

## Глава 13. d – Элементы. Общая характеристика переходных элементов и их биологическое значение.

### §1. Общая характеристика и роль d-металлов в организме.

Для нормальной жизнедеятельности организму необходимы не только макроэлементы, но и определенный набор микроэлементов.

Важнейшим среди микроэлементов являются d-металлы, которые носят название переходных элементов.

В периодической системе всего 35 d-элементов, в четвертом, пятом и шестом периодах находятся по 10 d-элементов, образующих так называемые «вставные декады». В незавершенном седьмом периоде содержится пять d-элементов. Как указывалось выше, d-элементы называют также переходными, так как они осуществляют переход от s-элементов

данного периода к Р-элементам этого же периода. В атомах *d*-элементов заполняется электронами *d*-подуровень второго снаружи уровня.

По вертикали в варианте короткой формы периодической системы *d*-элементы (*d*-электронные аналоги) образуют побочные подгруппы, в длиннопериодном варианте – ее В-подгруппы. Число электронов на *d*-подуровне атомов этих элементов растет от  $d^1$  (III В-подгруппа) до  $d^{10}$  (II В-подгруппа).

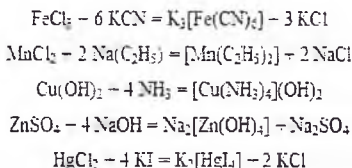
На внешнем электронном уровне атомы *d*-элементов имеют, как правило, по 2 *s*-электрона ( $s^2$ ). Однако у девяти *d*-элементов (Nb, Cr, Mo, Ru, Rh, Pt, Cu, Ag и Au) в результате «проскока» одного электрона на внешний уровень остается по одному *s*-электрону ( $s^1$ ). В атоме палладия имеет место «двойной перескок» электронов, и внешний уровень его не содержит электронов.

Особенности строения оказывают влияние на свойства *d*-элементов. Так восстановительная способность элементов в *d*-подгруппах изменяется в обратном направлении по сравнению с элементами главных подгрупп, – она возрастает снизу вверх. Для *d*-элементов характерна не только аналогия по подгруппам, но и при одинаковой степени окисления – по периодам.

Все *d*-элементы – металлы. В атомах их валентными являются *s*-электроны и часть *d*-электронов предпоследнего уровня.

Следует запомнить правило: **Высшая положительная степень окисления *d*-элементов соответствует номеру группы**

Для *d*-элементов очень характерно образование разнообразных комплексных соединений. Используя незаполненные *d*-орбитали и неподеленные пары *d*-электронов эти элементы выступают в качестве акцепторов или доноров электронов при образовании связей в комплексных соединениях:



Наиболее важную роль в организме человека играют 6 *d*-металлов. Это **марганец, железо, кобальт, медь, цинк, молибден**. Наряду с натрием, калием кальцием данные элементы называют «металлами жизни.» В табл. 4 представлено положение *d*-«металлов жизни» в периодической системе, строение внешнего и предвнешнего электронных слоев и др. характеристики.

Таблица 4

Атомный номер	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	Mo
Атомный номер	25	26	27	29	30	42
Атомный номер	0,129	0,126	0,125	0,128	0,139	
Группа	IV	IV	IV	IV	IV	V
Группа/подгруппа	VII B	VIII B	VIII B	I B	II B	VI B
Конфигурация внешнего электронного слоя	$3d^5 4s^2$	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^{10} 4s^1$	$3d^{10} 4s^2$	$4d^5 5s^1$
Формы нахождения в организме человека	$Mn^{2+}$ $Mn^{3+}$	$Fe^{2+}$ $Fe^{3+}$	$Co^{2+}$ $Co^{3+}$	$Cu^+$ $Cu^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Mo^{4+}$ $Mo^{5+}$ $Mo^{6+}$
Атомный номер		$Fe^{2+}$ 0,080 $Fe^{3+}$ 0,067	$Co^{2+}$ 0,078 $Co^{3+}$ 0,064	$Cu^+$ 0,098	0,083	

В организме человека ионы d-металлов находятся только в составе комплексных соединений различной устойчивости. Комплексообразователями являются ионы d-металлов, лигандами — аминокислоты, нуклеиновые кислоты, пептиды, белки и др.

Содержание d-металлов в организме значительно ниже содержания s-металлов (см. табл. 2), однако их роль для нормального развития организма велика.

Ионы d-металлов обуславливают свойства и структуру биок комплексов, придавая им определенную конформацию, необходимую для их биологической активности. Так, катионом цинка  $Zn^{2+}$  принадлежит главная роль в формировании активной формы гормона инсулина; катионы  $Mn^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  определяют спиральную структуру РНК и т. д.

Комплексы, в состав которых входят ионы  $Zn^{2+}$ , проявляют амфотерные свойства. Действие фермента карбоангидразы основано на амфотерных свойствах соединений цинка.

