

Лекция 14

Химия биогенных элементов

План

14.1 Основы биогеохимии

14.2 Химия s-элементов

14.3 Химия d-элементов

14.4 Химия p-элементов

14.1 Биогеохимия –
это наука, изучающая
распределение
химических элементов
и их миграцию в
биосфере.

**Основным вопросом
биогеохимии**

**является вопрос о
взаимосвязи живого
и неживого
вещества.**

**Становление
биогеохимии как науки
произошло в 30-е годы
XX века.**

**Ее основоположником
является академик В.И.
Вернадский.**

**Академик Вернадский –
основоположник
современных наук о Земле
- геохимии, биогеохимии,
радиогеологии и др. Он
создал учение о биосфере и
ее эволюции в ноосферу, в
которой человеческий
разум становятся мощной
силой, сравнимой по
своему воздействию на
природу с геологическими
процессами.**



**В.И. ВЕРНАДСКИЙ
(1863-1945)**

Биосфера – это
единственная область
Земли, занятая жизнью. Все
живые существа в ней
образуют биомассу, причем
человечество составляет
лишь небольшую ее часть.

**Анализируя содержание элементов
в земной коре и в живых
организмах, Вернадский пришел к
выводу, что **качественный состав
этих объектов близок.****

**Он предполагал, что в живом
организме когда-нибудь будут
найденны все элементы ПС,
обнаруженные в неживой природе.**

**Однако по
количественному
составу объекты живой
и неживой природы
существенно
отличаются друг от
друга.**

98 % земной коры

составляют 8

химических

элементов: O, Si, Al,

Fe, Ca, Na, K, Mg

**В живом организме
преобладают 6
элементов: C, H, O, N,
P, S, на которые
приходится 97,4 %
массы тела.**

**В земной коре
преобладают металлы,
а в живых организмах
- неметаллы.**

**Из основных
элементов биомассы
только кислород и
кальций широко
представлены в
земной коре.**

**Такие элементы как
кремний, алюминий и
железо, находящиеся в
земной коре в наибольших
количествах, в биомассе
представлены в
невысоких
концентрациях.**

Согласно теории

А.

П. Виноградова, ЖИВЫЕ

организмы легко накапливают те химические элементы, которые образуют газы и пары атмосферы или водорастворимые соединения с главными ионами гидросферы:

**H^+ , OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , I^- , SO_4^{2-} ,
 PO_4^{3-} .**

Например: **C – макро-элемент**, т.к. образуемые им оксиды CO и CO_2 – газы;

Si – микроэлемент, т.к. SiO_2 – нерастворимое в воде твердое вещество.

БИОГЕННЫМИ

**называются химические
элементы в той или иной
форме входящие в состав
биомассы и
выполняющие в ней
определенные жизненные
функции.**

*К важнейшим биогенным
элементам относятся:*

• **6 неметаллов-органогенов:**

C, O, H, N, P, S;

• **10 биометаллов (металлов
жизни): Na, K, Mg, Ca (s-
элементы) и Fe, Co, Cu, Zn,
Mn, Mo (d-элементы).**

*По содержанию в биомассе
химические элементы
делятся на:*

- **МАКРОЭЛЕМЕНТЫ** (более 10^{-2} %): неметаллы-органогены и Cl, а так же биометаллы, относящиеся к s-блоку;

• **МИКРОЭЛЕМЕНТЫ**

(10^{-5} - 10^{-3} %): биометаллы,

относящиеся к d-блоку, а так же

Ni, Cr, Si, В и др.;

• **УЛЬТРАМИКРОЭЛЕМЕНТЫ**

(менее 10^{-5} %): Hg, Au и др.

**Установлена
взаимосвязь между
содержанием
элемента в
организме и его
положением в ПС.**

**В подгруппах сверху
вниз происходит
увеличение **ТОКСИЧНОСТИ**
химических элементов и
их соединений и, как
следствие, уменьшение
содержания в биомассе.**

Наиболее токсичные металлы

IV A	V A	VI A	VII A	VIII			I Б	II Б
	V*	Cr*	Mn	Fe	Co	Ni*	Cu	Zn
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd*
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg*

** Выделены металлы, признанные остроотоксичными*

**На токсичность
химического элемента
влияет степень его
окисления в соединении.**

**Чем выше степень
окисления элемента, тем
выше его токсичность.**

Так, ионы хрома Cr^{3+}

являются

малотоксичными, а

анионы CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$,

содержащие Cr^{6+} ,

характеризуются **высокой**

токсичностью.

