцию с кислородом, хлором, серой, азотом. Кремний широко используется в металлургии, полупроводниковой технике, медицине и т. д.

Оксид кремния (IV) весьма распространен в природе в виде минерала *кварца*. Производными оксида кремния (IV) являются очень слабые и трудно растворимые в воде моно-, ди- и поликремниевые кислоты ($xSiO_2 \cdot yH_2O$). К растворимым солям кремниевых кислот (силикатам) относятся силикаты натрия и калия. Их водные растворы называют *жидким стеклом*. Силикаты широко используются для производства стекла, фарфора, фаянса и т. д. Стекло получают при нагревании смеси оксида кремния, известняка и соды:



Из кварца расплавлением его в электрических печах получают *кварцевое стекло*, которое обладает рядом ценных для техники свойств. Например, оно имеет малый коэффициент термического расширения, поэтому при резком изменении температуры предметы из кварцевого стекла не растрескиваются. Кварцевое стек-

ствии катализаторов. Это способствует сохранению разнообразия сложных структурных образований и обеспечивает богатство органической химии мономерными молекулами, которые имеют большое значение для протекания биохимических реакций. Стабильность углеродных структур (молекул) можно также объяснить небольшими атомными массами Н, С, N, О. Кроме того, для химии углерода очень характерны кратные связи, т. е. образование достаточно прочных и мало реакционноспособных двойных и тройных связей. Положение углерода в периодической системе (срединное) свидетельствует о его возможности проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства, т. е. одновременно присоединять к своим атомам атомы водорода и кислорода.

Углерод в виде гидрокарбонат-ионов входит в состав буферных систем крови, что является очень важным для нормального протекания биохимических процессов.

Из соединений углерода в медицине для ингаляции применяется *углекислый газ* (3—5—7 %) в смеси с кислородом. Он оказывает прямое и рефлекторное стимулирующее влияние на центр дыхания, является его специфическим возбудителем в физиологических процессах. Углерод в смеси с кислородом назначается при шоке, угнетении дыхательного центра, асфиксии новорожденных, отравлениях и т. д. Напитки, содержащие углекислый газ, повышают секреторную, моторную и всасывательную способность пищевого канала. Жидкий углекислый газ при комнатной температуре и нормальном давлении поглощает много теплоты, превращаясь в белую снегообразную массу. Эти свойства используются при замораживании тканей в гистологии, в дерматологии «углекислый снег» применяется местно при лечении красной волчанки, нейродермитов, проказы, бородавок и т. д.

Гидрокарбонаты натрия и калия с угольной кислотой образуют в организме буферную систему, которая регулирует кислотно-основное равновесие. Действие и применение *карбогена* (5—7 % углекислого газа и 95—93 % кислорода) такое же, как и углекислого газа.

Активированный уголь (фармакопейный препарат, адсорбирующее средство) имеет большую активную поверхность и способен адсорбировать газы, алкалоиды, токсины. Назначается при метеоризме, пищевых интоксикациях,

отравлениях алкалоидами и солями тяжелых металлов. *Гидрокарбонат натрия* (фармакопейный препарат) нейтрализует соляную кислоту желудочного сока, т. е. обладает антацидными свойствами, повышает щелочные резервы крови и снимает явления ацидоза; выделяясь слизистыми оболочками дыхательных путей, способствует разжижению мокроты и ее отхаркиванию. Применяют его при гиперацидном гастрите, язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки, ацидозе; наружно — в отоларингологии, стоматологии и офтальмологии. Назначается также для нейтрализации кислот, попавших на слизистые оболочки и кожные покровы.

Кремний. В. И. Вернадский указывал, что никакой живой организм не может существовать без кремния. Массовая доля кремния в организме человека составляет $1 \cdot 10^{-3}$ %. Больше всего кремния находится в печени, надпочечниках, волосах, хрусталике глаза. В организм человека кремний попадает не только через пищевой канал, но и через легкие в виде оксида кремния (IV). Кремний и его соединения оказывают влияние на формирование и нормальное функционирование эпителиальных и соединительных тканей, придавая им прочность, эластичность и непроницаемость. Соединения кремния препятствуют проникновению липидов в плазму крови и отложению их в стенках сосудов. С нарушением обмена кремния связывают возникновение многих патологических процессов в организме (гипертония, ревматизм, язва желудка, гепатит, малокровие, некоторые заболевания кожи, костей и т. д.). Содержание кремния в плазме крови при инфекционном гепатите увеличивается, что может служить диагностическим тестом.

Кремний и его соединения находят применение в медицинской практике, в частности, используются кремнийорганические соединения. Их применяют для стерилизации хирургических инструментов, они входят в состав мазей, кремов, которые используются при лечении кожных заболеваний, ожогов и т. д. Жидкости, содержащие соединения кремния, вводят водолазам после глубоких погружений для быстрой декомпрессии. В количестве 2,5 % кремний входит в состав нержавеющей хромоникелевой стали марки 1X18H9T, которая применяется в ортопедической практике.

Карбид кремния (зеленый или черный) применяется в стоматологии для шлифовки пломб и пластмассовых

протезов. Оксид кремния (IV) входит в состав *силаура* (паковочная масса), который используется в ортопедической практике для изготовления форм при отливке мелких золотых зубоорудных изделий: вкладок, зубов, кламмеров, дуг и т. д. Кроме того, оксид кремния является составной частью многих цинк-фосфатных цементов («Фосфат», «Цемент фосфат для фиксации несъемных протезов»), а также силикатных цементов («Силицин» и «Силицин-2»). Эти цементы применяются в стоматологической практике в качестве постоянного пломбирочного материала для пломбирования зубов под коронки, для фиксации одиночных коронок, мостов, несъемных протезов и т. д.

Германий. Общая массовая доля германия в организме человека составляет $1 \cdot 10^{-6}$ %. Биологическая роль этого элемента изучена еще недостаточно. Исследованиями последних лет установлено, что во многих растениях (женьшень, чайный лист, алоэ, чеснок и др.), издавна применявшихся в китайской и тибетской медицине, содержится повышенное количество германия (0,02—0,07 %). Это побудило ученых к синтезу веществ, содержащих германий (существует специальный раздел химии — биогерманийорганическая химия). В 1967 г. было синтезировано такое вещество с общей формулой



Как оказалось, это соединение обладает биологической активностью: задерживает развитие некоторых злокачественных образований, препятствует появлению метастазов, понижает кровяное давление, действует как обезболивающее, в определенной степени защищает от радиоактивного излучения. Изучение биологической роли этого элемента во многих странах мира продолжается. Германий способен взаимодействовать с SH-группами белков, в связи с чем такие соединения обладают бактерицидными свойствами, поэтому они применяются в медицине как вяжущие, прижигающие и антисептические средства.

Олово и свинец. Общая массовая доля этих элементов в организме человека составляет соответственно $1 \cdot 10^{-4}$ и $1 \cdot 10^{-6}$ %. Биологическая роль изучена мало. Суточная потребность организма в олове равна 3—5—17 мг. В организме эти элементы находятся в виде ионов Sn^{2+} и

Pb^{2+} , которые могут образовывать комплексные соединения с серосодержащими биологическими молекулами, аминокислотами, оксикислотами и т. д. Олово может поступать в организм человека с консервированными препаратами (олово применяется для лужения железа). Неорганические соединения олова менее токсичны, чем органические.

Олово в количестве 28 % входит в состав порошка (сплав серебра, меди и олова), который применяется в стоматологии для получения «Амальгамы серебряной» (АС-2), используемой для получения металлических пломб. Кроме того, олово является составной частью цемента «Галлодент-М» и жидкости (эвтектического сплава таллий — олово), которые используются для получения металлических пломб без ртути.

Свинец и его соединения очень токсичны и вызывают хронические отравления. В медицине находят применение такие соединения свинца, как *оксид свинца (II)*, *ацетат свинца (II)* (фармакопейные препараты), свинцовая вода (2 %-й раствор основного ацетата свинца $[(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{OH})\text{Pb}]$), пластырь свинцовый простой. Их применяют в дерматологии для примочек и спринцеваний как вяжущие, противовоспалительные и противомикробные средства.

Из краткого обзора биологических свойств элементов IV А группы видна их противоречивость (от органогена номер один — углерода — через важную биологическую роль кремния и германия до токсичности олова и свинца). Как правило, токсичность элементов и их соединений с увеличением атомной массы элементов растет.

§ 17. ЭЛЕМЕНТЫ V А ГРУППЫ

Общая характеристика

Элементы азот N, фосфор P, мышьяк As, сурьма Sb и висмут Bi составляют V А группу элементов периодической системы Д. И. Менделеева. У атомов этих элементов пять валентных электронов, из которых два находятся на s-подуровне и три на p-подуровне внешнего энергетического уровня (s^2p^3). Атом азота имеет четыре валентные орбитали, которые могут находиться в состоянии sp^3 -, sp^2 - и sp -гибридизации. Фосфор, имея общие свойства с азотом, отличается от него наличием свободной 3d-орбитали. В связи с этим для фосфора

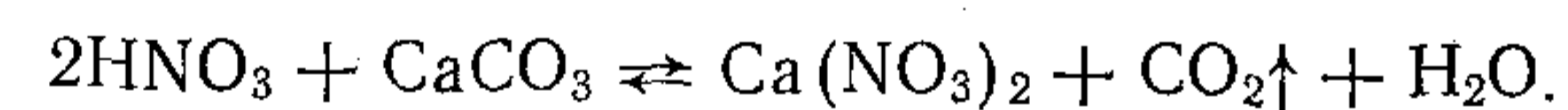
возможны sp^3d^2 -, sp^3d - и sp^3 -типы гибридизации валентных орбиталей. Характерные степени окисления для этих элементов — +3 и +5 в зависимости от участия в образовании химической связи трех p -электронов или всех пяти валентных электронов. Кроме того, атомы азота, фосфора и мышьяка могут проявлять степень окисления —3. В направлении $N \rightarrow P \rightarrow As \rightarrow Sb \rightarrow Bi$ растет устойчивость соединений, в которых они проявляют степень окисления +3. В этом же направлении увеличиваются атомные радиусы и уменьшается потенциал ионизации элементов, в связи с чем уменьшаются их неметаллические и возрастают металлические свойства. Основные физические константы элементов V A группы представлены в табл. 22.

Т а б л и ц а 22. Физические константы элементов V A группы

Показатель	7N 14,006	${}^{15}P$ 30,973	${}^{75}As$ 74,921	${}^{121}Sb$ 121,750	${}^{208}Bi$ 208,698
Валентные электроны	$2s^22p^3$	$3s^23p^3$	$3s^24p^3$	$5s^25p^3$	$6s^26p^3$
Радиус атома, нм	0,074	0,111	0,148	0,161	0,182
Радиус иона Э^{3+} , нм	(0,015)	0,034	0,047	0,062	0,074
Потенциал ионизации, В	14,54	10,48	9,81	8,64	7,29
Стандартный электродный потенциал, В	—	—	+0,30	+0,21	+0,32
Относительная электроотрицательность	3,0	2,1	2,0	1,9	1,7

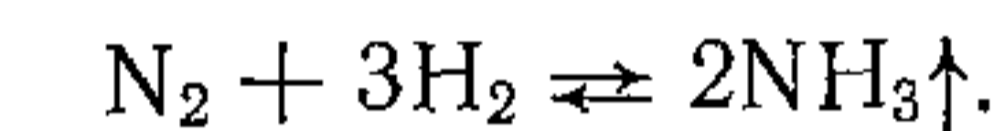
Свойства элементов V A группы и их соединений

В природе большая часть азота находится в свободном состоянии. Азот является главной составной частью воздуха. При разложении органических веществ содержащийся в них азот превращается в основном в аммиак, который под влиянием нитрифицирующих бактерий, живущих в почве, окисляется до азотной кислоты. Азотная кислота, вступая в реакцию с солями угольной кислоты, находящимися в почве, образует нитраты, которые в растворенном виде усваиваются растениями:

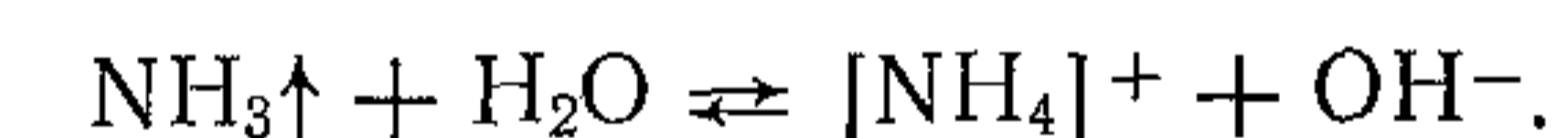


Однако часть азота выделяется в атмосферу в свободном виде при разложении и горении органических веществ, сжигании дров, каменного угля, из нитратов под действием денитрифицирующих бактерий и т. д. Другим источником пополнения соединений азота в почве являются электрические разряды, при которых образуются оксиды азота. С водой оксиды азота образуют азотную кислоту, которая превращается в почве в нитраты. Кроме того, существуют так называемые *азотобактерии* (клубеньковые бактерии), способные усваивать атмосферный азот и перерабатывать его в азотные соединения. Растения в свою очередь превращают азотные соединения в белки и другие сложные соединения. Так в природе совершается непрерывный круговорот азота.

Азот получают из жидкого воздуха при его перегонке. Это газ без цвета и запаха, малорастворимый в воде. В молекуле азота N_2 атомы связаны тремя ковалентными связями и энергия связи атома велика, поэтому молекулярный азот — химически малоактивное вещество. Азот вступает в химические реакции с металлами, водородом, кислородом лишь при высоких температурах. Используют его в основном для получения аммиака:



В обычных условиях аммиак — бесцветный газ с резким характерным запахом, хорошо растворяющийся в воде. Аммиак химически реакционно активное соединение. При растворении его в воде частично образуется комплексный ион аммония $[\text{NH}_4]^+$ и ион OH^- :



При взаимодействии NH_3 с кислотами образуются соли аммония:

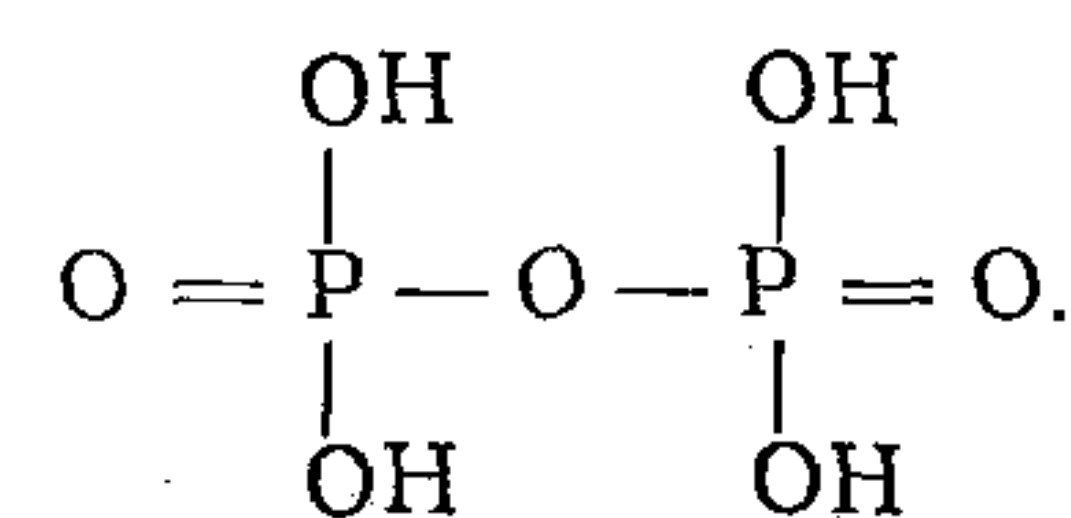


Большинство солей аммония хорошо растворимы в воде. Аммиак и соли аммония находят широкое применение. Аммиак используется в различных холодильных установках, водные растворы его применяются в химических лабораториях, в медицине и в быту. Сульфат и нитрат аммония применяются в качестве удобрений, хлорид аммония — в технике и медицине.

С кислородом азот образует оксиды N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 и N_2O_5 . При растворении N_2O_3 в воде образуется

слабая азотистая кислота HNO_2 , существующая лишь в водном растворе. Соли азотистой кислоты — нитриты — достаточно устойчивы и хорошо растворимы в воде. При растворении в воде N_2O_5 образуется азотная кислота HNO_3 . Это бесцветная жидкость, смешивается с водой в любых соотношениях. Азотная кислота относится к сильным кислотам и обладает сильными окислительными свойствами. Азотистая и азотная кислоты, а также их соли (нитрит натрия, нитрат натрия и др.) широко применяются в технике и медицине.

Фосфор находится в природе главным образом в виде *фосфоритов* $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и *апатитов* $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$. Его получают из оксидов восстановлением углем. Для фосфора известно несколько аллотропических видоизменений: *белый* (очень токсичное вещество), *красный* (не ядовит) и *черный фосфор*. Химически более активен белый фосфор, поэтому его хранят под водой и в темноте. С водородом фосфор непосредственно не взаимодействует, его гидрид PH_3 малоустойчив и на воздухе легко окисляется. Галогениды PCl_3 — жидкость, PCl_5 в обычных условиях — твердое вещество. С кислородом фосфор образует оксиды P_2O_3 и P_2O_5 . Фосфористая кислота H_3PO_3 — кислота средней силы, ее соли называются *фосфитами*. Оксиду P_2O_5 отвечает несколько кислот. Наиболее важна ортофосфорная кислота H_3PO_4 . Это кислота средней силы. Из ее солей (*фосфатов*) хорошо растворимы в воде соли щелочных металлов и аммония. Метакислоты — твердые стеклообразные вещества полимерной структуры с общей формулой $(\text{HPO}_3)_x$, их соли называются *метафосфатами*, например $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$, $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ и др. Они применяются для умягчения воды, удаления накипи с паровых котлов, а также входят в состав некоторых моющих средств. Дифосфорная, или пирфосфорная, кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (простейшая полифосфорная кислота) представляет собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде:

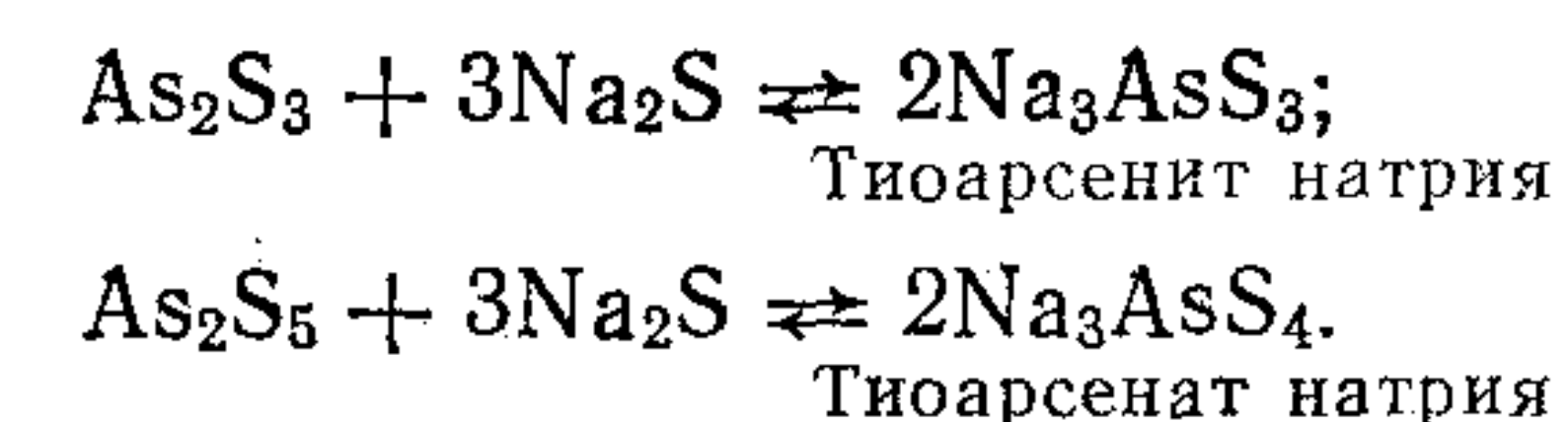


Ее соли называются *дифосфатами*, или *пирфосфатами*.