Ионы d-металлов участвуют в ОВ процессах, протекающих в организме, в качестве или окислителей, или восстановителей. Например, биологическая активность железосодержащих ферментов — цитохромов — обусловлена катионами железа  $Fe^{+1}$ , восстанавливающимися в процессе дыхания до ионов  $Fe^{+2}$  ( $Fe^{+3} + e^- \rightarrow Fe^{+2}$ ).

Таким образом, в основе биологического действия *d*-металлов лежат их химические свойства, определяемые электронным строением атомов и ионов.

## ПОДГРУППА ЖЕЛЕЗА

### Вопросы для подготовки

1. Общая характеристика элементов подгруппы железа. Их характерные степени окисления.
2. Физические свойства железа, кобальта, никеля.
3. Химические свойства железа, кобальта, никеля.
4. Кислотно-основные свойства основных соединений подгруппы железа: оксидов, гидроксидов. же-
5. Способность железа, кобальта, никеля к комплексообразованию.
6. Биологическая роль элементов семейства железа.
7. Фармакопейные препараты, содержащие железа, кобальта, никеля

### §1. Общая характеристика первой триады VIII В-подгруппы.

Подгруппа железа, или семейство железа, входит в VIII В-подгруппу. Особенность VIII В-подгруппы состоит в том, что она объединяет три триады *d*-элементов, расположенных в больших периодах и не имеющих аналогов в малых периодах. Элементы первой триады – железо, кобальт, никель – называют семейством железа. Элементы семейства железа в отличие от всех остальных *d*-элементов VIII В-подгруппы (их называют платиновыми элементами) не имеют свободного *f*-подуровня. Этим обусловлены существенные особенности элементов семейства железа. Железу, кобальту и никелю свойственен ферромагнетизм.

### Железо (Ferrum) $^{56}_{26}\text{Fe}$

4 природных стабильных изотопа:

$^{56}\text{Fe}$  (91, 68%),  $^{54}\text{Fe}$  (5,84%)

$^{57}\text{Fe}$  (2, 17%),  $^{58}\text{Fe}$  (0,31%)

Искусственные изотопы:

$^{55}\text{Fe}$  ( $T_{1/2}$  2.4 ч),  $^{59}\text{Fe}$  ( $T_{1/2}$  45.6 сут).

### Содержание в земной коре. Важнейшие природные соединения

В земной коре содержится 4,65% (по массе) железа. По распространенности железо занимает 4-е место после кислорода, кремния, алюминия.

Важнейшие минералы (руды):

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  — магнетит (магнитный железняк)

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  — гематит (красный железняк)

$\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 1-4$ ) — гидрогетит (бурые железняки)

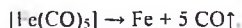
$\text{FeCO}_3$  — сидерит (шпатовый железняк)

$\text{FeS}_2$  — пирит и др.

Редко встречается самородное железо (метеоритного или земного происхождения).

### Физические и химические свойства элементов.

Чистое железо — серебристо-белый, мягкий металл, хорошо поддающийся обработке, легко намагничивающийся и размагничивающийся. Его получают электролизом растворов солей железа или термическим разложением пентакарбонила железа.



### Содержание и формы существования в живых организмах. Биологическая роль

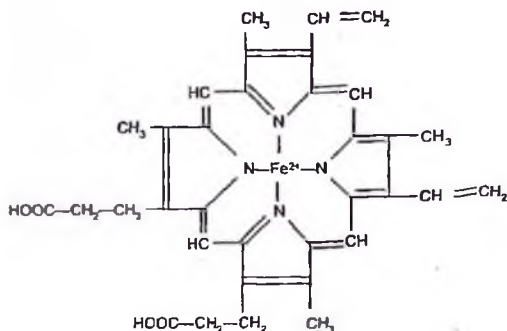
Железо — наиболее распространенный в организме d-элемент. В организме человека содержится около 5 г. Суточная потребность в железе составляет 0.02 г.

Большая часть железа (около 70%) сосредоточена в гемоглобине крови.

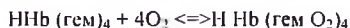
Гемоглобин — красный пигмент эритроцитов.

В 100 мл крови в норме содержится около 15 г гемоглобина. Гемоглобин представляет собой сложный белок, молекула которого содержит 4 полипептидных цепи (глобин), каждая из которых связана с небелковой группой (гемом). Гем — это комплекс железа (II) с полициклическим органическим веществом — порфирином. Гем имеет структуру, показанную на рис. 7.