**А.П.
Виноградов
сформулировал
понятие о
БИОГЕОХИ-
МИЧЕСКОЙ
ПРОВИНЦИИ.**



1895-1975

**Это часть биосферы,
характеризующаяся
экстремальными
геохимическими условиями и
определенными постоянными
реакциями организмов на них
(эндемические заболевания,
возникновение мутантов,
уродства и др.).**

**Например, Белорусское
Полесье характеризуется
крайне низким
содержанием йода, что
приводит к массовым
случаям заболевания
щитовидной железы
(эндемический зоб).**

Спектр йоддефицитных

заболеваний весьма широк.

**Дефицит тиреоидных гормонов у
плода приводит к снижению
умственного развития, вплоть до
кретинизма. В результате
исследований выяснилось, что от
йодного дефицита страдает мозг
ребенка, а также его слух, речь,
зрительная память.**

**Биогеохимия явилась
фундаментом для современной
экологической химии, изучающей
вопросы, связанные с
характеристикой основных
химических токсикантов,
методами борьбы с ними,
изысканием новых экологически
чистых источников энергии.**

*К важнейшим
токсикантам относятся:*

**1) CO_2 – энергетика,
промышленность, отопление**



**Избыток
CO₂ в
атмосфере
создает
парни-
ковый
эффект**



2) **CO** – металлургия,
транспорт,
переработка нефти;



**CO образует комплекс
с гемоглобином (кровь
теряет способность
переносить кислород);**

3) SO_2 – энергетика,
химическая
промышленность,
переработка нефти;
является причиной
появления
кислотных дождей.



4) **NO и NO₂** –

**двигатели
внутреннего
сгорания,
реактивные
двигатели,**



**домны, химическая
промышленность; кислотные
дожди и разрушение озонового
слоя Земли.**

5) **Hg** –

**производство
лаков и красок,
обогащение руд,
целлюлозно-
бумажная
промышлен-
ность**



б) Pb —
химическая и
горнодобыва-
ющая
промышлен-
ность,
двигатели
внутреннего
сгорания

Источники поступления свинца в атмосферный воздух



7) фосфаты
химические
моющие
средства,
удобрения





**8) нефть –
нефтеперерабатывающая
промышленность,
транспортировка нефти**

9) пестициды – сельское хозяйство, хлорирование воды (диоксины);

10) радиация – производство ядерного топлива, атомная энергетика.

**14.2 Исходя из современной
квантово-механической
интерпретации
периодической системы,
классификация химических
элементов производится в
соответствии с их
электронной конфигурацией.**

**Она основана на
характере заполнения
орбиталей электронами.
В соответствии с ЭТИМ
принципом все элементы
делятся на **s-, p-, d- и f**
- блоки или семейства.**

К **s-блоку** относятся
химические элементы
с электронной

формулой **ns^x** ,

где $x = 1, 2$.

Различают s^1 -элементы
(щелочные металлы и
водород) и s^2 -элементы
(Be, Mg,
щелочноземельные
металлы и гелий).

Элементы s-блока – это металлы (исключение составляют H и He). Самыми активными являются щелочные металлы, легко отдающие валентный электрон и превращающиеся в устойчивые однозарядные катионы: $Me - \bar{e} \rightarrow Me^+$.

Их высокая металличность обусловлена большими атомными радиусами и лишь одним валентным электроном на внешнем уровне.

s^2 -Элементы уступают им по металличности, так как имеют меньшие радиусы и большее число валентных электронов.

**В подгруппах s-элементов
сверху вниз**

металличность атомов

усиливается, что

обусловлено увеличением

атомных радиусов и

уменьшением энергии

ионизации.

