

Общая и неорганическая химия

ЛЕКЦИИ

Лекция 15. Переходные металлы. Лантаноиды. Хром, молибден, вольфрам

Лантаноиды – 14 элементов с номерами от 58 до 71 и внешними электронами, описываемыми конфигурацией: $4f^{2-14}5s^25p^65d^{0-1}6s^2$. Три лантаноида и иттрий названы в честь шведского поселка Иттербю.

Лантаноиды все еще называют “редкоземельными элементами”, но содержание их в почве тундр достигает 0,5% , а в золе южного ореха гикори содержится до 2,5% лантаноидов.

В воде притока Оки речки Любинки (Озерский р-н Московской обл.) содержание лантаноидов следующее [1]:

| Содержание лантаноидов в р. Любинке, мг/л | |
|---|-------|
| лантан | 0,21 |
| церий | 0,26 |
| празеодим | 0,058 |
| неодим | 0,17 |
| самарий | 0,072 |
| европий | 0,053 |
| гадолиний | 0,091 |
| тербий | 0,012 |

В зажигалках используется сплав церия с железом. Типичный состав: Се - 66%, Fe – 25%, La – 8%, Mg – 0,5%, Cu – 0,5% .

Добавка 0,4% ферроцерия в чугун позволяет увеличить прочность металла вдвое, а стойкость к истиранию у такого чугуна в 2-3 раза выше, чем у стали. Один из лучших сплавов для постоянных магнитов – SmCo_5 . Сплав LaNi_5 может поглотить в 1,5-2 раза больше водорода, чем его содержится в таком же объеме (как объем сплава) жидкого водорода. Высококачественные стекла фото- и кинообъективов содержат до 40% оксида La_2O_3 .

Для лантаноидов наиболее характерна степень окисления +3, для церия устойчивы соединения со степенью окисления +4 (менее характерны они для тербия), у европия и иттербия устойчивы соединения +2. По химической активности большинство лантаноидов в виде металлов напоминают магний и кальций.

Биологическое действие лантаноидов

Многие авторы объясняют действие лантаноидов на биохимические функции их способностью замещать Ca^{2+} в биологических системах. Применение лантаноидов в медицине в первую очередь связано с их антикоагулянтными свойствами. Полагают, что они влияют на различные стадии процесса свертывания крови: ингибируют синтез протромбина, обладают антагонистическими свойствами в отношении тромбина, действуют как антиметаболиты Ca^{2+} , вытесняя его из систем с одним или более белковыми факторами коагуляции.

Препарат Эплан [2] представляет собой буферный раствор комплексных соединений лантана в полиоксисоединениях с нейтральным значением pH и является эффективным средством для местного лечения раневых поверхностей. Применение

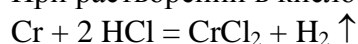
эплана для местного лечения раневой поверхности любой этиологии сокращает длительность фаз воспаления и регенерации и приводит к быстрому заживлению.

Элементы VI Б группы

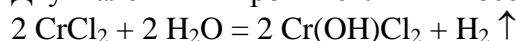
| Свойства простых веществ [3] | | | |
|--|-------------------------|------|-----------------------|
| | Cr | Mo | W |
| Температура плавления, °С | 1860 | 2617 | 3410 |
| Температура кипения, °С | 2672 | 4612 | 5657 |
| Радиус атома, пм (10 ⁻¹² м) | 125 | 136 | 137 |
| Радиус иона Э ²⁺ , пм | 84 | 92 | 68 (W ⁴⁺) |
| Радиус иона Э ⁶⁺ , пм | 56 (Cr ⁴⁺)* | 62 | 62 |

* Радиус Cr³⁺ = 64 пм

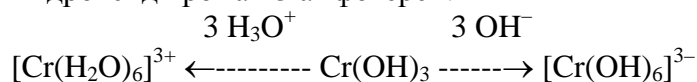
При растворении в кислотах получают голубые растворы Cr²⁺:



Двухвалентный хром – сильный восстановитель:



Гидроксид хрома +3 амфотерен:

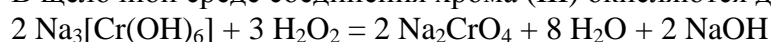


Гидролиз солей хрома (III) очень похож на гидролиз солей алюминия.