Рис. 7. Структура небелковой части гемоглобина — гемма



Как видно из этой формулы, в теме атом железа образует 4 связи с атомами азота пиррольных колец. Пятую связь атом железа образует с атомом азота имидазольной группы гистидина — аминокислотного остатка глобина. А шестую связь атом железа может образовывать с молекулярным кислородом  $O_2$ . Именно эта способность и обуславливает важнейшую функцию гемоглобина — способность обратимо связывать кислород и переносить его от легких к тканям. Гемоглобин, присоединивший кислород, называется оксигемоглобином, а без кислорода — часто называют дезоксигемоглобином. Правильнее считать, что при отщеплении кислорода в ходе физиологических процессов из оксигемоглобина образуется просто гемоглобин. Если гемоглобин условно обозначить  $Hb$ , то связывание кислорода гемоглобином можно схематически представить следующим образом:



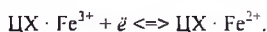
гемоглобин

оксигемоглобин

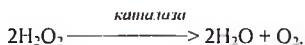
Таким образом, одна молекула гемоглобина, содержащая 4 гема, может переносить 4 молекулы  $O_2$ . 1 г гемоглобина способен присоединить 1,34 мл  $O_2$ . Следует обратить внимание, что степень окисления железа +2 не изменяется при превращении гемоглобина в оксигемоглобин.

Структуру, подобную гемоглобину, имеет и другой железосодержащий белок — *миоглобин*: в виде оксимоглобина он служит резервуаром  $O_2$  в мышцах, а при мышечной активности освобождает  $O_2$ .

Железе входит также в состав большой группы ферментов, катализирующих процесс переноса электронов в митохондриях, это так называемые цитохромы (ЦХ). Доказано, что перенос электронов в окислительно-восстановительных процессах с участием ЦХ осуществляется за счет изменения степени окисления железа:



Ионы железа  $Fe^{3+}$  входят в активные центры ферментов каталазы и пероксидазы, которые защищают клетку от пероксида водорода, образующегося в организме. Эти ферменты разлагают пероксид водорода по реакции:



За одну секунду одна молекула каталазы разлагает около 50 тыс. молекул  $H_2O_2$ .

Железо содержится в составе сложных белков — ферритина и трансферрина. Трансферрин содержит два иона железа  $Fe^{3+}$ , его молекулярная масса 90.000. Трансферрин является биологическим переносчиком железа по всему организму. Так, трансферрин переносит железо от ферритина в костный мозг, где образуется гемоглобин в новых эритроцитах. Железо участвует в процессах кроветворения и его недостаток в организме приводит к болезни крови — железодефицитной анемии (малокровие). Избыток железа тоже вреден, так как железо, которое не связывается в биокomплексы, может вызвать нарушение деятельности сердечно-сосудистой системы, печени, легких.

При потере крови потребность в железе возрастает и не покрывается его поступлением с пищей. В таких случаях вводят внутривенно препараты железа.

### *Применение железа и его соединений в медицине*

Искусственные изотопы железа  $^{55}\text{Fe}$  и  $^{59}\text{Fe}$  применяют в качестве изотопных индикаторов.

В медицинской практике применяются различные соединения железа.

**Железный купорос**  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  используют при лечении анемии, связанной с недостатком железа в организме.

**Карбонат железа (II)**  $\text{FeCO}_3$  применяют при слабости и истощении.

**Восстановленное железо** ( $\text{Fe}^{2+}$ ) назначают при слабости и истощении: оно входит в состав более 20 лекарственных средств, применяемых при лечении различных видов анемий.

**Гексагидрат хлорида железа (III)**  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  применяют наружно как дезинфицирующее и кровоостанавливающее средство.

**Таблетки «Блю»** (содержат  $\text{FeSO}_4$ ) используют при лечении железодефицитной анемии.

## §1. Марганец $_{25}\text{Mn}$

В организме человека содержится около 12 мг марганца, причем 43 % этого количества находится в костях, остальное — в мягких тканях.



Марганец — элемент 4 периода VIIВ группы периодической системы. Электронная конфигурация атома марганца  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$ , орбитальный радиус 128 пм. В соединениях он проявляет различные степени окисления: +2, +3, +4, +6, +7. Как у всех *d*-элементов, соединения марганца с низкой степенью окисления +2 проявляют основные и восстановительные свойства

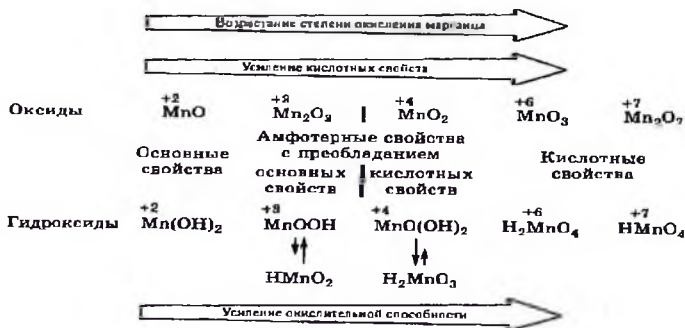
В нейтральных или кислых водных растворах двухвалентный марганец образует окрашенный в бледно-розовый цвет аквакомплекс  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , который довольно прочно удерживает молекулы воды ( $\tau = 10^{-6}\text{с}$ ) и устойчив к окислению в данных условиях. В щелочной среде образуется малорастворимый гидроксид  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , неустойчивый по отношению к кислороду, растворенному в воде. Соединения марганца с высшими степенями окисления +6, +7 проявляют кислотные и окислительные свойства. В водных растворах существуют в виде кислородсодержащих анионов: мanganат  $\text{MnO}_4^{2-}$  и перманганат  $\text{MnO}_4^-$ . Соединения марганца с промежуточными степенями окисления проявляют амфотерность и окислительно-восстановительную двойственность.