Мышьяк, сурьма и висмут встречаются в природе в виде сульфидов и оксидов, из которых их получают вос-

становлением углем. В обычных условиях эти элементы легко окисляются галогенами до три- и пентагалогенидов (AsCl_3 , AsCl_5), при нагревании взаимодействуют с серой, образуя сульфиды (As_2S_3), с кислородом образуют оксиды As_2O_3 , Sb_2O_3 и Bi_2O_3 . Их гидроксиды характеризуются в ряду $\text{As} \rightarrow \text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$ ослаблением кислотных и усилением основных свойств. С водородом мышьяк, сурьма, висмут непосредственно не взаимодействуют. *Гидрид мышьяка (арсин)* AsH_3 — очень токсичное вещество, на воздухе легко окисляется. Мышьяк, сурьма и висмут входят в состав легкоплавких сплавов, а их соединения применяются в медицине.

Оксид мышьяка (III) — вещество белого цвета, его называют *белым мышьяком*. Взаимодействуя с водой, образует гидроксид мышьяка (III), или мышьяковистую кислоту H_3AsO_3 , которая известна лишь в водном растворе. Соли мышьяковистой кислоты называются *арсенитами* (K_3AsO_3). Мышьяковая кислота H_3AsO_4 при обычных условиях — твердое вещество, хорошо растворимое в воде, ее соли называются *арсенатами*. При прокаливании мышьяковой кислоты образуется оксид мышьяка (V). Пропускание сероводорода через подкисленный соляной кислотой раствор мышьяковистой или мышьяковой кислот приводит к образованию сульфида мышьяка (III) или сульфида мышьяка (V). При их взаимодействии с сульфидами щелочных металлов (Na_2S) образуются растворимые в воде устойчивые соли (*тиосоли*) тиомышьяковистой (H_3AsS_3) и тиомышьяковой (H_3AsS_4) кислот:



Оксид сурьмы (III) — амфотерный оксид с преобладанием основных свойств. Гидроксид сурьмы (III) также обладает амфотерными свойствами. Оксиду сурьмы (V) соответствует сурьмяная кислота, существующая только в водном растворе. Сульфиды сурьмы Sb_2S_3 и Sb_2S_5 по своим свойствам аналогичны сульфидам мышьяка и с сульфидами щелочных металлов образуют тиосоли сурьмянистой (H_3SbO_3) и сурьмяной (H_3SbO_4) кислот (Na_3SbS_3 , Na_3SbS_4).

Оксид висмута (III) имеет основные свойства, гидроксид висмута (III) — слабое основание. Нитрат висмута

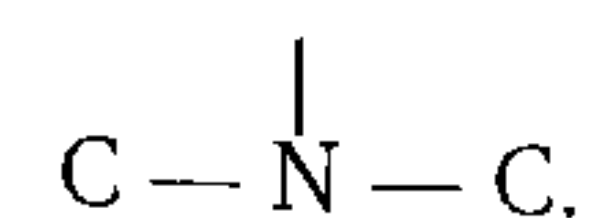
применяется в медицине. В отличие от мышьяка и сурьмы висмут не образует тиосолей. Соли не выделенной в свободном состоянии висмутовой кислоты (HBiO_3) обладают сильными окислительными свойствами.

Биологическая роль элементов V А группы и их применение в медицине

7. Азот относится к шести элементам-органогенам (С, Н, О, N, P, S), составляющим основную массу человеческого тела (97,4 %). Общая массовая доля его в организме человека равна 3,1 %. Азот играет очень важную роль в обмене веществ. Он является обязательной составной частью белков (от 15 до 17,6 %), витаминов, гормонов и других биологически активных соединений.

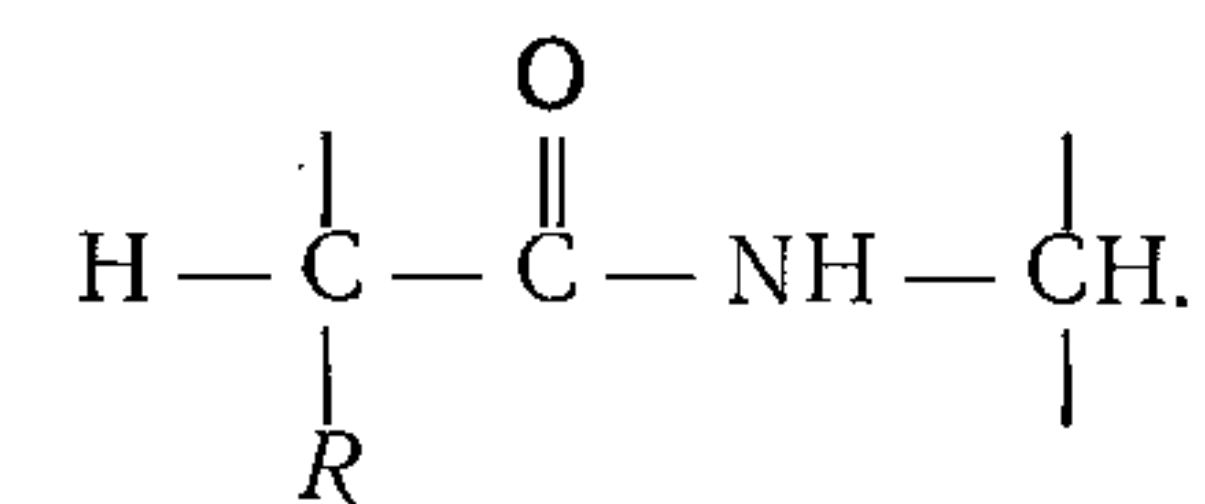
Азот образует довольно прочные ковалентные полярные связи, способные под влиянием биологических катализаторов (ферментов) легко разрываться, создавая условия для биохимических реакций. Вместе с кислородом, фосфором и серой азот скрепляет «скелет» из цепочки углеродных атомов, благодаря чему создаются многочисленные разнообразные органические соединения. Кроме того, азот входит в так называемую триаду элементов (N, P, Fe), которые представляют большой биогенный интерес, поскольку они при одновременном действии выполняют важные биохимические функции.

Низкая реакционная способность азота в молекулярном виде (N_2) при обычных условиях связана с большой энергией диссоциации и возбуждения молекулы N_2 , а также с малыми массами и зарядами атомных ядер. В отношении азота многое еще остается неясным, но его биогенная роль, как органогена, несомненна. В атоме азота наблюдается сдвиг электронных плотностей и появление дипольных моментов, азот склонен к образованию мостиков:



Атом азота в основном координируется с атомами водорода и образует аммиак, амидо- и имидогруппы, т. е. в живых клетках он проявляет себя не как кислотообразователь, а скорее как носитель основных свойств. В молекулах аминокислот основные аминогруппы уравновешивают кислотные карбоксильные группы, присоединенные к одному и тому же углеродному атому. Взаимо-

действие $-\text{NH}_2$ - и COOH -групп приводит к образованию пептидной связи в полипептидах:



По-видимому, главным электронным отличием атома азота от своих соседей (углерода и кислорода) является нечетное число электронов в его атоме.

В организме азот находится в степени окисления -3 , входя в состав самых разнообразных соединений, таких как аминокислоты, имидокислоты, витамины (первичные амины), полипептиды (вторичные амины), аденин, гуанин, витамин B_6 , витамин PP (третичные амины), холин, ацетилхолин, витамин B_1 (четвертичные амины). Очень важными в биологическом плане являются азотсодержащие макроциклы — порфирины, которые входят в комплексные соединения в качестве биолигандов.

До недавнего времени считалось, что только клубеньковые бактерии способны при нормальных условиях связывать и переводить атмосферный азот в такое состояние, чтобы его могли усваивать растения, а затем животные в виде его органических соединений (биологически связанный азот). И хотя в настоящее время проблема связывания азота еще не решена, в лабораторных условиях при невысоких температурах ($30-50^\circ\text{C}$) стало возможным фиксирование азота и включение его в обмен в организме животных (работы А. Е. Шилова, М. Е. Вольского). Следует отметить еще очень важное в биологическом плане свойство азота — почти такую же, как и у кислорода, растворимость его в биологических жидкостях. Так, наличие его в крови может быть причиной развития кессонной болезни. Резкое падение давления (например, при быстром подъеме водолазов) может вызвать выделение из крови пузырьков молекулярного азота. И если не принять срочных мер, т. е. не поместить пострадавшего в барокамеру, это может привести к параличу и смерти.

Азот и его соединения находят широкое применение в медицине. Жидкий азот является эффективным средством для лечения ряда заболеваний кожи и слизистых оболочек (бородавок, сосудистых родимых пятен, папиллом и т. д.). Оксид азота (II) (фармакопейный препа-

рат) в смеси с кислородом создает легкий наркоз без стадии возбуждения, не раздражает дыхательные пути. Пробуждение наступает через 2—3 мин после прекращения вдыхания смеси. Оксид азота применяется при хирургических операциях, для профилактики травматического шока и как лечебный наркоз при инфаркте миокарда (ингаляционный наркоз).

Нашатырный спирт медицинский (содержит 9,5—10,5 % аммиака) широко применяется в медицинской практике. Это фармакопейный препарат. При приеме внутрь или вдыхании паров нашатырный спирт раздражает рецепторы верхних дыхательных путей, оказывая возбуждающее действие на центральную нервную систему; при нанесении на кожу оказывает раздражающее и противомикробное действие. Применяется при обморочном состоянии, алкогольном опьянении, а наружно — в хирургии для мытья рук как моющее и дезинфицирующее средство.

Нитрит натрия (фармакопейный препарат) — спазмолитическое (коронарорасширяющее) средство. Сосудорасширяющий эффект развивается постепенно в течение 15 мин и продолжается 1—2 ч. Назначается при хронической коронарной недостаточности для профилактики и лечения стенокардии, а также как антидот при отравлении метгемоглобинообразующими веществами (цианидами, оксидом углерода (II) и т. д.).

Хлорид аммония применяется как мочегонное средство при отеках, обусловленных сердечно-сосудистой недостаточностью; иногда его назначают для усиления действия ртутных мочегонных препаратов. Кроме того, хлорид аммония применяется как отхаркивающее средство. Анион *роданистоводородной кислоты* HSCN входит в состав крови и слюны. Исследования последнего времени показали, что роданид-ионы SCN^- угнетают способность щитовидной железы вырабатывать гормон и снижают желудочную секрецию. Соли роданистоводородной кислоты (KSCN , NaSCN) применяются в медицине для лечения гипертонической болезни.

Азотная кислота применяется наружно для прижигания бородавок и мозолей, в практике лабораторно-клинических исследований — для количественного определения белка в моче и других биологических жидкостях. Радиоактивный нуклид азота ^{15}N используется в биологии и медицине в научных целях. Так, при по-

мощи тяжелого нуклида азота ^{15}N была установлена способность животного организма использовать для синтеза белковых молекул азот аммиачных соединений.

§ **Фосфор.** Общая массовая доля фосфора в организме человека составляет 0,95 %. Суточная потребность организма в фосфоре равна 1,3 г. Фосфор относится к органогенам и играет очень важную роль в обмене веществ. Он входит в состав белков (0,5—0,6 %), нуклеиновых кислот, нуклеотидов, АТФ (аденозинтрифосфата) и других биологически активных соединений. Много фосфора (85 % общего количества) содержится в костях и зубах в виде соединений $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ и $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \times \text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При недостатке в организме фосфора, а также витамина D, необходимого для всасывания и обмена фосфора, развивается заболевание рахит. Значение фосфора состоит в том, что сахара и жирные кислоты не могут быть использованы клетками в качестве источников энергии, если они предварительно не фосфорилированы. Многие соединения (жирные кислоты, белки и др.) образуют с фосфором сложные биологически активные соединения (нуклеопротеиды, фосфопротеиды, фосфорные эфиры углеводов и др.). Биогенность (а также органогенность) фосфора обусловлена не тем, что он является основным строительным материалом живых клеток (в организме человека его около 1 %), а более тонкими и важными биохимическими процессами. Из электронного строения атома фосфора видно, что на внешнем энергетическом уровне имеется один неспаренный (пятый по счету) электрон, который имеет значение в осуществлении окислительно-восстановительных реакций. В соединениях фосфора также возникают электрические дипольные моменты, играющие роль в каталитических процессах. Фосфорная кислота с ее тремя гидроксильными группами является полифункциональным реагентом, что очень важно для многосторонней биохимической функции АТФ. Фосфор, стоящий в средней части периодической системы элементов, обладает умеренным сродством к электрону (в отличие от F, O, Cl, S), в связи с чем фосфору и фосфорной кислоте отведена роль депонирования и биокаталитического использования энергии. Углерод и азот не могут участвовать в этих процессах, так как они не обладают способностью к использованию *d*-орбиталей. Мышь ядовит, а кремний дает малорастворимые кислоты. С эволюционной точки

зрения это прекрасный пример индивидуальности в химии.

В крови фосфор содержится в органической (эритроциты) и неорганической (плазма) форме. В виде фосфат-ионов фосфор входит в состав буферных систем организма. Соединения фосфора обладают противоопухолевой активностью, например, в медицинской практике применяют фосфестрол и ТиоТЭФ для лечения злокачественных опухолей.

Обмен фосфора в организме тесно связан с обменом кальция, что подтверждается уменьшением количества неорганического фосфора при увеличении содержания кальция в крови. *Фосфорная кислота* также принимает участие в обмене белков, жиров, углеводов, витаминов и т. д. В организме фосфорная кислота и ее соли образуют буферные системы, регулирующие рН среды в тканях. Количественное определение фосфорной кислоты (в виде минеральных солей) в моче имеет клиническое значение.

Из соединений фосфора, которые находят применение в медицине, следует отметить следующие. *Аденозинтрифосфат натрия* (аденозинтрифосфорная кислота — АТФ) применяется при мышечной дистрофии, атрофии мышц, миокардиодистрофии, стенокардии, легкой форме гипертонической болезни и т. д. *Глицерофосфат кальция* усиливает анаболические процессы, нормализует функцию нервной системы. Назначается при неврастении, переутомлении, дистрофии и т. д. Раствор *фосфата натрия* Na_3PO_4 для инъекций, меченного фосфором-32 (фармакопейный препарат), применяется с лечебной целью при хроническом лейкозе, для диагностики злокачественных опухолей. Нуклиды фосфора применяются в биологических исследованиях в качестве меченых атомов. Кроме того, препараты фосфора используются в стоматологии, например, *фосфат аммония* $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ является составной частью кристосила-2, который применяется для отливки цельнолитых зубопротезных изделий из кобальтохромового сплава (КХС). *Фосфорная кислота*, а также ее соли (*фосфаты*) входят в состав пломбирующих жидкостей, применяемых в стоматологической практике.

Мышьяк. Массовая доля мышьяка в организме человека составляет $1 \cdot 10^{-6} \%$. Он накапливается в печени, почках, селезенке, легких; в волосах и костях мышьяк задерживается на годы (что имеет значение для судеб-

ной экспертизы). Однако максимальная концентрация мышьяка наблюдается в мозговой ткани и мышцах. Мышьяк относится к очень важным микроэлементам, принимающим активное участие в биохимических процессах живого организма. Мышьяк оказывает положительное влияние на процессы кроветворения, он концентрируется в эритроцитах и участвует в синтезе гемоглобина. Противоанемический эффект мышьяка, как полагают, определяется непосредственным воздействием его на костный мозг. Кроме того, мышьяк принимает активное участие в окислительно-восстановительных процессах, а также в процессах нуклеинового обмена. Однако в больших дозах мышьяк и его соли — сильнейшие яды. Установлено угнетающее действие мышьяка на активность биологических катализаторов — ферментов.

В медицине находит применение оксид мышьяка (III), мышьяковистый ангидрид, *белый мышьяк* (фармакопейный препарат). При местном применении белый мышьяк некротизирует патологически измененные ткани (кожные покровы, пульпу зуба), в связи с чем применяется в дерматологии, в стоматологической практике в виде паст. При введении *мышьяковистого ангидрида* внутрь он стимулирует процессы кроветворения, повышает анаболические процессы, нормализует функцию нервной системы и улучшает трофические процессы в кожных покровах. Применяется при анемиях, неврастении, истощении.

Арсенат натрия кристаллический, *динатриевая соль мышьяковой кислоты* и 1 %-й раствор *арсената натрия для инъекций* являются фармакопейными препаратами. В малых дозах они стимулируют эритропоэтическую функцию костного мозга, повышают анаболические процессы, улучшают трофику кожи, в больших количествах угнетают лейкопоз. Применяются при неврозах, анемии, истощении, в больших дозах — при лейкозе. Действие раствора *арсенита калия* (фармакопейный препарат) аналогично действию раствора арсената натрия. Его назначают при лечении лейкозов.

В биологии и медицине используются также нуклиды мышьяка, например, радиоактивные нуклиды ^{71}As и ^{74}As . Применяются при болезнях крови, а также с диагностической целью для уточнения локализации опухоли мозга. Мышьяк входит в состав многих органических

соединений, являющихся лекарственными препаратами, например, неосальварсана-914, который применяется для лечения сифилиса и возвратного тифа.

Сурьма и висмут. Общая массовая доля в организме человека составляет $1 \cdot 10^{-6}$ % каждого элемента. Их биологическая роль не изучена. Висмут в связи с усилением металлических свойств труднее взаимодействует с серосодержащими соединениями и легче — с соединениями, содержащими аминогруппы. Этим можно объяснить токсичность солей висмута, которые угнетают ферменты, содержащие группу — NH₂.

Соединения сурьмы и висмута применяются в медицинской практике. *Сульфид сурьмы (V)* применяется как отхаркивающее средство. Висмут и его препараты обладают бактерицидным, бактериостатическим, противовоспалительным и адсорбирующим действием. Соли висмута, как и других тяжелых металлов, при наружном применении взаимодействуют с белками клеток, образуя альбуминаты. Плотность альбуминатов зависит от металла, концентрации его раствора и т. д. С этим связано различие в действии солей тяжелых металлов (от прижигающего до вяжущего). При поступлении в пищевой канал соли висмута оказывают вяжущее, местное противовоспалительное, противопоносное и противомикробное действие. Противопоносный эффект обусловлен способностью висмута связывать сероводород (физиологический стимулятор моторики кишок) и образовывать пленку альбумината на поверхности кишок, которая защищает чувствительные нервные волокна от чрезмерного раздражения. При этом исчезает боль и рефлекторно усиливается перистальтика кишок.

Нитрат висмута основной (BiO)NO₃ (фармакопейный препарат) применяется внутрь при язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки, энтеритах, колитах, наружно — в дерматологии в виде мазей и паст. *Оксид висмута* в количестве 3 % входит в состав порошка «Висфат», который применяется в стоматологической практике как пломбирочный материал, а также для фиксации коронок, фасеток, вкладок, мостовидных протезов.