рН осаждения гидроксида хрома из водного раствора [4]

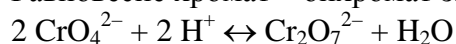
| | |
|-------|--|
| 4,0 | Начало осаждения из 1 М раствора |
| 4,7 | Начало осаждения из 0,01 М раствора |
| 6,8 | Практически полное осаждение (концентрация < 10 ⁻⁵ М) |
| 9,4 | Начало растворения осадка |
| 12-13 | Полное растворение осадка |

В щелочной среде соединения хрома (III) окисляются до хрома (VI):

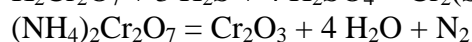
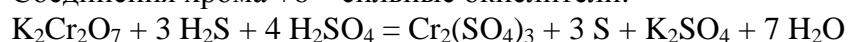


При переходе от хрома к вольфраму возрастает устойчивость оксидов MO₃.
Наимее устойчивы соли хромовой кислоты.

Равновесие хромат – бихромат зависит от кислотности среды:



Соединения хрома +6 – сильные окислители:



Демонстрации:

- переход хромат – бихромат;
- разложение бихромата аммония

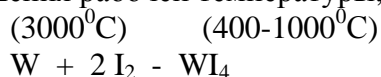
Хром используется в сплавах (12-18% в нержавеющей стали, до 20% в нихромах), для защитных покрытий. Оксид Cr₂O₃ – абразивный материал и зеленый

пигмент в красках. Хромовые квасцы $K_2Cr_2(SO_4)_6 \cdot 12H_2O$ – дубитель в кожевенной промышленности.

Металлический **молибден** применяют в электровакуумных приборах (впайка металла в стекло), в сплавах.

Дисульфид молибдена MoS_2 – графитоподобное соединение, обладающее слоистой структурой, используется как добавка к машинным маслам.

Вольфрам – традиционный материал спиралей ламп накаливания, но основное количество металла расходуется в сплавах с железом (инструментальные стали). В галогенных лампах используется обратный перенос испаряемого вольфрама для повышения рабочей температуры, светоотдачи и срока службы:



На воздухе молибден и вольфрам сгорают до сублимируемых (дым) оксидов MoO_3 и WO_3 .

Молибдат аммония – реактив на фосфорную кислоту и фосфаты, дает характерный желтый осадок (мешает мышьяковая кислота):



| Высшие кислородные кислоты хрома, молибдена, вольфрама | | | |
|--|-------------------------|---------------------|---------------------|
| | $H_2CrO_4 (H_2Cr_2O_7)$ | H_2MoO_4 | H_2WO_4 |
| K_1 | $1,6 \cdot 10^{-1}$ | $2,9 \cdot 10^{-3}$ | $6,3 \cdot 10^{-3}$ |
| K_2 | $3,2 \cdot 10^{-7}$ | $1,4 \cdot 10^{-4}$ | $2,0 \cdot 10^{-4}$ |
| $E^0 \quad Me^{+6} + 3 e = Me^{+3} (H^+)$ | +1,33 В | 0,0 (до Mo^0) | +0,05 (до W^0) |

Содержание в живом организме и биологическое действие

Хром является постоянной составной частью всех органов и тканей человека. В организме взрослого человека содержится 6 мг хрома ($10^{-5}\%$) [5]. Наибольшее количество обнаружено в костях, волосах и ногтях. Из внутрисекреторных органов наиболее богат хромом гипофиз.

Хром является постоянной составной частью растений, содержание его в них достигает 0,0005%. Хром постоянно встречается в организме животных, как беспозвоночных, так и позвоночных. Всегда содержится в яйцах.

Хром оказывает действие на процессы кроветворения. Обладает способностью активировать трипсин, так как входит в состав кристаллического трипсина в виде лабильного соединения, способного отщеплять ионы хрома. Соли хрома подавляют спиртовое брожение, ускоряют работу инсулина; влияют на углеводный обмен и энергетические процессы [6].

Хром занимает центральное место в метаболизме сахара. Недостаточность хрома имеет самоподдерживающийся характер. Когда в организме мало этого микроэлемента, возрастает тяга к сладкому. Хром незаменим для лечения инсулин-независимого диабета (типа II) – значительно более распространенной и сложной разновидности этого заболевания. Он также может помогать людям, страдающим инсулин-зависимой (типа I) формой диабета [7]. Диабет типа II, который также называют диабетом взрослых, связан с нечувствительностью (резистентностью) к инсулину. Болезнь развивается почти исключительно в результате многолетнего потребления рафинированных углеводов, хотя наличие случаев диабета в семье создает

и предрасположенность. Исследования доказали, что ежедневная доза в 1000 мкг (1 мг) органически связанного хрома способна стабилизировать уровень сахара в крови всего за два месяца, чего невозможно добиться с помощью фармакологических препаратов.