Эти закономерности хорошо прослеживаются в свойствах оксидов и гидроксидов марганца:

### Формула соединения

### Характер соединения

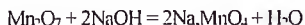
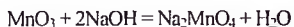
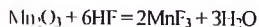
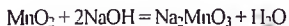
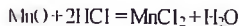
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	Основание средней силы
$\text{Mn}(\text{OH})_3$	Слабое основание
$\text{Mn}(\text{OH})_4$	Амфотерный гидроксид
$\text{H}_2\text{MnO}_4$	Сильная кислота
$\text{HMnO}_4$	Очень сильная кислота



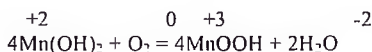
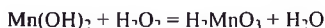
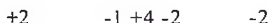
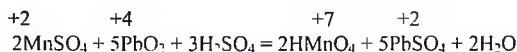
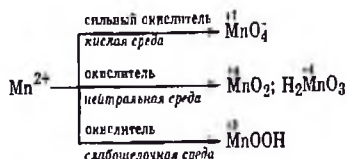
Изменение кислотно-основных свойств соединений марганца в зависимости от его степени окисления можно иллюстрировать следующими реакциями:

Основные свойства

Кислотные свойства

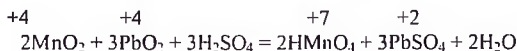
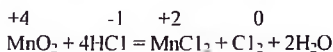
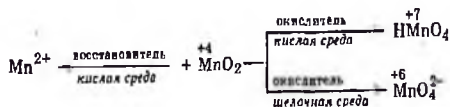


Окислительно-восстановительные свойства соединений марганца(II) сильно зависят от кислотности среды и окислительно-восстановительных свойств партнера:

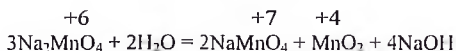


Последняя реакция используется в санитарно-гигиенической практике для определения концентрации растворенного кислорода в анализируемой воде (разд. 14.3).

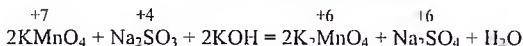
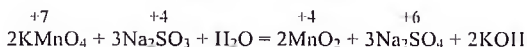
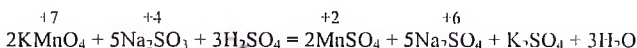
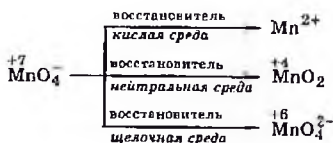
Соединения Mn(IV) могут быть и окислителями и восстановителями, в зависимости от свойств второго реагента:



Соли манганаты, содержащие анион  $\text{MnO}_4^{2-}$ , устойчивы только в сильнощелочной среде, а в остальных средах неустойчивы. Так, в нейтральной среде протекает реакция окислительно-восстановительного диспропорционирования:

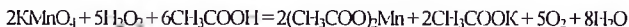


Перманганаты — сильные окислители, особенно в кислой среде:



Высокая окислительная способность  $\text{Mn(VII)}$  проявляется в реакции получения кислорода при прокаливании соли  $\text{KMnO}_4$ :

Для организма перманганаты ядовиты при попадании внутрь из-за их сильных окислительных свойств. Для обезвреживания острых отравлений перманганатом используют 3 % раствор пероксида водорода в уксуснокислой среде:



Раствор перманганата калия является прижигающим и бактерицидным препаратом для обработки поверхности кожи и слизистых оболочек. Сильные окислительные свойства перманганата в кислой среде лежат в основе метода перманганатометрии, широко используемого в санитарно-клиническом анализе.

В биологических системах марганец присутствует в виде ионов  $\text{Mn}^{2+}$  или его комплексов с белками, нуклеиновыми кислотами и аминокислотами. Хотя эти комплексы из-за большого радиуса катиона  $\text{Mn}^{2+}$  и его жесткости обычно мало устойчивы, они способствуют активации большого числа ферментов разных классов: трансфераз, гидролаз, изомераз. Ионы  $\text{Mn}^{2+}$  стабилизируют конформацию нуклеиновых кислот,

участвуют в процессах репликации ДНК, синтезе РНК и белка. Таким образом, биогенная функция ионов марганца имеет широкий спектр: оказывает влияние на кроветворение, образование костей, минеральный обмен, рост, размножение и некоторые другие функции.