§ 18. ЭЛЕМЕНТЫ VI А ГРУППЫ Общая характеристика

К VI А группе элементов периодической системы Д. И. Менделеева относятся кислород O, сера S, селен Se, теллур Te и полоний Po. Атомы этих элементов имеют шесть валентных электронов, из которых два электрона находятся на *s*-подуровне и четыре на *p*-подуровне внешнего энергетического уровня (*s*²*p*⁴). В нормальном состоянии, в соответствии с такой конфигурацией атомов, эти элементы проявляют степень окисления +2, тогда как в возбужденном состоянии она может быть +4 и +6 (для кислорода степень окисления +6 не встречается). Способность элементов притягивать два электрона на соответствующий *p*-подуровень определяет степень окисления —2, например, кислород почти во всех своих соединениях имеет степень окисления —2. По величине электроотрицательности он уступает только фтору. В некоторых случаях атом кислорода, обладающий неподеленными электронными парами, может выступать в качестве донора электронов и образовывать дополнительные ковалентные связи по донорно-акцепторному механизму. У элементов VI А группы в направлении сверху вниз неметаллические и окислительные свойства в связи с увеличением радиусов атомов ослабевают и усиливаются восстановительные свойства. Основные физические константы элементов VI А группы приведены в табл. 23.

Таким образом, элементы VI А группы в связи с электронным строением их атомов проявляют ярко выраженные неметаллические свойства, поэтому в составе биомолекул с другими атомами они связаны ковалентно. В живом организме эти элементы чаще всего проявляют степень окисления —2.

Т а б л и ц а 23. Физические константы элементов VI А группы

Показатель	⁸ O 15,9994	³² S 32,064	⁷⁸ Se 78,96	¹²⁷ Te 127,60	²¹⁰ Po 210,0
Валентные электроны	2s ² 2p ⁴	3s ² 3p ⁴	4s ² 4p ⁴	5s ² 5p ⁴	6s ² 6p ⁴
Радиус атома, нм	0,073	0,104	0,116	0,141	—
Радиус иона Э ⁶⁺ , нм	(0,009)	(0,029)	0,035	0,065	—
Потенциал ионизации, В	13,614	10,357	9,750	9,010	8,430
Относительная электроотрицательность	3,5	2,5	2,0	1,9	1,9

Воздух и его состав. Атмосферный воздух представляет собой смесь многих газов. Постоянными составными частями воздуха являются кислород, азот и благородные газы. Кроме того, в воздухе содержатся различные примеси, например, оксид углерода (IV) CO_2 , водяные пары, пыль. Содержание азота в воздухе по объему составляет 78,2 %, по массе 75,5 %; кислорода по объему — 20,9 %, по массе — 23,2 %; CO_2 около 0,03 % (об.); благородных газов по объему — 0,9 %, по массе — 1,3 %. Оксид углерода (IV) образуется в природе при горении деревьев, дыхании животных, вулканической деятельности и т. д. Водяные пары содержатся в различных количествах — от долей процента до нескольких процентов. Пыль, находящаяся в воздухе, состоит главным образом из минеральных веществ, частичек угля, пыльцы растений, различных бактерий и т. д. К случайным примесям воздуха относятся такие вещества, как сероводород, аммиак, оксид серы (IV), оксиды азота и т. д.

Масса 1 л воздуха при 0 °С и давлении 101 кПа составляет 1,293 г. При температуре —140 °С и давлении около 4 МПа воздух превращается в бесцветную прозрачную жидкость. Жидкий воздух используется для получения из него кислорода, азота и благородных газов.

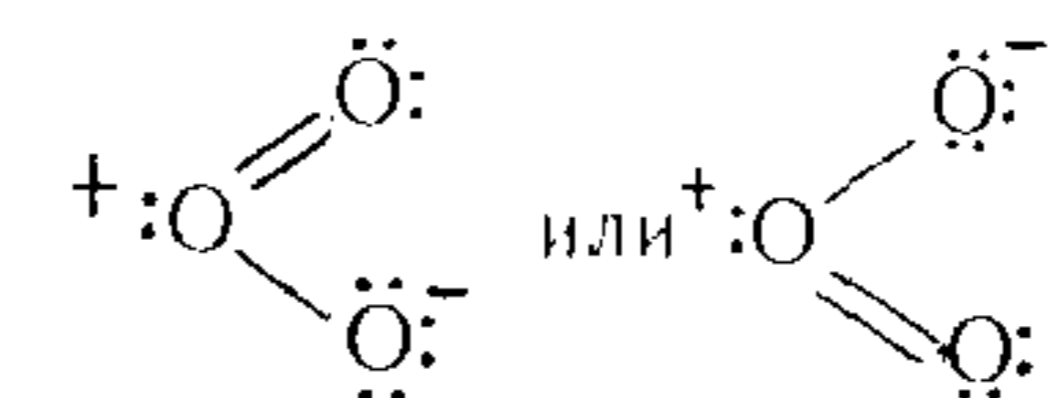
Свойства элементов VI А группы и их соединений

Кислород — самый распространенный элемент в природе, причем большая его часть находится в виде неорганических и органических соединений. В промышленности кислород получают дробной перегонкой жидкого воздуха. Кислород — газ без цвета и запаха, жидкий кислород — бледно-синяя жидкость. Кислород является очень сильным окислителем и непосредственно, особенно при нагревании, взаимодействует почти со всеми элементами, за исключением галогенов, золота, платины и благородных газов. Очень активно протекают реакции неорганических и органических веществ с жидким кислородом. Поэтому жидкий кислород служит окислителем ракетного топлива и взрывчатых смесей. Кислород в виде газа широко используется в технике (сварка и резание металлов), а также для интенсификации металлургических процессов. В медицине кислород применяется

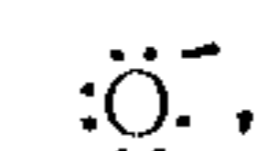
для дыхания при кислородной недостаточности (кислородные палаты и т. д.).

Озон O_3 — аллотропическая модификация кислорода; в природе образуется при электрических разрядах, под влиянием энергии ультрафиолетовых лучей. Получают озон действием тихого электрического разряда на кислород. Приборы, применяемые для этой цели, называются *озонаторами*. Озон — голубовато-синий газ с характерным освежающим запахом, является одним из сильнейших окислителей, он окисляет все металлы (кроме золота и платиновых металлов), а также большинство неметаллов.

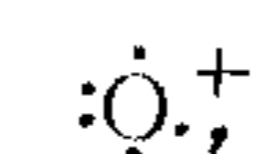
Озон имеет следующую электронную структуру:



В молекуле озона один из концевых атомов кислорода напоминает атом фтора в том отношении, что создает свой октет за счет пары электронов, общей для двух атомов. Такой атом можно рассматривать как отрицательный ион



образующий одну ковалентную связь. Центральный атом кислорода в молекуле озона можно рассматривать как положительный ион

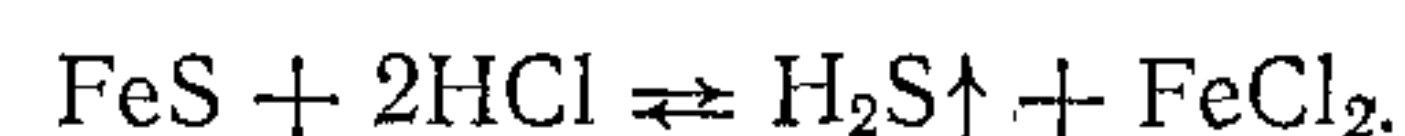


образующий три ковалентные связи (одну двойную и одну одинарную). Эта структура принята потому, что две кислородные связи вполне эквивалентны, причем каждая имеет длину 0,1278 нм. Эквивалентность связи можно объяснить, исходя из предположения о существовании гибридной структуры. Каждая связь в молекуле озона является гибридной между одинарной и двойной и обладает промежуточными свойствами.

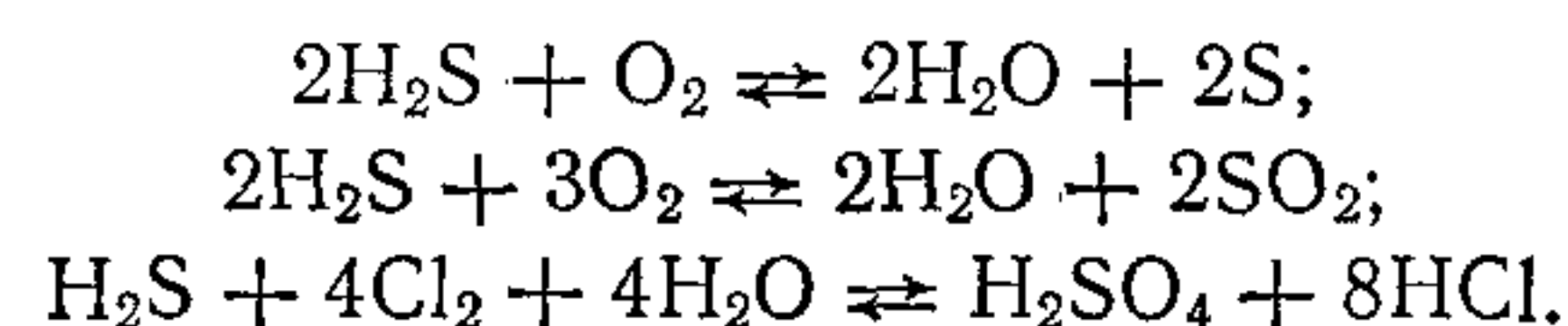
Сера встречается в природе как в самородном состоянии, так и в виде соединений (FeS , PbS , ZnS , Na_2SO_4 и др.). В свободном состоянии сера находится в нескольких модификациях: ромбическая, моноклинная, пластическая. Сера — типичный неметалл. В отличие от

кислорода, у серы валентными являются и $3d$ -орбитали, поэтому, как и для других p -элементов третьего периода, максимальное координационное число серы равно 6, а наиболее устойчиво sp^3 -гибридное состояние. Сера достаточно активный неметалл. При нагревании она окисляет многие металлы, образуя сульфиды (CdS) и неметаллы $P, As, C(As_2S)$. Сера применяется в производстве серной кислоты, для вулканизации каучука, в медицине и т. д.

При высокой температуре сера соединяется с водородом, образуя сероводород — малорастворимый в воде газ с неприятным запахом, взрывоопасный. Сероводород очень токсичен, при вдыхании его наступает обморочное состояние и даже смерть от паралича дыхания. Его получают действием соляной кислоты на сульфиды:

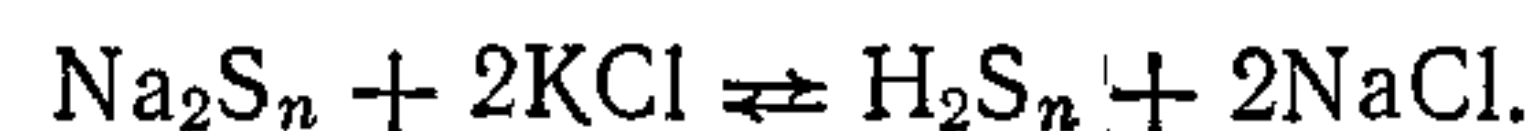


При растворении H_2S в воде образуется слабая ($K_1 = 1 \cdot 10^{-7}$) сероводородная кислота. Сероводород и сульфиды обладают сильными восстановительными свойствами, продуктами их окисления могут быть свободная сера, оксид серы (IV), серная кислота или ее соли:



Сероводород является составной частью некоторых природных минеральных вод, которые применяются в медицине.

Получены многочисленные так называемые *многосернистые водороды*, или *сульфоны*, типа H_2S_n (где $n = 2 \dots 23$). Они образуются при действии кислот на полисульфиды аммония или натрия и представляют собой маслянистые жидкости:



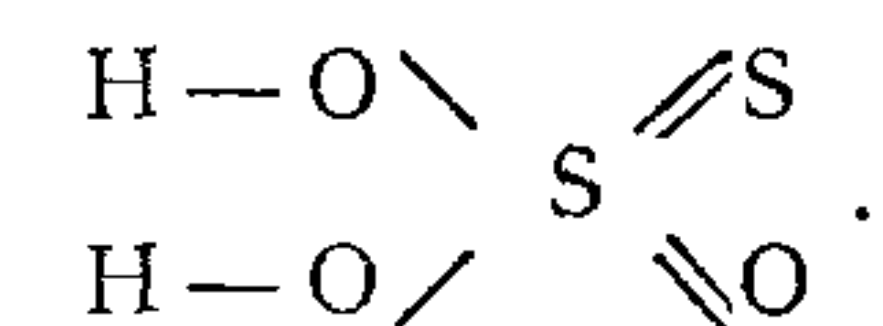
Полисульфид (персульфид) водорода H_2S_2 является аналогом пероксида водорода H_2O_2 , BaS_2 — аналог BgO_2 и т. д. Персульфиды, как и пероксиды, проявляют восстановительные и окислительные свойства. Они находят применение в медицине.

Оксид серы (IV) — бесцветный газ с резким характерным запахом, проявляет кислотные свойства, раство-

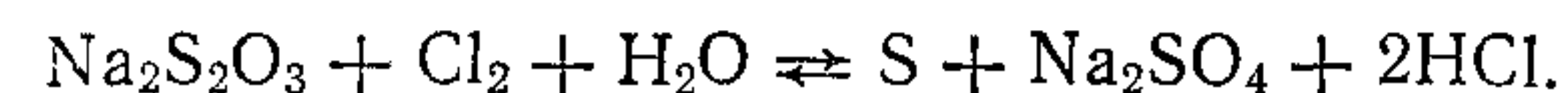
ряется в воде с образованием сернистой кислоты средней силы. Это нестойкое соединение, его можно получить только в разбавленных водных растворах. Соли сернистой кислоты — *сульфиты* (Na_2SO_3), как и сама кислота, проявляют сильные восстановительные свойства.

Оксид серы (VI) — бесцветная легкоподвижная жидкость, хорошо растворимая в воде с образованием серной кислоты. Серная кислота — один из важнейших продуктов основной химической промышленности, к которой относится производство кислот, щелочей, солей, минеральных удобрений и хлора. Серная кислота представляет собой бесцветную маслянистую жидкость, весьма реакционноспособна — проявляет свойства сильной кислоты и сильного окислителя. Ее соли — *сульфаты* — хорошо растворяются в воде; трудно растворяются в воде соли бария $BaSO_4$, радия $RaSO_4$ и свинца $PbSO_4$. Серная кислота и ее соли находят широкое применение в производстве кислот, солей, удобрений и т. д. Из солей серной кислоты наибольшее значение в технике, а также в медицине имеют следующие: сульфат натрия (*глауберова соль*), сульфаты калия, магния, кальция и др.

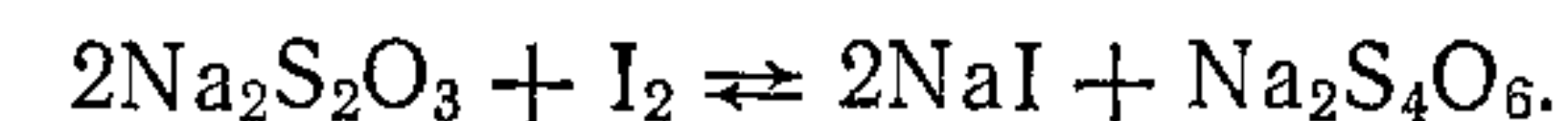
Тиосерная кислота $H_2S_2O_3$ по своему составу и строению является производной серной кислоты, в которой один атом кислорода замещен на атом серы:



Тиосерная кислота малоустойчива, но ее соли щелочных металлов — *тиосульфаты* — более прочны, они хорошо растворяются в воде и являются сильными восстановителями. Например, тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ окисляется до свободной серы и иона SO_4^{2-} :



Иначе протекает окисление тиосульфата натрия менее сильными окислителями, например, иод окисляет его до соли тетраионовой кислоты $Na_2S_4O_6$:

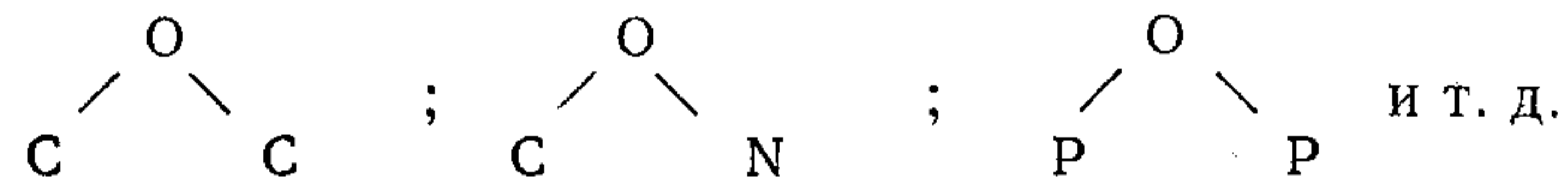


Тетраионовая кислота $H_2S_4O_6$ относится к группе полиионовых кислот с общей формулой $H_2S_xO_6$. Полиионовые кислоты известны лишь в водных растворах, более устойчивы их соли — *полиионаты*.

Селен и теллур как окислители менее активны, чем сера. В направлении $S \rightarrow Se \rightarrow Te \rightarrow Po$ уменьшаются окислительные и усиливаются восстановительные свойства. Селен и теллур применяются в полупроводниковой технике, а также как добавки при производстве специальных сталей. Из соединений селена и теллура следует отметить оксид селена (IV) и оксид теллура (IV) — им соответствуют кислоты селенистая H_2SeO_3 и теллуристая H_2TeO_3 . Оксидам селена (VI) и теллура (VI) отвечают кислоты селеновая H_2SeO_4 и теллуровая H_2TeO_4 , которые во многом сходны с серной кислотой, однако теллуровая кислота — слабая. Все соединения селена и теллура ядовиты!

Биологическая роль элементов VI А группы и их применение в медицине

9 Кислород. Кислород — очень распространенный элемент в природе и в силу возможного газообразного состояния таких молекул, как O_2 , O_3 , H_2O , CO_2 , способен к повсеместному присутствию (океан, атмосфера). Он является компонентом жизненно важной среды — воды, благодаря чему имеет первостепенное значение в процессе возникновения и развития жизни. Кислород окисляет водород, отщепляющийся от молекул пищевых продуктов, и таким образом служит источником жизненной энергии. Атомы кислорода способны образовывать «мостики» между другими атомами, например:



Кислород может присоединяться к углеродному скелету, замещая атомы водорода и создавать тем самым особое многообразие органических соединений, которое зависит от форм замещения: гидроксильные, кетонные, альдегидные, карбоксильные группы, кислородные мостики и т. д. С биохимической точки зрения важно образование карбоксильных группировок в сочетании с группами $-NH_2$, которое характерно для молекул аминокислот.

Среди элементов-органогенов (C, O, H, N, P, S) кислород обладает наибольшим сродством к электрону, что приводит к повышению электронной плотности у атома

кислорода. Существование одиночных (неспаренных) электронов в молекуле O_2 повышает реакционную и каталитическую способность органических молекул.

Общая массовая доля кислорода в организме человека составляет 62,43 %. Организм взрослого человека в состоянии покоя потребляет 264 см^3 кислорода в минуту. Кислород имеет исключительно большое биологическое значение. Он является химическим элементом, от которого зависят многие химические и биохимические процессы, протекающие в организме, участвует во всех видах обмена веществ. Кислород необходим для одного из важнейших жизненных процессов — дыхания. Все реакции окисления — восстановления протекают при наличии кислорода. Кислород в количестве 21,5—23,5 % входит в состав белков, а также витаминов, гормонов, ферментов и других биологически важных веществ. Фагоцитарные функции организма также связаны с наличием кислорода, так как снижение содержания кислорода в организме понижает его защитные свойства (влияние кислорода на иммуногенез). При совместном применении кислорода с угольной кислотой (карбоген) он возбуждает дыхательный и сосудодвигательный центры. Введенный в желудок, кислород отрицательно влияет на некоторые гельминты (аскариды, власоглав и т. д.).

Кислород участвует в процессах разложения погибших животных и растений, при котором сложные органические соединения превращаются в более простые вещества, поступающие снова в общий круговорот веществ в природе. Современная «кислородная» земная атмосфера пополняется кислородом, который выделяется в результате жизнедеятельности организмов на поверхности Земли, а также вследствие вулканической деятельности земных недр. Однако практически весь свободный кислород атмосферы имеет биологическое происхождение.