Молибден в организме человека входит в состав ферментов: альдегидогидроксидазы, ксантиндегидрогеназы, ксантиноксидазы (всего 7 ферментов). В растениях молибден – важнейший микроэлемент, обеспечивающий мягкую фиксацию атмосферного азота. Молибден – единственный из тяжелых металлов и из элементов 5-го периода, который можно отнести к “металлам жизни” .

Будучи ростовым фактором для бактерий, **молибден** активно влияет на количественный и качественный состав микрофлоры кишечника. Молибден очищает организм от ядовитых веществ, которые, накапливаясь в клетках, могут способствовать возникновению боли, утомления, депрессии, расстройства печени и других нездоровых состояний. Помогая организму избавляться от альдегидов – вредных продуктов деятельности, этот элемент прогоняет "туман" в голове, который зачастую вносит беспорядок в мышление людей, страдающих зависимостями от токсичных продуктов (алкоголь, никотин и др.) или работающих на лакокрасочных или спиртовых производствах.

Кроме того, молибден противостоит токсичному накоплению меди, что делает его полезным для лечения болезни Вильсона – наследственного заболевания, связанного с нарушением метаболизма меди, повреждением печени и психическими аномалиями [8]. Он является одним из важнейших диетологических средств для борьбы с сульфитными аллергиями и химической гиперчувствительностью.

Ежедневная доза от 200 до 500 мкг молибдена составляет минимум, необходимый большинству людей.

Все **соединения хрома ядовиты**. ПДК в воздухе для хромового ангидрида 0,01 мг/м³ , для феррохрома 2 мг/м³ . Токсические явления наступают после приема внутрь 0,05-0,08 г двуххромового калия. Минимальная смертельная доза бихромата 0,25 г. При хроническом отравлении хромом наблюдаются головные боли, исхудание, воспалительные изменения слизистой желудка и кишечника. Хром обладает канцерогенным действием. Хромовые соединения вызывают различные кожные заболевания, дерматиты и экземы, протекающие остро и хронически и носят пузырьковый, папулезный, гнойничковый или узелковый характер.

Даже относительно высокие дозы **молибдена** безопасны для большинства людей, поскольку минерал легко выводится из организма с мочой. Единственное предостережение касается тех, кто страдает подагрой. Способность молибдена помогать образованию мочевой кислоты, накопление которой вызывает подагру, может оказаться проблемой. ПДК в виде пыли 4 мг/м³ [9]. Дисульфид молибдена (добавка к смазочным маслам) не смертелен в дозах свыше 5 г/кг веса.

ПДК для большинства соединений **вольфрама** в виде пыли 4-6 мг/м³.

Библиография к лекции 15

1. Анализ методом высокотемпературной масс-спектропии, май 2003 г.
2. Препарат "ЭПЛАН" - механизм действия http://www.npp-oberon.ru/ep_act.htm
3. . Эмсли Дж. Элементы: Пер. с англ. – М.: Мир, 1993. – 256 с.
4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии – М, 1989, стр. 297
5. . Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учеб. для вузов. Ю.А.Ершов, В.А.Попков, А.С.Берлянд и др. – 2-е изд. – М.: Высш. шк., 2000. – 560 с., с.266

6. Интернет PharmaMed Naturals 2001:
<http://www.pharmamed.ru/tralala.phtml?q=32&nc=13&gc=153>
7. ХРОМ. Микроэлементы. Интернет: http://v48.al.ru/charo/el_crom.html
8. МОЛИБДЕН. Микроэлементы. Интернет: http://v48.al.ru/charo/el_molibden.html
9. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. 7-е изд. т.3. Неорганические и элементоорганические соединения. – Л.: Химия, 1977. – 608 с.

¹ Анализ методом высокотемпературной масс-спектропии, май 2003 г.

² Препарат "ЭПЛАН" - механизм действия http://www.npp-oberon.ru/ep_act.htm

³ Эмсли Дж. Элементы: Пер. с англ. – М.: Мир, 1993. – 256 с.

⁴ Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии – М, 1989, стр. 297

⁵ Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учеб. для вузов. Ю.А.Ершов, В.А.Попков, А.С.Берлянд и др. – 2-е изд. – М.: Высш. шк., 2000. – 560 с., с.266

⁶ Интернет PharmaMed Naturals 2001: <http://www.pharmamed.ru/tralala.phtml?q=32&nc=13&gc=153>

⁷ ХРОМ. Микроэлементы. Интернет: http://v48.al.ru/charo/el_crom.html

⁸ МОЛИБДЕН. Микроэлементы. Интернет: http://v48.al.ru/charo/el_molibden.html

⁹ Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. 7-е изд. т.3. Неорганические и элементоорганические соединения. – Л.: Химия, 1977. – 608 с.