Еще одна особенность иона  $Mn^{2+}$  — универсализм, так как он может выполнять каталитическую функцию подобно  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , но в то же время действовать подобно  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$ . В отличие от  $Mn^{2+}$ , катион  $Mn^{3+}$  очень прочно связывается с белками, причем преимущественно с кислородными донорными группами, и поэтому  $Mn^{3+}$  совместно с  $Fe^{3+}$  входит в состав трансферрина, супероксиддисмутазы и кислотной фосфатазы, т. е. в состав типичных металлопротеинов.

## **§2. Содержание и формы существования в живых организмах. Биологическая роль**

Марганец необходим для жизнедеятельности всего живого — незначительные количества его содержатся во всех растительных и животных организмах. Нет его только в белке куриного яйца и очень мало в молоке.

В растениях марганец ускоряет образование хлорофилла и повышает способность синтезировать витамин С.

Марганец является незаменимым для человеческого организма микроэлементом.

В организме человека содержится около 20 мг марганца. Он концентрируется в легких, мышцах, печени, головном мозге, почках, селезенке, костях, мягких тканях. В крови содержится 0,02 мг/л марганца. В организм он поступает в основном с растительной пищей.

Биологическая роль марганца как биогенного металла велика и разнообразна. В биологических системах марганец находится в виде катионов  $Mn^{2+}$  и  $Mn^{3+}$ , образующих биоконплексы различной устойчивости. Особенностью ионов  $Mn^{2+}$  является то, что они могут выполнять каталитическую функцию как катионы  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  и замещать ионы  $Mg^{2+}$  в комплексных ионах с АТФ и АДФ.

Марганец связан с рядом ферментов. В виде иона  $Mn^{2+}$  входит в состав фермента аргининазы. Этот фермент, содержащийся в печени, играет важную роль в азотистом обмене, катализируя реакцию превращения аминокислоты аргинина в мочевины, которая переносится кровью в почки и в составе мочи выводится из организма (см. 1.3.6).

Другими ферментами, содержащими марганец, являются:

- холинэстераза — фермент крови, участвующий в процессах свертывания крови;
- фосфогликокутаза — фермент, участвующий в обмене углеводов;
- пируваткарбоксилаза — фермент, участвующий в синтезе жирных кислот.

Одной из важнейших функций марганца в организме является его участие в синтезе витамина С (аскорбиновой кислоты) и в процессе кроветворения.

## Применение соединений марганца в медицине

Соединения марганца применяют в борьбе с ожирением, атеросклерозом, авитаминозом и т. д.

Хлорид марганца (II)  $MnCl_2$  назначают для лечения анемий и расстройства ЦНС.

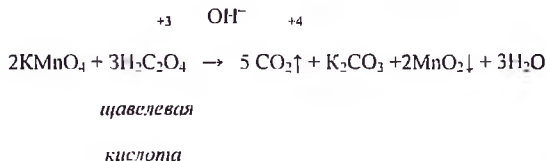
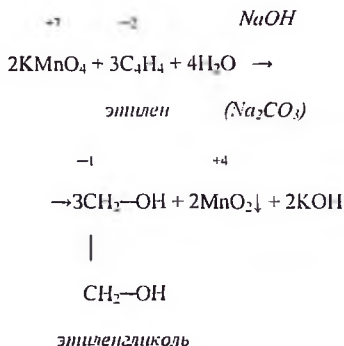
Сульфат марганца (II)  $MnSO_4$  используется при лечении атеросклероза, радикулитов, для ускорения синтеза антител, лечения анемий.

Перманганат калия  $KMnO_4$  находит широкое применение. 5% раствор его используют как прижигающее и бактерицидное средство для обработки кожи и слизистых оболочек, как кровоостанавливающее средство. Слабые растворы  $KMnO_4$  применяют для полоскания рта, горла, при пищевых отравлениях для промывания желудка.

Разнообразное применение растворов  $KMnO_4$  обусловлено его сильными **окислительными свойствами**.

Рассмотрим действие растворов  $KMnO_4$  на некоторые вещества.

В нейтральной и слабощелочной средах  $KMnO_4$  восстанавливается до  $MnO_2$ , например:



В кислой среде  $KMnO_4$  восстанавливается до солей  $Mn(II)$ :

+7

0

+4

+2



глюкоза

0

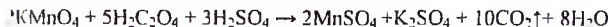
+2



формальдегид

+3

+4



щавелевая

кислота

### §3. Хром. Свойства элемента и его соединений.

Cr № 24 А г 51,9961 Электронная формула  $[\text{Ar}]\text{3d}^5\text{4s}^1$

ХРОМ

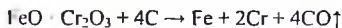
24. 51,9961



Хром — элемент побочной подгруппы шестой группы четвертого периода периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, с атомным номером 24. Обозначается символом **Cr** (лат. *Chromium*). Простое вещество хром — твердый металл голубовато-белого цвета.