Имеются довольно надежные геологические и геохимические данные, свидетельствующие о том, что уже 3,5 млрд лет назад в земной атмосфере содержался кислород. Это значит, что жизнь на Земле должна была возникнуть задолго до того, как атмосфера стала богата кислородом, поскольку он является продуктом жизнедеятельности растений. Растения ежегодно поставляют в атмосферу Земли 10^{11} тонн кислорода.

В связи с широким биологическим спектром действия кислород и его соединения находят применение в меди-

цине при лечении многих сердечно-сосудистых, инфекционных заболеваний, злокачественных опухолей и т. д. Широкое применение во многих областях медицины нашли оксигено- и оксигенобаротерапия. Большую роль отводят снотворному действию кислорода, его способности восстанавливать активность угнетенных дыхательных ферментов, а также стимулирующему действию на центральную нервную систему. Кроме того, кислород применяется в медицине при заболеваниях, сопровождающихся кислородной недостаточностью (гипоксия), при заболеваниях дыхательных путей (отек легких, пневмония), при отравлениях оксидом углерода (II), синильной кислотой. В анестезиологии кислород применяется с ингаляционными наркотиками.

Радиоактивный кислород ^{15}O (период полураспада 123 с) служит для измерения содержания кислорода в органах, определения изменения его концентрации. С помощью кислорода-15 можно определять фармакологическое действие сосудорасширяющих лекарственных препаратов, уточнять их дозировку, регистрировать признаки «привыкания» к ним при длительном применении.

Озон является в биологическом отношении важнейшим физиологическим газом. Он обладает сильным бактерицидным действием и поэтому применяется для обеззараживания (озонирования) воды и дезинфекции воздуха. При вдыхании смеси воздуха с озоном (озонотерапия) улучшаются обмен веществ, работа почек, усиливаются защитные функции организма, улучшаются аппетит, сон и общее самочувствие. Поэтому озонотерапия применяется при многих заболеваниях сердца, почек, пищевого канала, кожи, при лечении туберкулеза и т. д.

Практическое применение озона основано на его сильном окисляющем и стерилизующем действии. Под действием озона погибают не только бактерии, но и грибковые образования и вирусы. Озонированным воздухом пользуются также для дезинфекции помещений (холодильных складов), устранения неприятных запахов (в курительных комнатах), кондиционирования воздуха и проведения некоторых других окислительных процессов. Возможно также употребление озона внутрь в виде водного раствора этого газа в питьевой воде. Однако озон ядовит. Предельно допустимое его содержание в воздухе равно 10^{-5} %. При этой концентрации хорошо ощущается его запах. Продолжительное пребывание в атмо-

сфере с содержанием озона порядка $1 : 1000000$ вызывает раздражительность, чувство усталости и головную боль. При более высоких концентрациях к этим симптомам добавляется тошнота, кровотечение из носа и воспаление глаз.

В производственных условиях озон может образовываться всюду, где происходят электрические разряды или действует коротковолновое излучение. Повышенное содержание озона обнаруживается, например, в рентгеновских кабинетах. В нижних слоях атмосферы содержание озона обычно находится в пределах 10^{-7} — 10^{-6} %. Озон задерживает вредное для жизни ультрафиолетовое излучение Солнца и поглощает инфракрасное излучение Земли, препятствуя ее охлаждению. Поэтому озоновый слой играет важную роль в обеспечении жизни на Земле. В настоящее время обращается серьезное внимание на угрозу разрушения озонового слоя Земли некоторыми газообразными промышленными отходами, прежде всего различными сортами фреона, в состав которого входят фтор и хлор. Ежегодно около 10 миллионов тонн испарившегося фреона поступает в атмосферу и заносится на высоту 20—30 км, где он вступает в химическое взаимодействие с молекулами озона. Если в ближайшее время это не прекратится, то, как показывают расчеты, через несколько десятилетий толщина озонового слоя в атмосфере начнет ощутимо уменьшаться.

10 Сера. Общая массовая доля серы в организме человека составляет 0,16 %. Суточная потребность взрослого человека в сере около 4—5 г. Сера, как органоген, входит в состав многих органических веществ, в том числе белков и аминокислот (цистина, цистеина, метионина), гормонов (инсулина), витаминов (витамина B_1), является составной частью сульфгидрильных групп ($\text{HS}-$), много серы в кератине волос, шерсти, костях, нервной ткани и т. д. С биогенной точки зрения главная функция серы состоит в способности образовывать связи между полипептидными цепями протеинов. Сера, как и углерод, является структурогеном, она служит как бы «сшивателем» молекул с потенциальной готовностью «расширять» (разрывать) образуемый шов, в организме сера склонна к образованию цепей, например в цистеине, $\text{S}-\text{S}$ -глютаIONE, она входит в состав аминокислот, тиозфирной группы $-\text{O}-\text{S}-\text{C}-$ и т. д. Ниже приведена часть структуры молекулы инсулина быка, состоящей из двух це-

Т а б л и ц а 24. Содержание селена в продуктах питания (по Б. П. Сучкову)

Продукт	Содержание селена, мг/кг	Продукт	Содержание селена, мг/кг
Хлеб пшеничный	0,280	Лук репчатый	0,096
Хлеб ржаной	0,275	Свекла столовая	0,139
Пшеница	0,304	Морковь	0,093
Рожь	0,304	Огурцы	0,058
Ячмень	0,257	Яблоки	0,004
Овес	0,275	Мясо	0,292
Кукуруза	0,008	Молоко	0,100
Горох	0,280	Творог жирный	0,298
Картофель	0,142	Яйца	0,022
Капуста белокочанная	0,064		

прос о его роли в процессе восприятия света. Не исключено также наличие селена в белковой части молекулы родопсина. Доказано, что селен накапливается в тех частях глаза, которые активно участвуют в зрительном акте, т. е. в клетках пигментного эпителия и в прилегающих к ним рецепторах, где селен преобразует световую энергию в энергию электрического потенциала сетчатки глаза. От последнего зависит дальнейшее зрительное восприятие действительности.

Имеются сообщения о противоопухолевом действии соединений селена (селенид натрия Na_2Se , селенид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Se}$, селенид серебра Ag_2Se). Ингибирующее действие соединений селена на злокачественные опухоли некоторые авторы объясняют поддержанием и нормализацией соединениями селена окислительно-восстановительного потенциала клеток, а также активированием синтеза кофермента, используемого при лечении новообразований. Кроме того, антиканцерогенное действие селена объясняют его антиоксидантными свойствами. Однако для окончательных выводов об использовании малых концентраций соединений селена при лечении опухолевых заболеваний необходимы дополнительные исследования.

Селен и его соединения (Na_2SeO_3 , Na_2SeO_4) входят в состав ферментов (в виде селеногидрильной группы SeH^-) и оказывают как активирующее, так и ингибирующее действие. Например, селен является составной час-

тью фермента глутатионпероксидазы (четыре атома селена на одну молекулу фермента), активность которого зависит от содержания в нем селена, т. е. селен является специфическим незаменимым компонентом этого фермента.

Биохимическими и терапевтическими исследованиями установлена тесная связь между селеном и витамином Е, они являются синергистами, усиливая действие друг друга на такие процессы, как фосфорилирование, окисление — восстановление, восприятие света и др.

Селен противодействует токсичности тяжелых металлов, и при недостатке его в организме может обнаружиться токсичность некоторых металлов. Например, селен предохраняет от токсического действия неорганических и органических соединений кадмия и ртути.

Селен влияет на функции половых желез, например, он необходим для нормального течения беременности.

Разнообразие биологического действия селена объясняется характером электронного строения его атома, в силу чего он имеет различные степени окисления от -2 до $+6$.

Соединения селена токсичны и при приеме внутрь действуют подобно мышьяку. Однако микродозы препаратов селена в последнее время находят все более широкое применение в медицине, например, для предупреждения заболеваний некротического характера, для лечения некоторых заболеваний глаз, печени, поджелудочной железы, дистрофических процессов в различных тканях, а также для электрофореза, особенно в стоматологической практике. Сульсеновое мыло (содержит серу и селен) применяется в дерматологии для лечения кожных заболеваний.

Теллур постоянно содержится в организме человека. Однако биологическая роль его не выяснена. Экспериментальные данные показывают, что *теллурид натрия* является эффективным средством при лечении острой дистрофии печени. Он ускоряет нормализацию секреции печени, синтез желчных кислот, выведение холестерина. Органические соединения теллура эффективны при лечении экспериментальных токсикозов беременности, острого панкреатита и токсического гепатита. Соединения теллура менее ядовиты, чем селена. Теллуrowый агар, содержащий *теллурид калия*, широко применяется в микробиологической и бактериологической практике.

§ 19. ЭЛЕМЕНТЫ VII А ГРУППЫ

Общая характеристика

VII А группу элементов периодической системы Д. И. Менделеева составляют галогены (солеобразователи) фтор F, хлор Cl, бром Br, иод I и астат At. Атомы галогенов имеют семь валентных электронов: два электрона находятся на *s*-подуровне и пять на *p*-подуровне внешнего энергетического уровня (s^2p^5). В соединениях с водородом и металлами наиболее характерна степень окисления для всех галогенов -1 . В кислородных соединениях все галогены, кроме фтора, проявляют положительные степени окисления: $+1$, $+3$, $+5$, $+7$. Фтор в своих соединениях всегда находится в степени окисления -1 , поскольку среди всех элементов он обладает самой высокой электроотрицательностью.

Галогены — типичные неметаллы. Это энергичные окислители. Атомам элементов VII А группы свойственно присоединять один электрон и образовывать отрицательно заряженные ионы. В пределах группы в направлении $F \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow I \rightarrow At$ увеличиваются атомные радиусы, уменьшается электроотрицательность элементов, в связи с чем ослабевают неметаллические свойства и окислительная способность галогенов. Иод и астат проявляют заметные признаки амфотерности. Основные физические константы элементов VII А группы представлены в табл. 25.

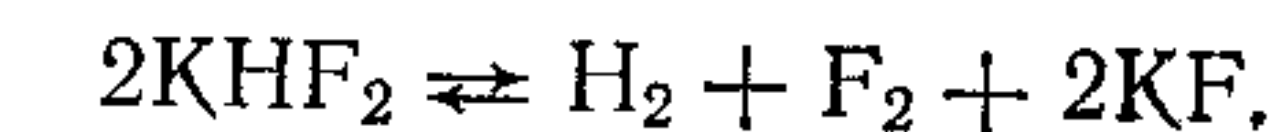
Т а б л и ц а 25. Физические константы элементов VII А группы

Показатель	9F 18,998	${}^{17}Cl$ 35,453	${}^{35}Br$ 79,909	${}^{53}I$ 129,90	${}^{85}At$ 210,0
Валентные электроны	$2s^22p^5$	$3s^23p^5$	$4s^24p^5$	$5s^25p^5$	$6s^26p^5$
Радиус атома, нм	0,072	0,099	0,114	0,136	—
Радиус иона Э^{7+} , нм	(0,007)	(0,026)	0,039	0,050	—
Потенциал ионизации, В	17,42	13,01	11,84	10,44	—
Стандартный электродный потенциал, В	+2,87	+1,36	+1,07	+0,54	—
Относительная электроотрицательность	4,0	3,0	2,8	2,4	—

Свойства элементов VII А группы и их соединений

Все галогены ввиду их высокой химической активности находятся в природе в связанном состоянии, главным образом, в виде солей галогеноводородных кислот (CaF , NaCl , KBr , KIO_3). Галогены обладают очень резким запахом. Вдыхание их в значительных количествах вызывает тяжелые отравления.

Фтор получают электролизом расплавленной смеси HF и KF :



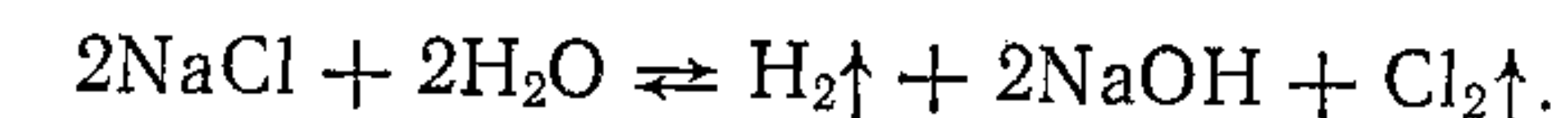
В обычных условиях это газ светло-желтого цвета. По химическим свойствам фтор является сильнейшим окислителем. Высокая химическая активность фтора объясняется тем, что его молекулы имеют низкую энергию ионизации, в то время как химическая связь соединений фтора отличается большой прочностью. Кроме того, энергия активации реакций с участием фтора в большинстве случаев небольшая. Очень активно взаимодействует фтор с серой, фосфором, окисляет благородные газы. Непосредственно фтор не взаимодействует лишь с азотом и кислородом. В атмосфере фтора горят стекло и вода.

Фтор применяется для синтеза хладагентов (фреонов) и полимерных материалов (фторопластов), отличающихся высокой химической стойкостью. Жидкий фтор используется в качестве окислителя ракетного топлива. Фтороводород HF — бесцветный газ с резким удушающим запахом. Его водный раствор — кислота средней силы (плавиковая кислота); она токсична, взаимодействует с оксидом кремния (IV):



Все соли плавиковой кислоты ядовиты!

Хлор получают электролизом водного раствора хлорида натрия:



Хлор — газ желто-зеленого цвета, ядовит. Является очень активным окислителем. Он энергично реагирует с металлами и неметаллами, исключая азот, кислород и благородные газы. Хлор широко применяется в качестве окислителя в различных отраслях химической

промышленности и в медицине, а также в производстве соляной кислоты, хлорной извести, гипохлоритов и т. д.

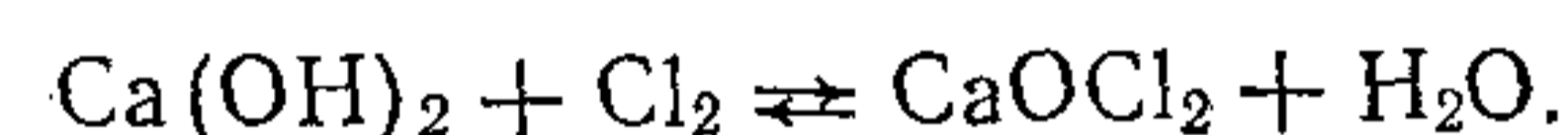
Хлороводород — бесцветный газ с удушливым запахом, хорошо поглощается водой. Водный раствор HCl называется хлористоводородной (соляной) кислотой. Это сильная кислота, обладает восстановительными свойствами, находит применение в технике, медицине, а также в лабораторной практике и т. д. Соли соляной кислоты — NaCl, KCl, CaCl₂, CaCl₂·6H₂O и другие — широко применяются в медицинской практике.

Хлорноватистая кислота HClO образуется при взаимодействии хлора с водой:

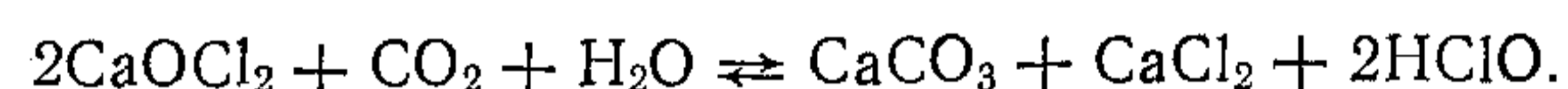


Хлорноватистая кислота — очень слабая (слабее угольной) ($K=5 \cdot 10^{-8}$). Это весьма нестойкое соединение, обладает сильными окислительными свойствами. Соли этой кислоты — *гипохлориты* — также являются сильными окислителями и применяются для отбеливания тканей.

Белильная (хлорная) известь образуется при действии хлора на сухую гашеную известь:



Хлорная известь — это белый порошок с резким запахом, обладает сильными окислительными свойствами; под действием влаги и CO₂ разлагается, выделяя хлорноватистую кислоту:



Хлорная известь применяется для отбеливания тканей, бумаги, а также в медицине для дезинфекции.

Хлорноватая кислота HClO₃ известна в виде водного раствора с концентрацией не выше 50 %, она обладает свойствами сильной кислоты и сильного окислителя. Соли хлорноватой кислоты — *гипохлораты* (например, KClO₃ — гипохлорат калия, или *бертолетова соль*) более устойчивы, окислительные свойства выражены слабее, большинство солей хорошо растворимы в воде, все они токсичны. Гипохлорат калия является типичным кровяным ядом (растворяет красные кровяные тельца). Применяется в пиротехнике, в производстве спичек, в лаборатории для получения кислорода и т. д.

При осторожном нагревании KClO₃ образуется хлорат калия KClO₄:



При действии концентрированной серной кислоты на KClO₄ можно получить хлорную кислоту HClO₄. Это бесцветная, дымящаяся на воздухе жидкость, малоустойчива, при хранении может взорваться, но водные растворы вполне устойчивы. Окислительные свойства хлорной кислоты выражены слабее, чем у HClO₃, а кислотные — сильнее. Хлорная кислота — самая сильная из всех известных кислот.

Главным источником получения брома и иода являются подземные буровые воды. *Бром* — жидкость красно-бурого цвета, с резким удушливым запахом. Его используют для получения лекарственных препаратов и некоторых красителей. *Иод* представляет собой темно-фиолетовые кристаллы, при нагревании он сублимирует (возгоняется), при охлаждении пары иода кристаллизуются, минуя жидкое состояние. Иод применяется в медицине в качестве антисептического и кровоостанавливающего средства. Кроме того, он входит в состав фармацевтических препаратов.

Бромистоводородная и иодистоводородная кислоты по своим свойствам похожи на хлористоводородную кислоту, но с более выраженными восстановительными свойствами. Соли этих кислот — *бромиды* и *иодиды* — широко применяются в медицине.

При переходе от хлорноватистой HClO к бромноватистой HBrO и иодноватистой HIO кислотам их устойчивость и окислительная активность уменьшается. В этом же ряду ослабляются и кислотные свойства. Бромноватая кислота HBrO₃ по свойствам очень похожа на HClO₃, тогда как у иодноватой кислоты HIO₃ окислительные и кислотные свойства выражены слабее.

В 1968 г. получены бромная кислота HBrO₄ и ее соли — *броматы*; их свойства изучены мало. Иодная кислота HIO₄ является слабой, но как окислитель она сильнее, чем HClO₄. Соединения брома и иода применяются в производстве лекарственных препаратов, в химическом анализе, лакокрасочной и кинофотопромышленности.

Астат в природе практически не встречается, его получают искусственно при осуществлении ядерных реак-

ций. Астат справедливо считается одним из самых редких и дорогих элементов. По подсчетам, в земной коре его содержится не более 30 г.

Биологическая роль элементов VII А группы и их применение в медицине

Фтор. Массовая доля фтора в организме человека составляет $1 \cdot 10^{-5} \%$. Он содержится во всех органах и тканях организма, но больше всего его в волосах, костях, зубах, где он находится в виде труднорастворимых двойных солей типа фторапатита $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$. Суточная потребность организма во фторе составляет 1—2 мг. Основная биологическая роль фтора связана с его участием в процессах костеобразования, формирования зубной эмали и дентина. Фтор используется для профилактики кариеса зубов. Однако ион фтора F^- является парализатором ряда ферментов, угнетает процессы обмена углеводов, жиров, а также тканевое дыхание и тормозит деятельность щитовидной железы. Избыток фтора в организме может вызвать заболевание зубов — флюороз. Это можно объяснить блокированием активных центров ферментов, которые содержат ионы Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , в результате чего инактивируются ферментативные процессы. Препараты фтора (NaF , KF и др.) применяются при лечении тиреотоксикозов, эндемического зоба, а также в стоматологической практике. Кроме того, фтор и его соединения входят в состав силикатных цементов «Силицин» и «Силицин-2».