#### Получение

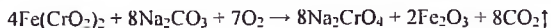
Хром встречается в природе в основном в виде хромистого железняка  $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$  (хромит железный). Из него получают феррохром восстановлением в электропечах коксом (углеродом):



Феррохром применяют для производства легированных сталей.

Чтобы получить чистый хром, реакцию ведут следующим образом:

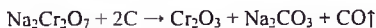
1) сплавляют хромит железа с карбонатом натрия (кальцинированная сода) на воздухе:



2) растворяют хромат натрия и отделяют его от оксида железа;

3) переводят хромат в дихромат, подкисляя раствор и выкристаллизовывая дихромат;

4) получают чистый оксид хрома восстановлением дихромата углём:



5) с помощью алюминотермии получают металлический хром:



### Физические и химические свойства

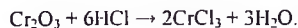
В свободном виде — голубовато-белый металл с кубической объемно-центрированной решеткой,  $a = 0,28845 \text{ нм}$ . При температуре  $39^\circ\text{C}$  переходит из парамагнитного состояния в антиферромагнитное (точка Нееля).

Хром (с примесями) является одним из самых твердых металлов, уступая лишь Вольфраму (твердость по шкале Мооса 8.5). Очень чистый хром достаточно хорошо поддается механической обработке.

Устойчив на воздухе. При  $2000^\circ\text{C}$  сгорает с образованием зеленого оксида хрома(III)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , обладающего амфотерными свойствами. Сплавления  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  со щелочами получают хромиты:



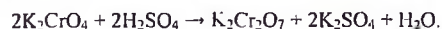
Непрокаленный оксид хрома(III) легко растворяется в щелочных растворах и в кислотах:



При термическом разложении карбонила хрома  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  получают красный основной оксид хрома(II)  $\text{CrO}$ . Коричневый или желтый гидроксид  $\text{Cr}(\text{OH})_2$  со слабоосновными свойствами осаждается при добавлении щелочей к растворам солей хрома(II).

При осторожном разложении оксида хрома(VI)  $\text{CrO}_3$  в гидротермальных условиях получают оксид хрома(IV)  $\text{CrO}_2$ , который является ферромагнетиком и обладает металлической проводимостью.

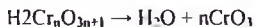
При взаимодействии концентрированной серной кислоты с растворами дихроматов образуются красные или фиолетово-красные кристаллы оксида хрома(VI)  $\text{CrO}_3$ . Типичный кислотный оксид, при взаимодействии с водой он образует сильные неустойчивые хромовые кислоты: хромовую  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , дихромовую  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и другие изополихромовые кислоты с общей формулой  $\text{H}_2\text{Cr}_n\text{O}_{3n+1}$ . Увеличение степени полимеризации происходит с уменьшением pH, то есть увеличением кислотности:



Но если к оранжевому раствору  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  прилить раствор щелочи, как окраска вновь переходит в желтую так как снова образуется хромат калия  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ :



При этом до высокой степени полимеризации, как это происходит у вольфрама и молибдена, не доходит, так как полихромовая кислота распадается на оксид хрома(VI) и воду:



Известны галогениды, соответствующие разным степеням окисления хрома. Синтезированы дигалогениды хрома  $\text{CrF}_2$ ,  $\text{CrCl}_2$ ,  $\text{CrBr}_2$  и  $\text{CrI}_2$  и тригалогениды  $\text{CrF}_3$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{CrBr}_3$  и  $\text{CrI}_3$ . Однако, в отличие от аналогичных соединений алюминия и железа, трихлорид  $\text{CrCl}_3$  и трибромид  $\text{CrBr}_3$  хрома нелетучи.

Известны тетрагалогениды хрома устойчив  $\text{CrF}_4$ , тетрахлорид хрома  $\text{CrCl}_4$  существует только в растворах. Известен гексафторид хрома  $\text{CrF}_6$ .

Получены и охарактеризованы оксигалогениды хрома  $\text{CrO}_2\text{F}_2$  и  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ .

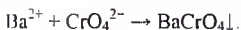
Синтезированы соединения хрома с бором (бориды  $\text{Cr}_2\text{B}$ ,  $\text{CrB}$ ,  $\text{Cr}_3\text{B}_4$ ,  $\text{CrB}_2$ ,  $\text{CrB}_4$  и  $\text{Cr}_5\text{B}_3$ ), с углеродом (карбиды  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  и  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ), с кремнием (силлиды  $\text{Cr}_3\text{Si}$ ,  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$  и  $\text{CrSi}$ ) и азотом (нитриды  $\text{CrN}$  и  $\text{Cr}_2\text{N}$ ).

В растворах наиболее устойчивы соединения хрома(III). В этой степени окисления хром соответствует как катионная форма, так и анионные формы, например, существующий в щелочной среде анион  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ .

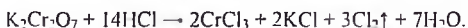
При окислении соединений хрома(III) в щелочной среде образуются соединения хрома(VI):



При добавлении к желтому раствору, содержащему хромат-ионы, раствора соли бария выпадет желтый осадок хромата бария  $\text{BaCrO}_4$ :



Соединения хрома(VI) — сильные окислители, например:



## Применение

Хром — важный компонент во многих легированных сталях (в частности, нержавеющей), а также и в ряде других сплавов. Используется в качестве износостойчивых и красивых гальванических покрытий (хромирование). Хром применяется для производства сплавов: хром-III и хром-90, незаменимых для производства сопел мощных плазматронов и в авиакосмической промышленности.

## Биологическая роль и физиологическое действие

Хром — один из биогенных элементов, постоянно входит в состав тканей растений и животных. У животных хром участвует в обмене липидов, белков (входит в состав фермента трип-



спина), углеводов. Снижение содержания хрома в пище и крови приводит к уменьшению скорости роста, увеличению холестерина в крови.

В чистом виде хром довольно токсичен, металлическая пыль хрома раздражает ткани лёгких. Соединения хрома(III) вызывают дерматиты. Соединения хрома(VI) приводят к разным заболеваниям человека, в том числе и онкологическим. ПДК хрома(VI) в атмосферном воздухе 0,0015 мг/м<sup>3</sup>.

Гидроксид хрома (III) — амфотерный гидроксид. Серо-зеленого цвета, разлагается при нагревании, теряя воду и образуя зеленый метгидроксид  $\text{CrO}(\text{OH})$ . Не растворяется в воде. Из раствора осаждается в виде серо-голубого и голубовато-зеленого гидрата. Реагирует с кислотами и щелочами, не взаимодействует с гидратом аммиака.

#### §4. Хромовая кислота

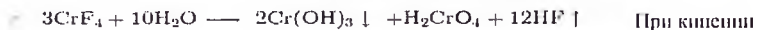
Кристаллическое вещество красного цвета; выделена в свободном состоянии при охлаждении насыщенных водных растворов хромага. Химическая формула  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ .

##### *Химические свойства*

Хромовая кислота — электролит средней силы. Изополыхромовые кислоты существуют в водных растворах, окрашенных в красный цвет. Соли хромовой кислоты являются сильными окислителями, ядовиты. В хромовой кислоте степень окисления хрома равна +6 (или VI). Хром, как и большинство переходных металлов, может существовать в нескольких степенях окисления. Шестая степень окисления самая высокая для хрома; третья степень является наиболее стабильной, вторая степень также. Реагирует с основными оксидами и гидроксидами натрия и калия, например амфотерные оксиды и гидроксид цинка и алюминия в ее присутствии или в реакции с хромовой кислотой поведут себя как слабые основания. Продукты реакции — вода и хроматы металлов.

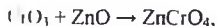
Хромовой кислоте соответствуют соли — хроматы, изополыхромовым кислотам — изополыхроматы (также дихроматы, изополисоединения).

##### **Получение**

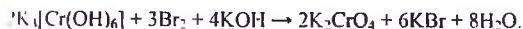


Растворы хромовой кислоты используют при электролитическом хромировании и получении хрома электролизом. Хромовая кислота является промежуточным веществом при хромировании, а также используется в керамической мураве и в цветных композициях стекла. Поскольку соединение хромовой кислоты в серной (также известная как «сульфохромовая кислота») является мощным окислителем, эта смесь может быть использована для очистки лабораторной посуды, или при смывании нерастворимых органических остатков.

**Хроматы** — соли хромовой кислоты  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  получают хроматы взаимодействием  $\text{CrO}_3$  с основными оксидами (сплавление):



или, что более распространено, окислением соединений  $\text{Cr}^{3+}$  в щелочных растворах:



При этом происходит изменение зелёной окраски раствора в желтую от иона  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

### Химические свойства

Хромат-ион при подкислении переходит в дихромат-ион (при этом окраска раствора становится оранжевой), в растворах существует равновесие между хромат- и дихромат-ионами:



Хроматы устойчивы в нейтральной и щелочной среде, а дихроматы — в кислой. Хроматы применяют в качестве **сильных окислителей**, как красящие вещества. Хроматы калия и натрия применяют в качестве консервантов древесины, как протраву при хранении тканей. Нерастворимые хроматы некоторых металлов обладают яркими, насыщенными цветами, поэтому на их основе делают краски: желтые кроны ( $\text{PbCrO}_4$ ,  $\text{ZnCrO}_4$ ,  $\text{SrCrO}_4$ ), красный свинцово-молибденовый крон ( $\text{PbCrO}_4$  и  $\text{MoCrO}_4$ ), создающий гамму оттенков от розового до фиолетового  $\text{SnCrO}_4$ .

### Физиологическое действие

Все соединения шестивалентного хрома, в том числе хроматы и дихроматы, весьма токсичны и канцерогенны.