Хлор. Массовая доля хлора в организме человека составляет $1 \cdot 10^{-2} \%$. Он содержится преимущественно во внеклеточной жидкости. Суточная потребность организма в хлоре составляет 4—6 г. В организме ионы хлора способствуют отложению гликогена в печени, принимают участие в образовании буферной системы крови, в регуляции осмотического давления и водно-солевого обмена. Хлор входит в состав многих ферментных систем, он активизирует амилазу, секретруемую слюнными железами. Ион хлора Cl^- входит в состав соляной кислоты, которая играет важную роль в пищеварении. В желудочном соке здорового человека содержится около 0,5 % соляной кислоты. При различных заболеваниях желудка содержание соляной кислоты в желудочном соке отклоняется от нормы. Поэтому определение соляной кислоты в желудоч-

ном соке приобретает важное диагностическое и клиническое значение. Атомы хлора взаимодействуют с аминокруппами аминокислот микробных клеток и разрушают их структуру, вызывая тем самым гибель микроорганизмов. Эти свойства хлора используются для дезинфекции, обеззараживания воды и т. д. Хлор входит в состав многих органических соединений, которые обладают наркотическим и анестезирующим свойствами и широко применяются в медицине.

Из соединений хлора, применяемых в медицине, следует отметить *соляную кислоту разбавленную* (8,2—8,4 %). Это фармакопейный препарат, он необходим для осуществления начальных стадий пищеварения. Кроме того, соляная кислота стимулирует выделение секретов поджелудочной железы и печени, возбуждает моторную функцию желудка и кишок, способствует всасыванию железа из пищевого канала. Оказывает противомикробное действие. Применяется при анацидном и гипоцидном гастритах, диспепсии.

В медицине находят широкое применение многие соли хлорсодержащих кислот (NaCl , KCl , NaClO , CaOCl_2 и др.). *Хлорид натрия* применяется для приготовления физиологического раствора, для ванн и душей, а также при лечении катаральных заболеваний слизистых оболочек. *Гипохлорит натрия* NaClO (0,5 %-й раствор) применяют для орошения ран. *Хлорная (белильная) известь* CaOCl_2 служит для дезинфекции предметов ухода за больными, помещений и т. д. Большое значение приобрели многие хлорорганические соединения, которые применяются в качестве растворителей или лекарственных препаратов (хлороформ, пантоцид, хлорамин Б и др.).

Бром. Общая массовая доля брома в организме человека составляет $1 \cdot 10^{-4} \%$. Он содержится во всех органах и тканях. С помощью меченых атомов установлено, что больше всего брома в мозговом слое почек, щитовидной железе, гипофизе, крови и моче. Суточная потребность организма в бrome составляет 0,821 мг. Бром усиливает процессы торможения в центральной нервной системе, в этом заключается его важнейшее целительное действие на нервную систему. Препараты брома (соли натрия, калия, аммония) в малых дозах концентрируют и усиливают процессы торможения в коре головного мозга. При повышенной возбудимости центральной нервной системы они могут восстанавливать равновесие меж-

ду процессами возбуждения и торможения. В больших дозах бромиды угнетают процессы возбуждения в центральной нервной системе, включая спинной мозг, но почти не оказывают влияния на центр продолговатого мозга.

Бром участвует в биосинтезе половых гормонов (тестостерона) и регулирует функцию половых желез. Многие соединения брома (соли натрия, калия, аммония и др.) являются фармакопейными препаратами и показаны при расстройствах высшей нервной деятельности, в том числе эпилепсии, неврастении, истерии, нервной бессоннице, белой горячке, умственном переутомлении, а также при гипертонии, язвенной болезни и т. д. Радиоактивный нуклид брома ^{82}Br находит применение в экспериментальных и клинических исследованиях.

Иод относится к группе жизненно необходимых микроэлементов и постоянно содержится в организме человека в количестве $1 \cdot 10^{-4} \%$, или 20—25 мг. Из них 15 мг содержится в щитовидной железе, остальные — в мышцах, коже, костях, печени, почках, головном мозгу, крови и т. д. Постоянная концентрация иода в крови человека ($1 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-5} \%$) является «иодным зеркалом» крови. Иод поступает в организм с пищей и водой. Суточная потребность организма в иоде составляет 0,2 мг. Основная биологическая роль иода состоит в том, что он участвует в синтезе гормона щитовидной железы — тироксина, является его незаменимым структурным компонентом.

При недостатке иода в организме нарушается деятельность щитовидной железы, развивается заболевание — эндемический зоб. Кроме того, дефицит иода является одной из причин нарушения роста и формирования костной ткани в растущем организме. Иод участвует в водно-солевом обмене, влияя на концентрацию в организме ионов натрия и калия. Иод и его соединения в определенных концентрациях оказывают положительное влияние на фагоцитарную активность лейкоцитов, снижают кожную проницаемость, т. е. иод положительно влияет на иммуногенез. Иод через иодсодержащие гормоны активизирует окислительно-восстановительные процессы в организме, положительно влияет на общее физическое и психическое развитие.

Иод и его соединения повышают активность некоторых половых гормонов. Бром и иод выделяются из ор-

ганизма главным образом с мочой, поэтому количественное определение их в моче и крови имеет диагностическое и клиническое значение. Иод и его соединения в настоящее время широко применяются в медицинской практике.

Спиртовой раствор иода (5- и 10 %-й), или иодная настойка, является фармакопейным препаратом, оказывает местное антисептическое, раздражающее, отвлекающее и противовоспалительное действие. Иод используется в хирургии для обработки рук хирурга, ран, операционного поля, при фурункулезе; внутрь — при гипо- и гипертиреозе, эндемическом зобе, атеросклерозе, бронхите, бронхиальной астме, ревматизме, а также при отравлениях ртутью, свинцом и т. д.

Микроиод (иода — 0,0005 г, иодида калия — 0,005 г, корня валерианы — 0,05 г) является успокаивающим средством. Соединения иода применяются также для электрофореза при лечении гипертонической болезни. Иод задерживает прохождение рентгеновских лучей, поэтому его препараты в качестве рентгеноконтрастных средств (кардиотраст, серозин, билигност и др.) широко применяются для рентгенологических исследований почек, мочевыводящих путей, кровеносных сосудов и сердца, желчного пузыря и печени и т. д.

Радиоактивный нуклид иода ^{131}I в виде иодида натрия в диагностических целях служит для исследования состояния щитовидной железы и для лечения при тиреотоксикозе. Кроме того, радиоактивный иод используется при лечении рака щитовидной железы. В последнее время радиоактивный иод ^{126}I применяется для ранней диагностики беременности. Метод очень прост, затраты времени минимальны — всего 1 ч; беременность диагностируется на шестой день после ее наступления.

Астат. В организме человека накапливается избирательно: в щитовидной железе, селезенке, легких, надпочечниках. Биологическая роль астата не выяснена. Астат, введенный в организм, ведет себя аналогично иоду. Радиоактивный нуклид астата ^{211}At может представлять интерес для лучевой терапии при заболеваниях щитовидной железы.

§ 20. ЭЛЕМЕНТЫ VIII А ГРУППЫ

Общая характеристика

В VIII А группу элементов периодической системы Д. И. Менделеева входят гелий He, неон Ne, аргон Ar, криптон Kr, ксенон Xe и радон Rn. Атомы этих элементов характеризуются наличием устойчивой электронной конфигурации внешнего энергетического уровня (у He — $1s^2$, у остальных элементов ns^2p^6). Гелий относится к семейству s-элементов, остальные элементы VIII А группы — к семейству p-элементов. В обычных условиях эти элементы являются крайне инертными. Основные физические константы элементов VIII А группы приведены в табл. 26.

Таблица 26. Физические константы элементов VIII А группы

Показатель	${}^4_2\text{He}$ 4,0026	${}^{20}_{10}\text{Ne}$ 20,183	${}^{39}_{18}\text{Ar}$ 39,948	${}^{83}_{36}\text{Kr}$ 83,80	${}^{131}_{54}\text{Xe}$ 131,30	${}^{222}_{86}\text{Rn}$ 222
Валентные электроны	$1s^2$	$2s^22p^6$	$3s^23p^6$	$4s^24p^6$	$5s^25p^6$	$6s^26p^2$
Радиус атома, нм	0,122	0,160	0,192	0,198	0,218	0,220
Потенциал ионизации, В	24,58	21,56	15,76	13,996	12,13	10,75
$T_{\text{пл}}$, °С	2272,6	-248,6	-189,3	-157,1	-111,8	-71,0
$T_{\text{кип}}$, °С	-268,93	-245,9	-185,9	-153,2	-108,2	-62,0

Элементы VIII А группы обладают низкой химической активностью, что послужило основанием назвать их инертными, или благородными, газами.

Таблица 27. Содержание элементов VIII А группы в земной атмосфере и воздухе

Содержание элементов	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
В земной атмосфере, % по объему	$5 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$9,3 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-20}$
В 1 л воздуха, мл	0,0046	0,0161	9,325	0,000108	0,00008	$7 \cdot 10^{-7}$

Молекулы благородных газов одноатомны. Это газы без цвета и запаха, частично растворимые в воде. При пропускании электрического тока в вакууме они ионизируются и начинают светиться. Содержание благородных газов в земной атмосфере и воздухе представлено в табл. 27.

Свойства элементов VIII А группы и их соединений

Благородные газы (Ne, Ar, Xe, Kr) получают фракционной перегонкой жидкого воздуха. Гелий получают из природных газов криогенным методом. При этом гелий как самое низкокипящее вещество остается в виде газа, а все другие вещества замораживаются. Радон образуется при радиоактивном распаде радия. В атоме гелия завершён валентный электронный слой $1s^2$. По сравнению с другими элементами он обладает наибольшим потенциалом ионизации, а поляризуемость его атома наименьшая, вследствие чего у него самые низкие температуры кипения и плавления. Газообразный гелий используется для создания инертной атмосферы при сварке металлов, при консервации пищевых продуктов; жидкий гелий в технике и лабораторной практике применяется для получения низких температур (хладоагент), в биологии и медицине для замораживания живых тканей. Поскольку растворимость гелия мало зависит от давления, его применяют вместо азота для приготовления «гелиевого воздуха». Работа в атмосфере «гелиевого воздуха» дает возможность водолазам опускаться на большие глубины и удлинять срок пребывания их под водой.

Неон, как и гелий, в обычных условиях химически инертен, но при возбуждении образует молекулярные ионы типа Ne_2^+ . Неон применяется в электровакуумной технике. Наполненные неоном газоразрядные трубки с красным свечением используются в световых рекламах, на маяках и в различных приборах.

Аргон вследствие большой устойчивости электронной структуры химически инертен. Он образует неустойчивые молекулярные соединения с водой (клатраты), например $\text{Ar} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Аргон применяется в металлургии для создания инертной атмосферы, в светотехнике, электротехнике, ядерной энергетике и т. д.

До 1962 г. считалось, что атомы благородных газов не могут образовывать прочных соединений с атомами других элементов, т. е. они проявляют нулевую степень окисления. Однако достижения химии последних лет опровергли это мнение.

В настоящее время известно более 150 соединений радона, ксенона и криптона. Менее всего изучены соединения *радона*, так как он является радиоактивным и его собственное излучение разрушает химические связи, т. е. происходит радиолиз.

Больше всего получено соединений *ксенона*. Для ксенона обнаружены степени окисления +2, +4, +6, +8; этим степеням окисления отвечают соединения ксенона всех основных классов химических соединений: галогениды (XeCl_x , XeF_x), оксиды (XeO_3 , XeO_4), фтороксиды (XeOF_4 , XeO_2F_4), фторкомплексы ($\text{XeF}^+\text{MeF}_6^-$, $\text{XeOF}_5^+\text{MeF}_6^-$; где *Me* — металл), соли оксикислот (XeFSO_3F , $\text{XeF}_5\text{SO}_3\text{F}$), кислоты (H_2XeO_4 , H_4XeO_6) и их соли ($\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Все эти соединения, а также соединения радона и криптона получены из фторидов. Фториды ксенона образуются при сгорании ксенона во фторе. Горение сопровождается выделением большого количества теплоты.

При обычных условиях соединения *криптона*, ксенона и радона — в основном твердые мелкокристаллические вещества с плотностью около 5 г/см³, обладают диамагнетическими и диэлектрическими свойствами. Температуры плавления, как правило, превышают 100 °С. Радон — продукт радиоактивного распада радия. Распадаясь, радон порождает цепочку радиоактивных нуклидов полония, висмута, свинца. Радон дает половину всех ионов атмосферы.

Все соединения благородных газов (особенно оксиды ксенона) имеют высокие окислительные потенциалы. Оксид ксенона (VI) — неустойчивое взрывоопасное вещество. Однако при растворении XeO_3 в воде его взрывчатость теряется, но сохраняются (что очень важно) свойства сильного окислителя. Окислительные свойства соединений благородных газов в настоящее время используются в анализе минералов, в синтезе уникальных медицинских препаратов. В перспективе получение и применение соединений криптона, ксенона и радона будут расти. Получение соединений аргона расширит

возможности неорганической химии, поскольку они должны обладать еще более высокими окислительными потенциалами.

Биологическая роль элементов VIII А группы и их применение в медицине

Элементы VIII А группы в живых организмах в связи с отсутствием жестких условий химически инертны, поэтому и в биологическом отношении они малотоксичны и могут применяться в значительных дозах, например, гелием можно заменить азот и т. д.

Аргон и **ксенон** обнаружены в тканях нервной системы, но их биологическая роль, как и других благородных газов, не изучена. **Гелий**, ксенона и **радон** находят применение в медицинской практике. Плотность «гелиевого воздуха» в три раза меньше обычного, поэтому его применяют при лечении астмы. Ксенона используется при рентгеноскопических обследованиях головного мозга, поскольку он поглощает рентгеновское излучение, помогая найти места поражения, и при этом совершенно безвреден. «Ксеноновый воздух» (80 % ксенона и 20 % кислорода) при вдыхании оказывает сильное наркотическое действие, благодаря чему он может найти медицинское применение. Радон применяется при лечении злокачественных опухолей («радоновые ванны» или «радоновые пушки»). Радон входит в состав природных минеральных вод, которые также применяются в медицине.

Все благородные газы плохо растворяются в биологических жидкостях. Это свойство используется при создании искусственного безазотного воздуха (например, *неоногелиевая смесь*), которым дышат люди, работающие при повышенных давлениях (океанавты, водолазы и т. д.). Неоногелиевая смесь используется также в медицине: она облегчает состояние больных, страдающих нарушением дыхания. Кроме того, такая смесь меньше охлаждает организм, поскольку теплопроводность ее ниже, чем воздуха, содержащего азот.

Глава V

ВЗАИМОСВЯЗЬ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ С БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ И СИСТЕМАМИ ОРГАНИЗМА ЧЕЛОВЕКА

§ 21. ВЗАИМОСВЯЗЬ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ С ВИТАМИНАМИ

Обмен витаминов в организме человека очень тесно связан с минеральным и микроэлементным обменом. Многие химические элементы активно участвуют в синтезе витаминов, способствуют их усвоению и использованию организмом. С другой стороны, содержание в продуктах питания таких химических элементов, как кобальт, марганец, молибден, медь, цинк и другие, всегда выше, если в этих продуктах содержится больше витаминов. Таким образом, существует прямая зависимость между обменом витаминов и химических элементов. Например, *марганец* физиологически связан с витаминами В₁, В₂, В₁₂, С, Е и через эти связи оказывает свое действие на различные биологические функции организма. Так, марганец положительно влияет на синтез витамина С *in vitro*, а также на биосинтез витамина С печенью. Установлено, что депонирование витамина С в организме находится в прямой зависимости от содержания марганца в пищевом рационе. Марганец является незаменимым компонентом витамина В₂.

Особенно интересна взаимосвязь между *кобальтом* и витамином В₁₂. Кобальт является незаменимым структурным компонентом витамина В₁₂ и участвует в его синтезе (специфическая связь между обменом кобальта и витамином В₁₂). Кроме того, кобальт оказывает положительное влияние на обмен витамина С и на синтез никотиновой кислоты, витаминов В₁, В₂, А, Е и РР.

Медь оказывает положительное влияние на обмен витаминов В₁, А, Р и никотиновой кислоты. Поскольку медь является металлокомпонентом фермента аскорбиноксидазы, которая катализирует окисление аскорбиновой кислоты, то содержание витамина С зависит от концентрации меди в организме. Это специфическая связь между обменом витамина С и медью. С витамином С (аскорбиновая кислота) образуют соединения (аскорбинаты) следующие химические элементы (всего их 30):

H, Na, K, Cu, Ag, Mg, Ca, Zn, Cd, B, Al, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, Pb, V, As, Nb, Ta, Bi, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni.

Цинк также участвует в обмене витаминов, например, подкормка животных сульфатом цинка способствует депонированию витамина В₁ в организме (цинк и витамин В₁ являются синергистами). Однако установлено, что цинк подавляет синтез витамина А.

Установлена взаимосвязь с витаминами химических элементов кальция, бора, серы, селена, фосфора, фтора, иода, молибдена и т. д. Например, *сера* входит в состав витамина В₁, а *селен* оказывает влияние на активность витамина Е; *фтор* усиливает активность витамина D, а иод оказывает угнетающее действие на витамин А; установлена взаимосвязь *фосфора* с витамином D, который необходим для всасывания и обмена фосфора; кроме того, витамин D является главным регулятором усвоения кальция. Имеются сведения о взаимосвязи *молибдена* с витаминами С и В₁₂, например, при С-авитаминозе у животных содержание молибдена в почках снижается в пять раз.

Взаимосвязь химических элементов с витаминами доказывается также следующими исследованиями. При обогащении рационов питания юношей в течение двух недель в летний период комплексом витаминов наблюдался усиленный обмен микроэлементов в организме, т. е. проявлялась тенденция к накоплению микроэлементов в обеих фракциях крови при одновременном увеличении выделения из организма железа, меди и марганца. Прием комплекса витаминов в сочетании с микроэлементами сопровождался выраженным увеличением концентрации гемоглобина, числа эритроцитов и возрастанием уровня микроэлементов, главным образом железа.

Дальнейшие исследования в области изучения наличия более тесной связи между обменом витаминов и химических элементов откроют большие перспективы в получении комплексных соединений (витаминосодержащие средства с микроэлементами) типа антианемина (водный экстракт печени крупного рогатого скота, содержащий витамин В₁₂ и сульфат кобальта).

Витаминосодержащие средства с микроэлементами находят широкое применение в медицине как с лечебной, так и с профилактической целью.

§ 22. ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ХИМИЧЕСКИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ И ГОРМОНАМИ

Химические элементы принимают активное участие в биосинтезе гормонов и влияют на их активность. Иод, кобальт, марганец, медь, цинк, железо и некоторые другие химические элементы оказывают строго специфическое влияние на структуру и функцию желез внутренней секреции, а также проявляют антагонистическое действие по отношению к определенным гормонам.

Основным этиологическим фактором эндемического зоба считают недостаточность иода. Наряду с этим признается, что и некоторые другие факторы могут оказывать влияние и усугублять деятельность щитовидной железы. Например, в возникновении и течении эндемического зоба определенное место занимают такие химические элементы, как кобальт, марганец, железо, медь, хром. Повышенное содержание *кобальта* в пищевом рационе при достаточном содержании иода может способствовать нарушению деятельности щитовидной железы. Пониженное содержание *марганца* в пищевом рационе приводит к таким же нарушениям функции щитовидной железы, как и иодная недостаточность. Дополнительное введение в рацион микродоз *марганца* при достаточном содержании в нем иода нормализует функцию щитовидной железы. В то же время антизобогенный эффект *меди* проявляется значительно слабее, чем у марганца.

С другой стороны, щитовидная железа участвует в регуляции обмена химических элементов в организме. Так, при нарушении ее функции содержание в крови кобальта, никеля, меди, марганца, цинка претерпевает определенные изменения. Возможно, что это является защитной функцией организма, например, развивающаяся гиперкупремия, очевидно, защищает организм от токсического действия тироксина.

Определенная взаимосвязь наблюдается между обменом цинка, кобальта и функцией поджелудочной железы. *Цинк* является структурной единицей гормона инсулина. Сама поджелудочная железа активно участвует в регуляции обмена некоторых химических элементов, например, при выключении инсулярного аппарата поджелудочной железы содержание в крови цинка и меди снижается. Выключение внешнесекреторной части поджелудочной железы приводит к противоположному

эффекту. Кроме того, цинк активирует гонадотропные гормоны гипофиза. Имеются сведения о влиянии секреторной деятельности надпочечников на обмен железа, кобальта, меди, цинка.

§ 23. ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ХИМИЧЕСКИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ И ФЕРМЕНТНЫМИ СИСТЕМАМИ

В настоящее время вопрос о взаимосвязи химических элементов и ферментных систем, а также об участии химических элементов в построении ферментных систем изучен уже на таком уровне, что предложена классификация ферментов, в основу которой положена принадлежность ферментных систем к химическим. По этой классификации все ферменты делят на три группы:

1. Настоящие металлоферменты, содержащие в своей молекуле металл, строго специфический для данного фермента. При отрыве металла от белковой части фермент теряет свою активность.

2. Металлоферменты, содержащие металл, слабо специфичный для них. Металл может быть легко отделен от белковой части этого фермента и заменен каким-либо другим, фермент при этом не теряет своей активности.

3. Ферменты, не содержащие в своей молекуле металл и не активируемые им.

По-видимому, выделение третьей группы ферментов не оправдано, так как почти на все ферменты металлы могут оказывать влияние, если не прямо, то через различные физико-химические и биохимические цепи и процессы.

Взаимосвязь между химическими элементами и ферментными системами имеет огромное биологическое значение. В настоящее время известно более 500 ферментов, в состав которых входит тот или иной химический элемент.

В активировании или инактивировании ферментных систем участвуют цинк, магний, железо, медь, марганец, молибден, кобальт, кальций, калий, никель, алюминий, бор и другие химические элементы.

Установлено, что при понижении содержания в пищевом рационе того или иного химического элемента организм теряет способность синтезировать определенные ферменты. Например, выявлена тесная связь меди с оксидазами, которые катализируют окисление аскорбино-

вой кислоты. Медь является также обязательным компонентом цитохромоксидазы. Ионы меди выступают и в роли ингибитора таких ферментов, как липаза, амилаза слюны, аденозинтрифосфатаза мышц и т. д.

На окислительные ферменты оказывает влияние *кобальт*. Например, ионы кобальта повышают активность каталазы крови, фосфоглюкомутазы и угнетают активность холинэстеразы и фосфатазы. *Марганец* входит в состав 1-лейцинаминоэктопептидазы и активирует некоторые дипептидазы и щелочную фосфатазу.

Незаменимым металлокомпонентом и активатором угольной ангидразы, карбоксипептидазы, дегидразы молочной, яблочной и других кислот является *цинк*. В то же время по отношению к фосфомоноэстеразе, 5-нуклеотидазе цинк выступает как ингибитор. Избыток цинка в организме вызывает угнетение активности железосодержащих ферментов, тогда как медь снимает это действие.

Молибден является активатором гидрогеназы и ингибитором глутатионредуктазы. Все ферменты, содержащие молибден, являются, как правило, окислительно-восстановительными (ксантиноксидаза, альдегидоксидаза, нитратредуктаза, нитрогеназа и др.). Молибдену «обязаны» все высшие организмы, поскольку в настоящее время точно установлено, что микроорганизмы и некоторые растения усваивают неорганический азот (атмосферный азот и нитраты — соли азотной кислоты) благодаря ферменту нитрогеназе, который содержит в своем составе молибден.

Кремний и его соединения тормозят активность холинэстеразы, уреазы, эстеразы и других ферментов.

О связи витаминов и ферментов с химическими элементами свидетельствует и такой пример. Фермент супероксид-дисмутаза является одним из 20 систем в организме, которые обладают антиоксидантной активностью, направленной против побочных реакций, возникающих при использовании кислорода, — свободнорадикальных реакций. Под влиянием этого фермента происходит перегруппировка двух молекул супероксида с образованием кислорода и пероксида водорода (H_2O_2). Пероксид водорода с помощью фермента каталазы превращается в молекулы воды. Цинк и селен, как и витамины А, С, Е, являются прежде всего антиоксидантами — они противодействуют повреждающему влиянию свободных радикалов.

В целом весь этот процесс (взаимодействие ферментов, витаминов и химических элементов) называют погашением свободных радикалов.

§ 24. ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ХИМИЧЕСКИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ В ОБМЕНЕ ВЕЩЕСТВ

Очень важным и в то же время сложным и многогранным является взаимодействие между химическими элементами в организме человека. Ни один биохимический или физиологический процесс не связан с каким-либо одним отдельно взятым элементом. Это подтверждается клинической практикой; так, применение при лечении различных анемий не одного, а целого комплекса химических элементов дает лучший терапевтический эффект.

Взаимосвязь между химическими элементами в обмене веществ доказывается также многими экспериментальными данными. Например, при большом количестве марганца в пище концентрация меди повышается в плазме и снижается в почках. Повышение содержания молибдена в пище ведет к увеличению количества меди в печени. Дополнительное введение в организм брома вызывает повышение содержания меди в тканях мозга и способствует переходу ионной меди в связанную с белками форму.

Установлена взаимосвязь фосфора с кальцием: увеличение содержания кальция в крови сопровождается уменьшением количества неорганического фосфора. Повышение в диете количества молибдена снижает содержание меди, тогда как вольфрам повышает количество этого элемента в печени.

Следует отметить, что во взаимодействии химических элементов в обмене веществ проявляются физиологический синергизм и физиологический антагонизм. *Синергизм* наблюдается, когда наличие одного элемента усиливает активность другого. Например, железо и ванадий в процессе кроветворения являются синергистами. Такой же эффект наблюдается между ионами меди и цинка, кобальта и железа и т. д.

Антагонизм наблюдается в том случае, если действие одного элемента направлено против действия другого. Он может быть вызван поступлением в организм избыточного количества какого-либо химического элемента,

заменой биогенного элемента тяжелым металлом и т. д. Это может привести к потере активности химического элемента, разрушению биологически важных структур, болезни и даже гибели организма. Например, замена биогенного элемента тяжелым металлом техногенного происхождения может привести к возникновению профессионального заболевания. Функциональный антагонизм существует между молибденом и иодом, молибденом и цинком, кобальтом и магнием, марганцем и железом, молибденом и серой, бериллием и магнием, литием и натрием и т. д. Антагонизм между химическими элементами часто используют при отравлениях, например, железо устраняет полностью или частично токсичность меди, марганца, алюминия, никеля.

Дальнейшее расширение исследований, направленных на изучение обмена и взаимосвязи химических элементов между биологически активными веществами и системами организма в норме и при различных заболеваниях, а также выявление значения этих сдвигов обмена на течение болезней будет способствовать использованию химических элементов в лечебной практике.

Глава VI

СОВРЕМЕННЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МЕДИЦИНЕ

§ 25. КРАТКИЙ ИСТОРИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

Использование солей тяжелых металлов в практической медицине исторически делится на два периода. Первый период берет начало от исследований Т. Г. Парацельса и продолжается до исследований В. И. Вернадского, второй — от исследований В. И. Вернадского и по настоящее время.

В первом периоде исследование тяжелых металлов в качестве лечебных факторов в большинстве случаев базировалось на грубом эмпиризме, и, что особенно характерно для этого периода, тяжелые металлы в виде различных солей использовались чаще всего как лечебные средства для наружного применения в высоких концентрациях. Попытки использования в медицине тяжелых металлов в виде их солей делались еще Т. Г. Парацель-

сом (1493—1541 гг.), впервые успешно применившим фракции солей ртути при лечении сифилиса. Идеи Парацельса положили начало применению в медицине различных неорганических соединений.

После исследований В. И. Вернадского, благодаря которым было создано учение о биологической роли тяжелых металлов, содержащихся в тканях организма в «бесконечно малых» концентрациях, начинается второй период — период разработки теоретического обоснования применения микроэлементов как симптоматических и патогенетических лечебных факторов для нормализации обменных процессов при различных патологических состояниях организма в концентрациях, близких к нормам их суточного потребления.

Научно обоснованное применение микроэлементов как лечебных факторов в медицинской практике началось примерно 30—40 лет назад. Это стало возможным в связи с выяснением их биологической роли и обмена в организме человека при различных патологических состояниях, а также благодаря теоретическому обоснованию и клиническим испытаниям действия микроэлементов.

Важную роль в теоретическом обосновании дозирования микроэлементов в лечебной практике сыграли исследования А. И. Венчикова, который сформулировал концепцию зон действия микроэлементов на организм. Согласно этой концепции, микроэлементы в зависимости от их концентрации оказывают качественно различное влияние на физиологические процессы. При поступлении в организм в количествах, близких к тем, в каких они содержатся в его тканях при нормальных условиях, микроэлементы стимулируют определенные физиологические процессы. Этот физиологический эффект микроэлементов определяется как «зона их биотического действия». Биотическое действие микроэлементов, по А. И. Венчикову, проявляется в «стимулировании интенсивности биоэнергетических процессов и защитных реакций организма»¹.

При введении в организм микроэлементов в более высоких концентрациях эффективность их действия снижается, что А. И. Венчиков связывает с возбуждением деятельности защитных барьеров организма, предохраняющих его от избыточного поступления микроэlemen-

¹ Венчиков А. И. Принцип лечебного применения микроэлементов в качестве биотиков. — Ашхабад: Ылым, 1982. — С. 50.

тов. Таким образом, превышение оптимальных доз микроэлементов приводит к качественно новой реакции организма, названной «зоной бездействия микроэлементов».

И, наконец, при дальнейшем увеличении дозировок, когда микроэлементы преодолевают сопротивление защитных механизмов и включаются в химизм организма в повышенных концентрациях, проявляется «токсикофармакологическое действие микроэлементов». Уточнение биотической, лечебной и токсической доз различных микроэлементов и их соединений имеет большое значение для широкого применения их в медицинской практике.

§ 26. СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МЕДИЦИНЕ

К биогенным элементам (*биотикам*), как было рассмотрено, относятся такие химические элементы, которые, входя в состав биохимических структур и систем организма, участвуют в физиологических процессах и способны их нормализовать. Такими свойствами обладают *макроэлементы* (С, Н, О, N, P, S, К, Na, Ca, Mg, Cl) и *микроэлементы* (Cu, Mn, Zn, Co, I, Fe, V, Mo, Se). К биотикам можно отнести и некоторые другие микроэлементы (Cr, F, Ni, Si и т. д.). Не исключено, что дальнейшие исследования позволят установить биотичность и других химических элементов с последующим использованием их в медицинской практике.

Способность биогенных элементов повышать интенсивность обменных процессов и защитные реакции организма открывает большие перспективы широкого использования этих элементов и их соединений в качестве естественных средств для профилактики и лечения различных заболеваний человека. По А. И. Венчикову, «применять микроэлементы в лечебных целях как стимуляторы защитных реакций организма необходимо в качестве биотических факторов (биотиков), четко отграничив такого рода их действие на организм от известного использования солей металлов как фармакотоксикологических агентов»¹. Основопологающим принципом применения микроэлементов в медицине является установление активных количеств микроэлементов, т. е. их биотических доз. Для меди, иода, цинка, кадмия и некоторых других микроэлементов установлены биотические дозы в преде-

¹ Венчиков А. И. Биотики.— Ашхабад: Ылым, 1978.— С. 160.

лах 0,5—100 мкг/кг массы тела (из расчета на чистый металл).

Применение микроэлементов преследует различные цели, но наиболее действенным является тот препарат, который нормализует нарушенные биохимические процессы: либо препарат мобилизует защитные силы организма (повышает сопротивляемость), либо непосредственно включается в обмен веществ, являясь биокатализатором, либо входит в состав биохимических структур пораженной системы. Преимущества лечения микроэлементами состоят в том, что они являются для организма не чужеродными агентами, а веществами, свойственными живому организму. Поэтому их применение *per os* совершенно безвредно, тогда как почти каждое применяемое с лечебной целью фармакологическое средство, в том числе и антибиотики, в той или иной степени обладает токсическими свойствами.

В настоящее время в СССР и за рубежом создано большое количество лекарственных препаратов, которые содержат как отдельные микроэлементы, так и целые комплексы, зачастую с большим набором ингредиентов. Разработаны также специальные лечебные диеты, обогащенные витаминами и микроэлементами. Препараты, содержащие микроэлементы, успешно применяются для профилактики и лечения эндемических заболеваний (эндемический зоб, эндемическая подагра и др.), заболеваний крови и сосудов, при нарушениях, связанных с беременностью и родами, в психоневрологической практике, урологии, офтальмологии, стоматологии, при нарушениях функций желез внутренней секреции, заболеваний пищевого канала и т. д.

В медицинской практике нашли широкое применение препараты, содержащие следующие макро- и микроэлементы: С, Н, О, N, P, S, К, Na, Ca, Mg, Cl, Cu, Fe, Co, Mn, Zn, I, Se, V, Mo, F, Br, Cr, B, Si, Ag, Ni, Ti, Li, Sn, Be, Hg, U. Классическим примером применения микроэлементов в медицине является использование иода для профилактики и лечения эндемического зоба. С этой целью применяются как неорганические иодиды (KI, NaI), так и органические соединения иода (иодбегенат, иодинол), а также препараты «ИМ» (раствор солей иода и меди), «ИК» (раствор солей иода и кобальта). Высшие дозы иода для взрослых: разовая — 0,02 г, суточная — 0,06 г. Если применять препараты иода в сочетании с

препаратами меди, то эффективность лечения детей, больных эндемическим зобом, повышается в два раза по сравнению с приемом одного только йода (суточная доза — KI — 0,130 мг, CuSO₄ — 2 мг).

Прочно вошли в медицинскую практику препараты железа, меди, кобальта, марганца, цинка, серы, лития и других микроэлементов. Их назначают при лечении многих заболеваний, например анемий, в том числе связанных с беременностью и родами, дисфункциональных и послеродовых маточных кровотечений, заболеваний почек (почечная патология), атеросклероза, гипертонической болезни, туберкулеза, при лечении некоторых заболеваний периферической нервной системы, психических заболеваний (эпилепсия, шизофрения), а также для нормализации углеводного обмена при сахарном диабете, для стимуляции родовой деятельности и т. д.

При анемиях различной этиологии назначаются растворы солей Co, Cu, Mn по 5 мг каждого микроэлемента в день в пересчете на металл (в 1 мл раствора содержится по 1 мг каждого металла); такой раствор назначается больным в два приема по 2,5 мл на 40—50 мл молока. Кроме того, больным одновременно назначаются препараты железа. В медицинской практике применяются следующие препараты железа: железо восстановленное, феррогематоген (11—12 % Fe восстановленного и сухая кровь крупного рогатого скота), глицерофосфат железа (содержит 18 % Fe₂O₃ и 15 % фосфора), лактат железа, гемостимулин (гематогена сухого 25 %, лактата железа 50 %, сульфата меди (II) 1 % и глюкозы 24 %), сульфат железа (II), таблетки БЛО [содержат по 0,28 г сульфата железа (II)], феррамид [комплексное соединение хлорида железа (III) с амидом никотиновой кислоты], ферковен (препарат для внутривенного введения, содержащий в 1 мл раствора 0,02 г Fe и 0,00009 г Co) и др. Из соединений кобальта, применяемых при анемиях, следует отметить коамид (комплексное соединение кобальта с амидом никотиновой кислоты), цианкобаламин (витамин B₁₂), кобальт-30 (0,1%-й раствор назначается подкожно по 1—2 мл в день).

В комплексном лечении поздних токсикозов беременности применяется препарат кобальт-8 [комплексное соединение кобальта с тиаминном (витамином B₁)] в виде 2 %-го водного раствора по 1—2 мл подкожно в течение 7—10 дней и параллельно по 1 мл водного 0,1 %-го

раствора меди-1 [комплексное соединение меди с никотиновой кислотой (витамином PP)]. При дисфункциональных маточных кровотечениях применяются CuSO₄·5H₂O, CoSO₄·7H₂O и MnSO₄·7H₂O из расчета 6 мг в сутки каждого элемента в пересчете на металл. Для стимуляции родовой деятельности, а также при послеродовых маточных кровотечениях применяется внутримышечно CoCl₂ в виде 2 %-го раствора (однократно в количестве 2 мл).

С лечебной целью при атеросклерозе назначаются препараты цинка (соль цинка и валериановой кислоты), суточная доза 0,1 г (по 0,05 г два раза в день), а также марганца (MnSO₄, MnCl₂) в дозе 0,1 мг/кг массы тела. Препараты меди (CuSO₄·5H₂O и др.) применяются для нормализации углеводного обмена при сахарном диабете. Систематическое применение микродоз меди при диабете легкой и средней тяжести дает положительный терапевтический эффект и без применения инсулина. При тяжелой форме диабета комбинированное применение меди и инсулина дает возможность уменьшить дозу инсулина в 3—4 раза, что особенно важно при сочетании диабета с атеросклерозом, поскольку инсулин повышает тонус коронарных сосудов.

В психоневрологической практике применяются так называемые тиоловые препараты (содержащие HS-группу), а также другие соединения, среди которых следует отметить британский антилюизит, или БАЛ, унитиол, дикантол и др. Для лечения эпилепсии применяются медные соли некоторых аминокислот, например медная соль лейцина в дозе 0,01 г. При лечении больных шизофренией используются соли Cu, Mn и других микроэлементов, например, внутривенно вводят 0,5 %-й раствор KMnO₄ в дозе 1 мл. При некоторых психозах как с профилактической, так и с лечебной целью применяются соли лития. Препараты марганца (MnCl₂) назначаются при комплексном лечении некоторых заболеваний периферической нервной системы.

В настоящее время имеется много данных о противоопухолевом действии различных микроэлементов. Например, получены экспериментальные данные о задерживающем влиянии магния на рост злокачественных опухолей. Установлено, что в злокачественных опухолях увеличено содержание калия. Там, где в почве содержатся большие количества цинка, железа, марганца,

бора, люди чаще болеют раком. В развитии злокачественных опухолей определенную роль играет цинк. Опухоль, разрастаясь, жадно поглощает цинк, и содержание его в опухоли увеличивается, а в сыворотке крови уменьшается. Злокачественные опухоли матки, грудной железы, желудка и яичников содержат в четыре раза больше меди, чем здоровые ткани. Имеются сведения о противоопухолевом действии соединений фтора, хрома (фосфат хрома), кобальта, селена, титана, серебра, лития и др. Установлено, что радиологический метод лечения злокачественных опухолей с переливанием крови и применением средств, обладающих противолучевым действием, дает лучший эффект в сочетании этих средств с микроэлементами и особенно соединениями кобальта. Например, коамид, быстро восстанавливая количество эритроцитов, лейкоцитов, в большинстве случаев способствует продолжению лучевой терапии без вынужденных перерывов.

Большого внимания заслуживает применение микроэлементов с целью усиления иммунобиологических свойств организма, поскольку микроэлементы в биотических дозах способны повышать защитные свойства организма. Такое действие оказывают препараты цинка, меди, кобальта, железа, марганца и др. Уран, введенный в организм в концентрациях, проявляющих весьма слабо выраженную радиоактивность, оказывает общее стимулирующее влияние на организм.