**Дихроматы (бихроматы, двуххромовокислые соли)** — соли двуххромовой кислоты  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , например  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

### Свойства

Большинство дихроматов имеет оранжево-красную окраску. Растворимость их, как правило, выше, чем соответствующих хроматов (солей хромовой кислоты  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ). Дихроматы, как и хроматы, в кислой среде являются сильными окислителями (6-валентный  $\text{Cr}$  восстанавливается до 3-валентного, например:



### Применение

Обладающая очень сильным окислительным действием смесь равных объемов насыщенного на холоду раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  - (хромовая смесь) применяется в лабораториях для мытья химической посуды

*Содержание и формы существования в живых организмах. Биологическая роль*

Кобальт — микроэлемент, оказывающий разнообразное влияние на жизненные процессы растительных, животных организмов и человека.

В организме человека содержится 0,03 г кобальта, из них 14% сосредоточено в костях, по 43% — в мышцах и мягких тканях. Больше всего кобальта в печени, почках, поджелудочной железе. Ежесуточная потребность в кобальте составляет 0,0003 г. Установлено, что дефицит кобальта в тканях снижает способность организма защищаться от различных инфекций и может привести к злокачественной анемии. Однако при избытке кобальта снижается иммунорегуляторная деятельность, поражаются кровеносные органы и т. д.

В организме человека кобальт находится в виде ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Co}^{3+}$ .

Биологическая роль кобальта велика — он участвует в процессах кроветворения, влияет на белковый, жировой, углеводный, минеральный обмен, обмен витаминов, например витамина С, ускоряет синтез витамина РР, входит в состав ферментов (пептидазы).

Кобальт является составной частью витамина  $\text{B}_{12}$  (цианкобаламин). Витамин  $\text{B}_{12}$  представляет собой сложный азотсодержащий комплекс, в который входит ион кобальта  $\text{Co}^{3+}$ . Его молекулярная формула  $\text{C}_{63}\text{H}_{90}\text{O}_{14}\text{N}_{14}\text{PCo}$ , молекулярная масса 1356. Витамин  $\text{B}_{12}$  — самый сложный из известных витаминов и единственный, содержащий в молекуле ион металла.

Строение витамина  $\text{B}_{12}$  таково: ион кобальта  $\text{Co}^{3+}$ , находящийся в центре, соединен с четырьмя атомами азота пирирольных ядер. Пятым и шестым лигандами являются цианид-ион ( $\text{CN}^-$ ) и атом азота гетероцикла бензимидазола соответственно.

За расшифровку структуры витамина  $\text{B}_{12}$  английской исследовательнице Дороти Кроуфут-Ходжкин в 1964 г. была присуждена Нобелевская премия в области химии. Она стала третьей женщиной-химиком после Марии и Ирэн Кюри, которой удалось получить эту высшую научную награду.

Витамин  $\text{B}_{12}$  является единственным витамином, синтез которого осуществляется микроорганизмами. Ни растения, ни ткани животных этой способностью не обладают. Витамин  $\text{B}_{12}$  поступает в организм с животной пищей. Это мясо, говяжья печень, почки, рыба, молоко, яйца. Депонируется витамин  $\text{B}_{12}$  в почках и печени, в которой содержится до нескольких миллиграммов витамина.

Суточная потребность в витамине  $\text{B}_{12}$  для взрослого человека составляет 2,5—5 мкг. Недостаток витамина  $\text{B}_{12}$  приводит к злокачественной анемии и авитаминозу  $\text{B}_{12}$ , а также к расстройству деятельности нервной системы и резкому снижению кислотности желудочного сока.

Биологическая роль витамина  $B_{12}$  велика: он стимулирует кроветворение и созревание эритроцитов, необходим для синтеза аминокислот, РНК, ДНК и других соединений.

### *Применение в медицине кобальта и его соединений*

Радиоактивный изотоп кобальт-60 ( $^{60}\text{Co}$ ) является источником  $\gamma$ -излучения при лучевой терапии больных со злокачественными опухолями.

Изотоп  $^{60}\text{Co}$  применяют в виде препаратов для внутримышечного введения или иглы для интратканевого введения. Изотоп  $^{60}\text{Co}$  применяется также для радиационной очистки и дезинфекции воды.

Кобальт входит в состав кобальтохромового сплава (КХС), применяемого при протезировании зубов.

**Хлорид кобальта (II)**  $\text{CoCl}_2$  стимулирует родовую деятельность: 1%-ный раствор  $\text{CoCl}_2$  дает положительные результаты при нервно-сосудистых заболеваниях.

**Сульфат кобальта (II)** применяется при анемиях, он влияет на усвоение кальция и фосфора.

**Витамин  $B_{12}$**  (антианемичный витамин) и коамбд (комплексный препарат кобальта с амидом никотиновой кислоты) вместе с препаратами железа применяются при лечении анемий, заболеваний печени, нервных заболеваний, в дерматологии и др.

**Препараты кобальта** вместе с препаратами марганца применяются при воспалительных заболеваниях сосудов, печени, при эпилепсии, гипертонической болезни.