В последнее время в качестве лечебно-профилактических средств широко применяются в гериатрии комплексные соединения с органическими лигандами. К ним относятся квадевит, амневит, декамевит, оркомин и др. В их состав входят витамины, аминокислоты и микроэлементы.

Значительное количество препаратов, содержащих различные микроэлементы, выпускается зарубежными фирмами. Они представляют собой олигозоли глюконатов соответствующих микроэлементов, которые обладают каталитическими (иногда специфическими) свойствами. Такие препараты содержат следующие макро- и микроэлементы в различной комбинации: Co, Cu, I, Mn, P, S, Zn, K, Ni, Mg, Al, Fe, Li, F, Bi, Cd, Se, Sr. Кроме того, зарубежными фирмами выпускаются комплексные препараты, как правило, очень сложного состава, содержащие витамины, макро- и микроэлементы. Например, пре-

парат «Необон» (выпускается в капсулах) имеет следующий состав, мг:

Метилтестостерон	1
Этинил эстрадиол	0,006
Железо (сульфат железа)	3,40
Цианкобаламин (витамин B ₁₂)	1
Аскорбиновая кислота (витамин С)	50
Ретинол (витамин А)	2000 (ед.)
Эргокальциферол (витамин D)	200 (ед.)
Мононитрат тиамин (витамин B ₁)	0,5
Рибофлавин (витамин B ₂)	0,5
Гидрохлорид пиридоксина (витамин B ₆)	0,5
Анацианамид	50
Пантотенат кальция	5
Ацетат α-токоферола (витамин E)	5 (ед.)
Рутин	5
Кобальт (сульфат кобальта)	0,033
Молибден (молибдат натрия)	0,066
Медь (сульфат меди)	0,33
Марганец (сульфат марганца)	0,33
Иод (иодид калия)	0,05
Калий (сульфат калия)	1,66
Цинк (сульфат цинка)	0,4
Панкреагин	50
L-Лизин	50
Глутаминовая кислота	30

Его назначают пожилым людям для усиления образования половых гормонов, при железодефицитной анемии, витаминной и минеральной недостаточности по одной капсуле 3 раза в день.

Микроэлементы применяются не только для лечения ряда заболеваний, но и для улучшения общего состояния организма, поднятия жизненного тонуса, предохранения организма от развития патологических процессов.

Исключительно большое значение приобрели микроэлементы в профилактической медицине. Для профилактики эндемического зоба иодировать поваренную соль из расчета 10 мг иодида калия на 1 кг NaCl, воду в количестве 0,05 мг иодида натрия на 1 л воды. Иодат калия KIO₃ и другие препараты иода применяются для иодирования хлеба, чая, овощей, злаков и т. д. в тех местностях, где содержание иода в воде недостаточно. Кроме того, с этой же целью назначают по 5—10 капель 5 %-го раствора иода внутрь.

Широкое применение получили микроэлементы в стоматологической практике. Для профилактики и лечения кариеса к воде, поваренной соли в пищу добавляют или отдельные соединения микроэлементов, или их комплек-

сы с витаминами (витамин В₁), с общеукрепляющими средствами (глицерофосфат). Особенно важно проводить профилактику кариеса в детском возрасте, в период беременности, а также в зависимости от проживания в той или иной биогеохимической провинции. Добавление к питьевой воде солей молибдена (0,1 мг/л), марганца, цинка, никеля и селена (по 0,1—0,3 мг/л каждого элемента) дает умеренную защиту против кариеса.

Важное место в профилактике кариеса занимает фтор и его соединения. С этой целью к питьевой воде добавляют из расчета 1 мг/л одно из следующих соединений фтора: фторид натрия, кремнефторид натрия, кремнефторид аммония и др. Для профилактики кариеса применяют также фторсодержащие пасты на бескальциевой основе, растворы солей фтора для полоскания рта (0,2 %-й раствор NaF и 0,05 %-й раствор KF, подкисленные дигидрофосфатами). Для местной обработки зубов с профилактической целью рекомендуется 8 %-й раствор фторида олова, а также зубные пасты, содержащие фториды олова, железа, натрия и циркония (фторид олова относят к эффективным средствам массовой профилактики кариеса). Гель, содержащий фторид олова, по сравнению с его водным раствором (у него более длительный контакт с эмалью зубов) оказывает более эффективное кариеспрофилактическое действие. Сочетание паст с гелями эффективнее, чем каждое средство в отдельности. В последнее время для профилактики кариеса применяют фтористые защитные лаки. Рекомендуются также фторсодержащие силанты под названиями Addent, Adaptic, Bregdant и др.

Концентрация фтора в питьевой воде должна составлять не более 1,5 и не менее 0,5 мг/л. В случае повышенной его концентрации развивается флюороз. С целью профилактики этого заболевания к питьевой воде добавляют активированный оксид алюминия или оксид магния (обесфторивание воды).

Количество средств и методов, предлагаемых для профилактики кариеса, с каждым годом растет, и включение микроэлементов в комплекс противокариозных средств является весьма перспективным.

Микроэлементы и их соединения находят также широкое применение в профилактике сердечно-сосудистых, инфекционных, нервных заболеваний, болезней обмена веществ, органов кроветворения и т. д.

Приведенные примеры, подтверждающие важную роль микроэлементов в профилактике и лечении некоторых заболеваний, указывают на перспективность применения их в медицинской практике. Изучение биологической роли микроэлементов, выяснение более тесной взаимосвязи обмена витаминов и гормонов, ферментов и других биологически активных соединений и микроэлементов будет способствовать рациональной терапии, созданию новых лекарственных препаратов, которые найдут широкое применение в медицине как с профилактической, так и с лечебной целью. В перспективе намечается поиск новых, более активных и менее токсичных комплексных соединений для использования их в медицине. Известно, например, что комплексные соединения некоторых переходных металлов (платина и платиновые металлы) обладают антибактериальной, противовирусной и противоопухолевой активностью и в перспективе могут быть применены в медицинской практике.

Однако применение микроэлементов как лечебных факторов должно базироваться на результатах тщательно выполненных предварительных исследований. Для успешного использования микроэлементов в лечебной практике необходимо накопить сведения о содержании их в пищевых продуктах растительного и животного происхождения, а также о балансе их в организме человека здорового и при различных заболеваниях.

Пищевые продукты растительного происхождения — основной источник поступления в организм многих микроэлементов. Микроэлементами богаты овощи, фрукты, ягоды, бобовые, зерновые культуры, листья чая и т. д. Марганца, например, много в оболочках зерна, в ягодах и фруктах; высокое содержание кобальта обнаружено в зерновых продуктах и овощах. Иода много в мышечной ткани морских рыб, в морских водорослях; фтора — в листьях чая, муке, крупах, фруктах, ягодах; бром содержится в картофеле, хлебе, чечевице (см. Приложение).

Множество микроэлементов содержится также в продуктах животного происхождения. В говядине обнаружены цинк, иод, железо; в говяжьей печени — медь, цинк, железо; в куриных яйцах — цинк, молибден, никель, фтор, иод, железо, мышьяк. Особенно много (более 20) микроэлементов находится в молоке.

При разработке лечебного питания диетологам и особенно педиатрам следует учитывать, что потребности ор-

ганизма в микроэлементах в различные периоды жизни не одинаковы. Например, запас меди, с которым рождается ребенок, достаточен до трех-четырёхмесячного возраста, а затем, даже при достаточном кормлении молоком матери, детский организм испытывает больший или меньший недостаток в ее поступлении. На протяжении первых трех лет жизни организм испытывает повышенную потребность в кобальте, а в период полового созревания нуждается в цинке.

Искусственная регуляция содержания микроэлементов в продуктах питания, а следовательно, и в организме человека в настоящее время затрудняется производством большого ассортимента высокоочищенных пищевых продуктов, лишенных тех или иных микроэлементов. Это приводит к нарушению баланса микроэлементов в организме человека. Поэтому искусственная регуляция содержания микроэлементов в продуктах питания и в организме человека должна базироваться на учете данных биохимических провинций, что имеет значение для изучения краевой патологии, предупреждения и лечения эндемических и других заболеваний человека.

§ 27. МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ

От питания в значительной степени зависит здоровье человека. Питание считается рациональным, если оно соответствует энергетическим затратам организма, а также восполняет его потребности в пищевых (белки, жиры, углеводы, витамины) и минеральных веществах. Химический состав пищевых продуктов играет важную роль в решении вопроса рационального питания населения. Современные методы исследования, например метод атомно-адсорбционной спектрофотометрии, позволили более точно и подробно определить химический состав пищевых продуктов и выяснить роль химических элементов в питании. Эксперименты на животных показали, что удаление химических элементов из пищи приводит к более быстрой гибели животного, чем полное голодание. Это свидетельствует о важной биологической роли химических элементов для живого организма.

Количественное содержание отдельных химических элементов в пищевых продуктах определяется с помощью многочисленных методов, которые можно разделить на

три основные группы: арбитражные методы, методы для текущих исследований и поисковые методы.

Арбитражные методы зафиксированы в государственных стандартах (ГОСТах), стандартах различных стран, рекомендациях международных организаций; эти методы проверены наиболее авторитетными специалистами. *Методы текущих исследований* являются более простыми и несколько уступают по точности арбитражным методам. Они хорошо проверены, многие включены в стандарты и широко используются в аналитической практике. *Поисковые методы* основываются на новых принципах определения или на использовании новых реактивов и по мере проверки их включают в арбитражные методы или методы текущих исследований.

На количественное и качественное (набор элементов) содержание химических элементов в продуктах питания влияют следующие факторы: геохимические условия региона (географические различия), способы обработки земли (усовершенствование сельскохозяйственной технологии), использование новых сортов растений, химических удобрений, появление новых типов продуктов питания (белки из сои и т. д.). Установлено, что пестициды влияют на содержание различных макро- и микроэлементов в растениях, что ведет к изменению пищевой ценности и вкусовых качеств сельскохозяйственной продукции, а также, как правило, затрудняет хранение собранного урожая.

Сведения о количественном и качественном содержании химических элементов в продуктах питания являются основной базой для определения баланса химических элементов в организме человека, они также помогают ориентироваться в составлении пищевых рационов, диетического и детского питания.

Данные о содержании химических элементов в пищевых продуктах по регионам нашей страны еще незначительны, причем они часто бывают противоречивы. Имеющиеся в литературе данные по содержанию химических элементов в пищевых продуктах приведены в Приложении.

Таблица 2. Содержание микроэлементов в зерне и продуктах его переработки

Продукт	Содержание микроэлементов, мкг/100 г съедобной части продукта																		
	Al	B	V	Fe	I	Co	Mn	Cu	Mo	Ni	Sn	Se	Ag	Sr	Ti	F	Cr	Zn	Zr
Пшеница *																			
мягкая ози- мая	1450	180	172	5140	5,2	4,4	3740	410	21,5	33,3	33,4	28,1	—	232	42,5	—	—	2610	—
мягкая яро- вая	1440	213	—	5690	10,8	6,5	3780	530	25,6	52,3	38,3	30,0	—	154	44,9	—	—	29,70	24,5
мягкая (в среднем)	1445	196	170	5415	7,8	5,5	3760	470	23,6	42,8	36,1	29,1	40	193	43,7	70	5,5	2790	24,5
твердая	1570	—	—	5260	11	5,4	3700	530	42,0	21,6	—	—	—	203	52,8	80	5,5	2810	—
Рожь *	1670	310	121	5380	9,3	7,6	2770	460	18,0	30,3	26,5	25,8	—	—	175,3	67	7,2	2040	—
Овес *	1970	274	200	5530	7,5	8,0	5250	600	39,0	80,3	32,6	23,8	—	121	172,0	117	12,8	3610	61,2
Ячмень *	520	290	172	10030	8,9	7,9	2460	470	13,8	26,1	72,2	22,1	—	—	141,7	106	10,6	2710	38,7
Просо *	960	228	—	9600	6,1	17,0	1850	560	19,5	26,9	—	—	—	—	—	79	7,8	2920	—
Рис *	912	224	400	2090	2,3	6,9	3630	560	26,7	51,6	—	—	—	—	—	80	2,8	1800	—
Гречиха *	—	730	170	8270	5,1	3,6	1760	660	38,5	—	—	—	—	304	90,0	33	6,0	2770	26,2
Сорго *	1548	344	—	4410	—	2,0	3170	390	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2490	—
Кукуруза *	440	270	93	3700	5,2	5,3	1090	290	28,4	83,8	28,9	30,0	—	—	27,9	64	8,0	1730	—
Горох	118	670	150	9400	5,1	13,1	1750	750	84,2	246,6	16,2	13,1	—	80	181,0	—	9,0	3180	11,2
Фасоль	640	490	190	5940	12,1	18,7	1340	580	39,4	173,2	—	24,9	—	—	150,0	44	10,0	3210	—
Чина	—	840	—	8340	3,4	18,9	1720	590	67,0	198,0	—	27,2	—	—	234,0	—	—	3110	—
Чечевица	170	610	—	11770	3,5	11,6	1190	660	77,5	161,0	—	19,6	—	—	300,0	25	10,8	2420	—
Нут	—	440	—	2600	3,4	9,5	2140	660	60,2	206,4	—	28,5	—	—	228,0	—	—	2860	—
Соя	700	750	—	9670	8,2	31,2	2800	500	99,0	304,0	—	—	—	67	—	120	16,0	2010	—
Мука пшенич- ная																			
высший сорт	1050	37	—	1200	1,5	1,6	570	100	12,5	2,2	5,2	6,0	—	—	11,0	22	2,2	700	—
I сорт	1220	—	—	2100	—	2,4	1120	180	15,9	9,3	7,7	—	30	—	18,1	—	3,1	1010	—
II сорт	1400	—	—	3900	—	3,0	1470	290	20,4	20,0	12,0	—	—	—	22,0	—	4,5	1850	—
обойная	—	—	—	4730	—	4,0	2460	400	22,0	—	—	—	—	—	—	—	—	2000	—
Мука ржаная																			
сеяная	130	—	—	2920	—	—	800	110	3,5	—	—	—	—	—	—	—	—	1140	—
обдирная	270	—	—	3500	3,9	—	1340	230	6,4	—	—	—	—	—	—	38	—	1230	—
обойная	1400	—	—	4100	—	—	2590	350	10,3	—	—	—	—	—	—	50	4,3	1950	—
Крупа																			
манная	570	—	—	960	—	2,5	440	70	11,3	11,5	3,2	—	—	—	8,9	20	1,0	590	—
гречневая	—	—	—	6650	3,3	3,1	1560	640	34,4	10,1	—	—	—	—	33,0	23	4,0	2050	—
ядрица	—	—	—	4900	—	1,0	1120	360	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1950	—
гречневая	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
продельная	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
рисовая	—	120	—	1020	1,4	1,0	1250	250	3,4	2,7	—	—	—	—	—	50	1,7	1420	—
пшено	100	—	—	6980	4,5	8,3	930	370	18,5	8,8	9,8	—	—	—	20,0	—	2,4	1680	—
Крупа																			
овсяная	700	—	—	3920	4,5	6,7	5050	500	38,7	48,3	—	—	—	—	—	84	—	2680	—
овсяные	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
хлопья	—	—	—	3630	6,0	5,0	3820	450	—	—	—	—	—	—	—	45	—	3100	—
«Геркулес»	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
толокно	510	—	—	3000	—	—	3130	500	10,0	33,0	—	—	—	—	—	—	—	3230	—
перловая	—	—	—	1810	—	1,8	650	280	12,7	20,0	—	—	—	—	16,7	60	12,5	920	—
ячневая	—	—	—	1810	—	2,1	760	370	33,0	—	—	—	—	—	—	90	—	1090	—
кукурузная	29	215	—	2690	—	4,5	400	210	11,6	23,4	19,6	—	—	—	27,0	—	22,7	500	—
горох луще- ный	—	—	—	7000	—	8,6	700	590	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2440	—

Примечание: * — в расчете на 100 г целевого продукта.

Таблица 3. Содержание минеральных веществ в хлебе и хлебобулочных изделиях

Продукт	Массовая доля золы, %	Содержание макроэлементов, мг/100 г съедобной части продукта							Содержание микроэлементов, мкг/100 г съедобной части продукта								
		K	Ca	Mg	Na	P	S	Cl	Fe	I	Co	Mn	Mo	Cu	F	Cr	Zn
Хлеб																	
ржаной простой формовой	2,00	227	21	57	567	174	76	929	3600	5,6	—	1760	8,0	263	35	5,3	1400
орловский штучный формовой	1,56	164	21	41	361	132	68	585	3300	3,0	1,8	1200	6,5	156	29	3,5	914
столовый подовый пшеничный из целого зерна формовой	1,64	180	24	39	391	141	73	650	3370	3,2	2,0	1215	8,8	160	33	3,9	1167
пшеничный из муки II сорта подовый	2,00	267	31	89	456	222	65	740	3950	8,4	3,8	2314	18,0	588	60	4,9	2132
батонны нарезные из муки пшеничной I сорта	1,60	208	23	51	353	131	78	606	3240	5,6	2,5	1220	16,9	305	36	4,1	1430
булка ярославская сдобная	1,25	120	22	25	396	108	60	668	1860	3,6	1,6	860	13,6	174	23	3,1	736
сдоба выборгская с маком	1,05	123	20	25	270	120	57	470	1970	3,0	1,6	905	12,8	176	23	2,8	922
сухари сливочные высшего сорта	1,00	104	34	16,4	275	135	100	477	1510	3,0	2,0	444	9,3	206	26	—	570
булочка «Октябренок» для детского питания	0,99	105	22	17	301	80	118	524	1780	3,5	1,9	508	10,5	220	16	2,3	594
Макаронные изделия высшего сорта	2,00	295	160	43	406	208	87	723	1930	2,8	1,6	880	17,0	164	45	—	1260
высшего сорта с увеличенным содержанием яиц	0,66	154	19	37	8	87	84	56	1800	2,6	2,0	1354	12,6	700	23	2,2	1220
	0,65	170	27	37	28	114	107	73	2100	3,3	2,3	1305	17,0	550	32	2,7	1376
Сырье																	
дрожжи прессованные СОМ	2,06	590	27	51	21	400	—	5	3180	4,0	—	4300	8	320	—	—	1230
мак	7,65	1542	1155	142	524	920	289	1200	1100	103	2,4	120	44	122	—	—	3345
соль поваренная пищевая помола 0—1	7,30	700	1717	318	6	5460	640	—	26000	—	18	—	—	1770	—	—	7
рассол поваренной пищевой соли (сухой)	98,5	9	368	22	33710	—	180	59690	2930	—	15	250	110	271	—	—	600
вода питьевая	100	13	260	35	38946	—	338	60077	830	—	—	—	—	349	—	—	333
	—	—	4,5	1,0	0,9	0,003	1,0	1,4	1,2	—	—	1,6	—	0,6	—	—	—

Таблица 4. Содержание минеральных веществ в кондитерских изделиях

Продукт	Массовая доля золы, %	Содержание макроэлементов, мг/100 г съедобной части продукта							Содержание микроэлементов, мкг/100 г съедобной части продукта								
		K	Ca	Mg	Na	S	P	Cl	Fe	I	Co	Mn	Cu	Mo	F	Zn	
Сырье																	
миндаль	3,7	748	273	234	10	178	473	39	4200	2,0	—	1920	140	—	91	2120	
фундук	2,3	717	170	172	3	190	299	22	3000	0,2	12,3	4200	1125	—	17	2440	
грецкие орехи	2,0	664	124	198	3	100	564	25	2300	3,1	7,3	1900	527	—	685	2570	
мед	0,3	36	14	3	10	1	18	19	800	2,0	0,3	34	59	—	100	94	
какао-бобы	2,9	747	28	90	11	83	319	101	3100	—	27,0	2850	2275	40	—	4500	
Готовый продукт																	
шоколад молочный	1,6	457	199	67	80	67	241	—	5000	5,5	—	3100	495	—	50	—	
какао-порошок	6,3	1689	55	191	307	80	655	28	14800	—	—	4625	4550	56	245	7100	
конфеты молочные неглазированные	0,7	85	73	11	25	—	58	—	400	—	—	—	—	—	—	—	
ирис полутвердый	0,9	140	148	20	43	—	151	—	400	—	—	—	—	—	—	—	
батончики на гидрожире	0,7	290	31	12	18	—	90	—	1200	—	—	—	—	—	—	—	
печенье сахарное	0,3	110	29	20	36	—	90	—	2100	—	—	—	—	—	—	—	
халва тахинная	2,9	166	424	153	22	—	279	—	2600	—	—	—	—	—	—	—	

Таблица 5. Содержание минеральных веществ в молоке и молочных продуктах

Продукт	Массовая доля воды, %	Содержание макроэлементов, мг/100 г съедобной части продукта								Содержание микроэлементов, мкг/100 г съедобной части продукта										
		K	Ca	Mg	Na	NO ₃	S	P	Cl	Fe	I	Co	Mn	Cu	Mo	Sn	Se	F	Cr	Zn
Молоко (сырое)																				
коровье	0,7	148	122	13	50	0,04	29	92	110	67	16	0,8	6	12	5	4	2	29	2	457
буйволиное	0,8	130	174	23	47	—	—	109	68	54	—	0,9	17	20	2	—	—	19	—	575
кобылье	0,4	64	89	9	—	—	—	54	—	61	—	1,4	2,9	22	—	—	—	—	—	210
овечьё	0,9	198	178	11	26	—	—	158	76	92	16	5,0	11	13	8	—	—	—	—	500
козье	0,8	145	143	14	47	—	—	89	35	100	11	—	17,3	20	—	—	—	—	—	—
верблюжье	0,7	—	121	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Цельномолочные продукты																				
молоко стерилизованное	0,7	146	121	14	50	—	—	91	100	90	15	0,9	7	11	6	3	1	30	2	450
творог нежирный	1,0	117	120	24	44	—	—	189	115	300	—	1,8	7,8	60	7,7	—	—	—	—	364
творог жирный	1,0	112	150	23	41	—	—	216	152	461	—	1,3	—	74	7,7	—	—	32	—	394
сливки 10 %-е	0,6	124	90	10	40	—	—	83	76	100	9,6	0,3	2,6	22	5,1	—	—	17	—	300
сливки 20 %-е	0,5	109	86	8	35	—	—	60	72	200	9,3	0,3	—	21	5,1	—	—	17	—	260
сметана 30 %-я	0,5	95	85	7	32	—	—	59	61	300	7,7	0,3	—	20	5,1	—	—	14	—	240
кефир жирный	0,7	146	120	14	50	—	29	95	110	78	14	0,9	10	10	5	3	2	30	2	460
простокваша	0,7	144	118	16	51	—	28	96	98	70	13	0,9	5	10	5	3	2	29	2	457
ацидофилин	0,7	145	120	15	53	—	27	98	99	72	15	0,9	6	10	5	3	2	29	2	457
йогурт	0,7	147	122	15	52	—	27	96	100	74	14	0,9	6	10	5	3	2	29	2	457
кумыс из кобыльего молока	0,5	77	94	25	34	—	—	60	—	100	—	1,4	2,9	22	—	—	—	—	—	210
пахта пастеризованная	0,7	50	120	18	30	1,0	—	88	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Молочные консервы																				
молоко сухое цельное	0,6	1045	1000	139	400	—	260	790	820	1000	346	10	94	121	36	374	—	110	—	2534
молоко сухое обезжиренное	6,8	1224	1155	160	442	—	338	920	920	900	460	—	80	122	30	10,5	150	—	—	1634
сливки сухие	4,0	726	700	80	201	—	—	543	—	800	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
молоко сгущенное с сахаром	1,8	365	307	34	106	3,5	70	219	238	206	—	—	5,1	43	—	—	35	—	—	615
молоко сгущенное стерилизованное без сахара	1,6	318	282	37	124	—	59	224	214	200	7,6	2	7,6	30	—	—	—	35	—	1000
сливки стерилизованные 25 %-е	0,4	82	75	6,8	32	—	—	65	45	100	—	1,34	—	78	—	0,35	—	—	—	380
каймак — масло консервное	1,3	280	240	27	101	—	—	200	—	300	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
йогурт плодово-ягодный сублимационной сушки	4,4	765	895	44	337	—	—	544	—	1100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ацидофильная паста сублимационной сушки	2,0	270	315	23	81	—	—	322	—	1200	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Сыворотка творожная	0,6	130	60	8	42	—	—	78	67	67	8,6	0,8	—	1,0	—	—	—	—	—	300
Сыворотка сухая	6,0	1400	1100	150	1100	—	—	1200	—	1500	67,8	—	—	10	—	—	6,4	—	—	2100
Казеинат натрия	5,0	280	500	—	1500	—	—	900	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Сухая молочная смесь «Малыш»																				
с толокном	4,0	596	659	127	135	—	109	393	344	6700	135	4	—	350	27	—	—	45	—	—
с гречневой мукой	4,0	586	563	105	135	—	140	378	366	7400	135	5	—	450	43	—	—	60	—	—
с рисовой мукой	4,0	521	637	71	131	—	114	341	361	5900	135	5	—	200	23	—	—	75	—	—

Продукт	Массовая доля золы, %	Содержание макроэлементов, мг/100 г съедобной части продукта								Содержание микроэлементов, мкг/100 г съедобной части продукта										
		K	Ca	Mg	Na	NO ₃ ⁻	S	P	Cl	Fe	I	Co	Mn	Cu	Mo	Sn	Se	F	Cr	Zn
Сухая молочная смесь «Малютка»	4,0	702	607	61	161	—	120	377	350	5200	130	4	—	47	23	—	—	50	—	—
Твердые сыры																				
голландский брусковый	5,3	130	1040	56	940	—	25	544	1640	1100	—	—	—	700	—	—	—	—	—	3000
костромской	4,8	130	900	53	962	—	16	500	1640	900	165	—	—	600	—	—	—	—	—	3200
литовский	5,1	156	960	50	960	—	25	564	1736	900	—	—	—	600	—	—	—	—	—	3500
российский	4,8	116	1000	47	816	—	20	544	1506	1100	—	—	—	500	—	—	—	—	—	3500
советский	4,5	157	1050	47	740	—	25	580	1384	900	—	—	—	900	—	—	—	—	—	1700
чеддер	4,2	116	1000	54	612	—	23	545	1180	1000	—	—	—	900	—	—	—	—	—	1800
швейцарский	4,2	140	1000	59	840	—	30	594	1544	800	—	—	—	900	—	—	—	—	—	3600
Мягкие сыры рокфор	6,6	187	639	50	1500	—	20	405	2600	1000	—	—	—	600	—	—	—	—	—	3500
Плавленые сыры «Новый» 40 %-й жирности	5,9	200	686	58	1200	—	25	700	2210	1000	—	—	—	500	—	—	—	—	—	2500
российский	4,6	130	760	45	1062	—	16	600	1580	800	—	—	—	400	—	—	—	—	—	2500
Масло																				
диетическое	0,18	23	22	3,0	10	—	5	16	100	125	—	—	2	20	—	—	—	—	—	50
любительское несоленое	0,2	23	22	3,0	45	—	9	19	120	140	—	—	2	25	—	—	—	—	—	100
любительское соленое	1,3	24	23	3,0	250	—	9	19	600	140	—	—	2	25	—	—	—	—	—	100
Мороженое сливочное	0,82	158	140	22	50	0,01	38	108	54	145	43	1,3	14	15	7	—	—	22	0,7	323

Таблица 6. Содержание минеральных веществ в овощах, картофеле, плодах, ягодах и грибах

Продукт	Массовая доля золы, %	Содержание макроэлементов, мг/100 г съедобной части продукта								Содержание микроэлементов, мкг/100 г съедобной части продукта														
		K	Ca	Si	Mg	Na	S	P	Cl	Al	B	V	Fe	I	Co	Li	Mn	Cu	Mo	Ni	Rb	F	Cr	Zr
Овощи																								
баклажаны	0,5	238	15	—	9	6	15	34	47	815	100	—	600	2	1	—	210	135	—	—	—	—	—	290
капуста белокочанная	0,7	185	48	—	16	13	37	31	37	570	200	—	625	3	6	—	170	75	6	5	—	10	—	400
картофель	1,1	568	10	—	23	28	32	58	58	860	115	149	900	5	5	77	170	140	8	5	500	30	—	360
лук зеленый	1,0	259	100	—	18	10	24	26	58	455	—	—	1000	—	7	—	92	—	—	—	—	4	—	300
лук репчатый	1,0	175	31	—	14	18	65	58	25	400	200	—	800	3	5	—	230	85	—	3	476	31	2	850
морковь																								
красная	1,0	200	51	—	38	21	6	55	63	323	200	99	700	5	2	6	200	80	3	6	—	55	3	400
огурцы																								
грунтовые	0,5	141	23	—	14	8	—	42	25	425	—	—	600	3	—	—	180	100	1	—	—	17	—	215
перец красный сладкий	0,6	163	8	—	11	19	—	16	19	—	—	—	750	3	—	—	160	100	—	—	—	7	—	440
редис	0,6	255	39	—	13	10	—	44	44	—	100	185	1000	8	3	23	150	150	—	14	—	30	11	200
салат	1,0	220	77	—	40	8	16	34	50	570	85	170	600	8	4	40	300	130	9	5	153	28	3	270
свекла	1,0	288	37	—	43	86	7	43	43	—	280	70	1400	7	2	—	660	140	10	—	453	20	—	425
томаты грунтовые	0,7	290	14	—	20	40	12	26	57	—	115	—	900	2	6	—	140	110	7	—	153	20	5	200
чеснок	1,5	260	60	—	30	80	—	100	30	—	—	—	1500	9	9	—	810	130	—	—	—	—	—	1025
Бахчевые																								
дыня	0,6	118	16	—	13	32	10	12	50	—	—	—	1000	2	—	—	35	47	—	—	—	20	—	90
тыква	0,6	170	40	—	14	14	18	25	19	—	—	—	800	1	1	—	40	180	—	—	—	86	—	240
Фрукты																								
абрикосы	0,7	305	28	5	19	30	6	26	1	364	—	—	650	1	2	—	220	140	—	8	—	11	1	82

Продукт	Массовая доля золы, %	Содержание макроэлементов, мг/100 г съедобной части продукта							Содержание микроэлементов, мкг/100 г съедобной части продукта															
		K	Ca	Si	Mg	Na	S	P	Cl	Al	B	V	Fe	I	Co	Li	Mn	Cu	Mo	Ni	Rb	F	Cr	Zn
вишня	0,6	256	37	—	26	20	6	30	8	—	125	25	500	2	1	—	80	100	3	15	77	13	7	150
груша	0,7	155	19	6	12	14	6	16	1	—	130	5	450	1	10	—	65	120	5	17	44	10	—	190
персики	0,6	363	20	10	16	30	6	34	2	650	—	—	610	2	—	3	140	50	—	4	—	22	14	100
слива садовая	0,5	214	28	4	17	18	6	27	1	—	—	—	550	4	1	—	110	87	—	15	—	2	4	100
яблоки	0,5	248	16	—	9	26	5	11	2	110	245	4	630	2	—	—	47	110	6	17	63	8	4	150
Цитрусовые																								
апельсины	0,5	197	34	—	13	13	9	23	3	—	180	—	300	2	1	—	30	67	—	—	—	17	—	200
лимоны	0,5	163	40	—	12	11	10	22	5	—	175	—	600	—	—	—	40	240	1	—	—	10	—	125
Ягоды																								
виноград	0,5	255	30	12	17	26	7	22	1	380	365	10	600	8	2	—	90	80	3	16	100	12	3	91
земляника (садовая)	0,4	161	40	—	18	18	12	23	16	—	185	9	1200	1	4	—	200	125	10	—	—	18	2	97
крыжовник	0,6	260	22	—	9	23	18	28	1	—	—	—	850	1	—	—	45	130	—	—	—	12	—	90
малина	0,5	224	40	—	22	10	16	37	21	—	200	—	1200	—	2	—	210	170	15	—	—	3	—	200
смородина черная	0,9	350	36	—	31	32	2	43	14	—	55	—	1300	1	—	—	180	130	24	—	—	17	—	130
Грибы																								
белые свежие	0,9	530	27	—	15	13	47	89	22	—	—	—	3150	—	6	—	230	—	—	—	26	60	6	330
белые сушеные	7,7	3937	184	—	102	144	—	606	151	—	—	—	35000	—	41	—	—	—	—	—	—	—	—	—
подберезовики свежие	0,7	346	9	—	—	2	—	115	—	—	—	—	1600	—	—	—	740	—	—	—	—	—	—	—
лисички свежие	1,0	560	8	—	7	3	40	44	24	—	—	—	6500	—	4	—	410	290	—	—	—	55	—	260
шампиньоны свежие	1,0	530	9	—	15	6	—	115	25	—	—	—	2730	18	15	—	—	—	3	—	26	14	13	280

Таблица 7. Содержание минеральных веществ в мясе и мясных продуктах

Продукт	Массовая доля золы, %	Содержание макроэлементов, мг/100 г съедобной части продукта							Содержание микроэлементов, мкг/100 г съедобной части продукта																
		K	Ca	Mg	Na	S	P	Cl	Fe	I	Co	Mn	Cu	Mo	Ni	Sn	F	Cr	Zn						
Мясо																									
свиней (свинина)	0,9	316	8,0	27,0	64,8	220	170	48,6	1940	6,6	8,0	28,5	96	13,0	12,3	30,0	69,3	13,5	2070						
крупного рогатого скота (говядина)	1,0	355	10,2	22,0	73,0	230	188	59,0	2900	7,2	7,0	35,0	182	11,6	8,6	75,7	63,0	8,2	3240						
мелкого рогатого скота (баранина)	0,9	329	9,8	25,1	101	165	168	83,6	2090	2,7	6,0	35,0	238	9,0	5,5	—	120	8,7	2820						
телят	1,1	345	12,5	23,7	108	213	206	72,0	2920	2,7	5,0	33,9	228	—	1,3	—	88,0	—	3180						
кроликов	1,15	335	19,5	25	57	225	190	79,5	3300	5,0	16,2	13	130	4,5	—	—	73	8,5	2310						
Субпродукты																									
говяжьих																									
мозги	1,3	281	10,5	16,0	167	138	321	174	2600	—	6,0	25	260	19,2	—	—	—	6	3420						
печень	1,4	277	8,7	18,0	104	239	314	100	6900	6,3	19,9	315	3800	110	63	—	230	32	5000						
почки	1,1	237	12,5	18,0	218	161	239	256	5950	—	8,8	139	450	89,0	—	—	—	31	2320						
сердце	1,0	260	7,3	23,0	100	—	210	—	4790	7,3	5,0	59	—	18,6	—	12,5	50	29	2120						
язык	0,9	255	8,1	19,0	100	—	224	251	4050	—	—	53	94	16	—	9,0	—	19	4840						
Субпродукты свиные																									
почки	1,2	248	8,8	22,3	134	—	226	184	7500	—	8,0	134	370	45,0	—	—	—	—	1997						
печень	1,4	271	9,0	20,8	81	187	347	80	20200	13,1	12,0	268	3000	82	—	—	—	—	4000						
сердце	1,0	151	15,8	18,0	63	221	160	126	4047	—	5,0	100	287	20,0	—	—	—	—	2210						
язык	0,9	178	11,3	21,8	93	—	166	—	3200	—	3,0	—	—	19,8	—	—	—	—	—						

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Хакимов Х. Х., Таторская А. З.* Периодическая система и биологическая роль элементов.— Ташкент: Медицина, 1985.— 196 с.
2. *Ершов Ф. И., Второва Е. И.* Роль микроэлементов в жизни человека.— М.: Знание, 1981.— 158 с.
3. *Ленский А. С.* Введение в бионеорганическую и биофизическую химию.— М.: Высш. шк., 1989.— 256 с.
4. *Николаев Л. А.* Металлы в живых организмах. Мир знаний.— М.: Просвещение, 1986.— 141 с.
5. *Терлецкий Е. Д.* Металлы, которые всегда с тобой.— М.: Знание, 1986.— 124 с.
6. *Оленин С. С., Фадеев Н. Н.* Неорганическая химия.— М.: Высш. шк., 1979.— 384 с.
7. *Қодола Н. А.* Микроэлементы в профилактике кариеса зубов.— Қ.: Здоров'я, 1979.— 160 с.
8. *Химический состав пищевых продуктов: Справ.*— М.: Пищ. пром-сть.— 1979.— 142 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие ко второму изданию	3	§ 24. Взаимосвязь между химическими элементами в обмене веществ	179
Из предисловия к первому изданию	4	Глава VI. Современные достижения и перспективы использования биогенных элементов в медицине	180
Глава I. Вводная часть	5	§ 25. Краткий исторический очерк	180
§ 1. Значение химии в народном хозяйстве и медицине	5	§ 26. Состояние и перспективы использования биогенных элементов в медицине	182
§ 2. Распространенность химических элементов в природе	8	§ 27. Макро- и микроэлементы в продуктах питания	190
§ 3. Макро- и микроэлементы в среде и организме человека	19	Приложение	192
Глава II. Химические свойства и биологическая роль s-элементов и их соединений	36	<i>Список литературы</i>	<i>209</i>
§ 4. Водород. Соединения водорода	38		
§ 5. Элементы I A группы	52		
§ 6. Элементы II A группы	59		
Глава III. Химические свойства и биологическая роль d-элементов и их соединений	69		
§ 7. Элементы III B группы	72		
§ 8. Элементы IV B группы	80		
§ 9. Элементы V B группы	83		
§ 10. Элементы VI B группы	86		
§ 11. Элементы VII B группы	92		
§ 12. Элементы VIII B группы	97		
§ 13. Элементы I B группы	106		
§ 14. Элементы II B группы	113		
Глава IV. Химические свойства и биологическая роль p-элементов и их соединений	120		
§ 15. Элементы III A группы	122		
§ 16. Элементы IV A группы	129		
§ 17. Элементы V A группы	137		
§ 18. Элементы VI A группы	149		
§ 19. Элементы VII A группы	162		
§ 20. Элементы VIII A группы	170		
Глава V. Взаимосвязь химических элементов с биологически активными веществами и системами организма человека	174		
§ 21. Взаимосвязь химических элементов с витаминами	174		
§ 22. Взаимосвязь между химическими элементами и гормонами	176		
§ 23. Взаимосвязь между химическими элементами и ферментными системами	177		

Учебное издание

**Хухрянский Василий Гаврилович
Цыганенко Анатолий Яковлевич
Павленко Неонила Владимировна**

ХИМИЯ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Переплет художника *В. В. Котова*
Художественный редактор *А. Д. Бондаренко*
Технический редактор *Т. Г. Шепловская*
Корректор *И. И. Лях*

ИБ № 14832

Сдано в набор 31.05.90. Подписано в печать 15.10.90. Формат 84×108/32. Бум. тип. № 2. Гарнитура литературная. Высокая печать. Усл. печ. л. 10,92+0,21 форз. Усл. кр.-отг. 11,34. Уч.-изд. л. 11,46+0,38 форз. Тираж 8000 экз. Изд. № 9049. Зак. 235. Цена 60 к.

Издательство «Вища школа», 252054, Киев-54, ул. Гоголевская, 7
Белоцерковская книжная фабрика, 256400, Белая Церковь, ул. К. Маркса, 4