В своих соединениях s-металлы проявляют степени окисления +1 (щелочные) и +2 (Be, Mg и щелочноземельные металлы). К их важнейшим соединениям относятся:

- **оксиды** Me_2O и MeO ,
- **гидроксиды** MeOH и Me(OH)_2 ,
- **гидриды** MeH и MeH_2
- **СОЛИ**

**Оксиды и гидроксиды s-металлов
имеют основной характер,
усиливающий с ростом металличности
элементов:**

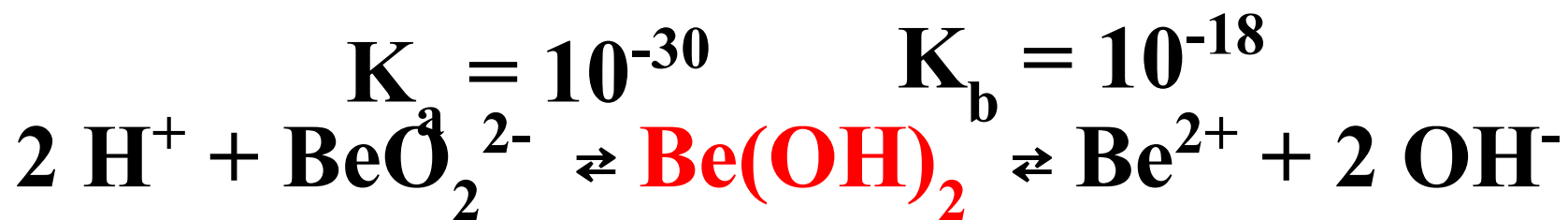


Уменьшение основности



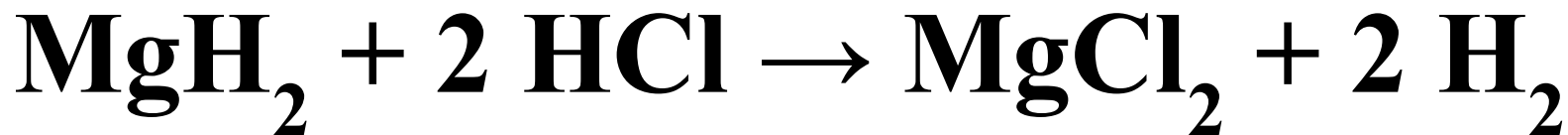
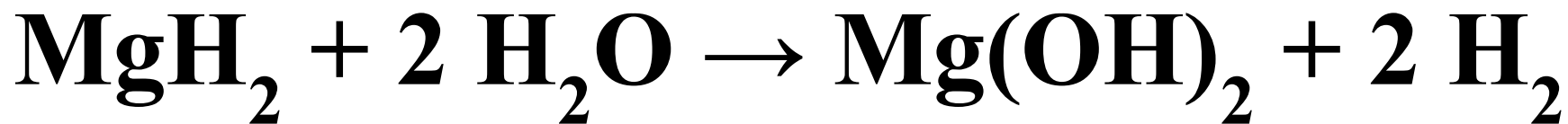
Увеличение основности

Исключением являются **BeO** и **Be(OH)₂**, обладающие амфотерными свойствами:



Амфотерность — ЭТО
КИСЛОТНО-ОСНОВНАЯ
ДВОЙСТВЕННОСТЬ.

**Гидриды s-металлов – твердые
солеподобные вещества
ионного типа, легко
разлагающиеся водой и
кислотами:**



Особое положение среди s-элементов занимает **водород.**

Согласно современным представлениям, водород с электронной конфигурацией $1s^1$ нельзя отнести к какой-либо группе; **его следует считать просто первым элементом периодической системы.**

**К важнейшим
биогеохимическим элементам
s-блока, кроме Н,
относятся Na, K, Ca и
Mg. Все они являются
макроэлементами.**

**К высокотоксичным
элементам относится
барий. Например,
высшей летальной
дозой $BaCl_2$ является
1 г / 70 кг массы тела
человека.**

Эле- мент	Ткани с преиму- ществен- ным накопле- нием элемента	Биологи- ческая роль	Содер- жание эlemen- та in vivo	Лекарс- твен- ные ве- щества
1	2	3	4	5

14.3 Элементами d-блока
(или переходными
элементами) называются
элементы, атомы которых
имеют электронную
конфигурацию $ns^2(n-1)d^x$,
где $x = 1-10$.

Исключение составляют
Ag, Cu, Au, Cr, Pt, Nb, Ru, Rh
и некоторые другие
элементы, для которых
формула валентного слоя
 $ns^1(n-1)d^x$, что связано с
электронным проскоком. X
= 5 или 10

**Появление электронного
проскока объясняется
повышенной стабильностью d-
подуровня:**

**а) полностью заполненного
электронами (d^{10}),**

**б) заполненного на половину
(d^5)**

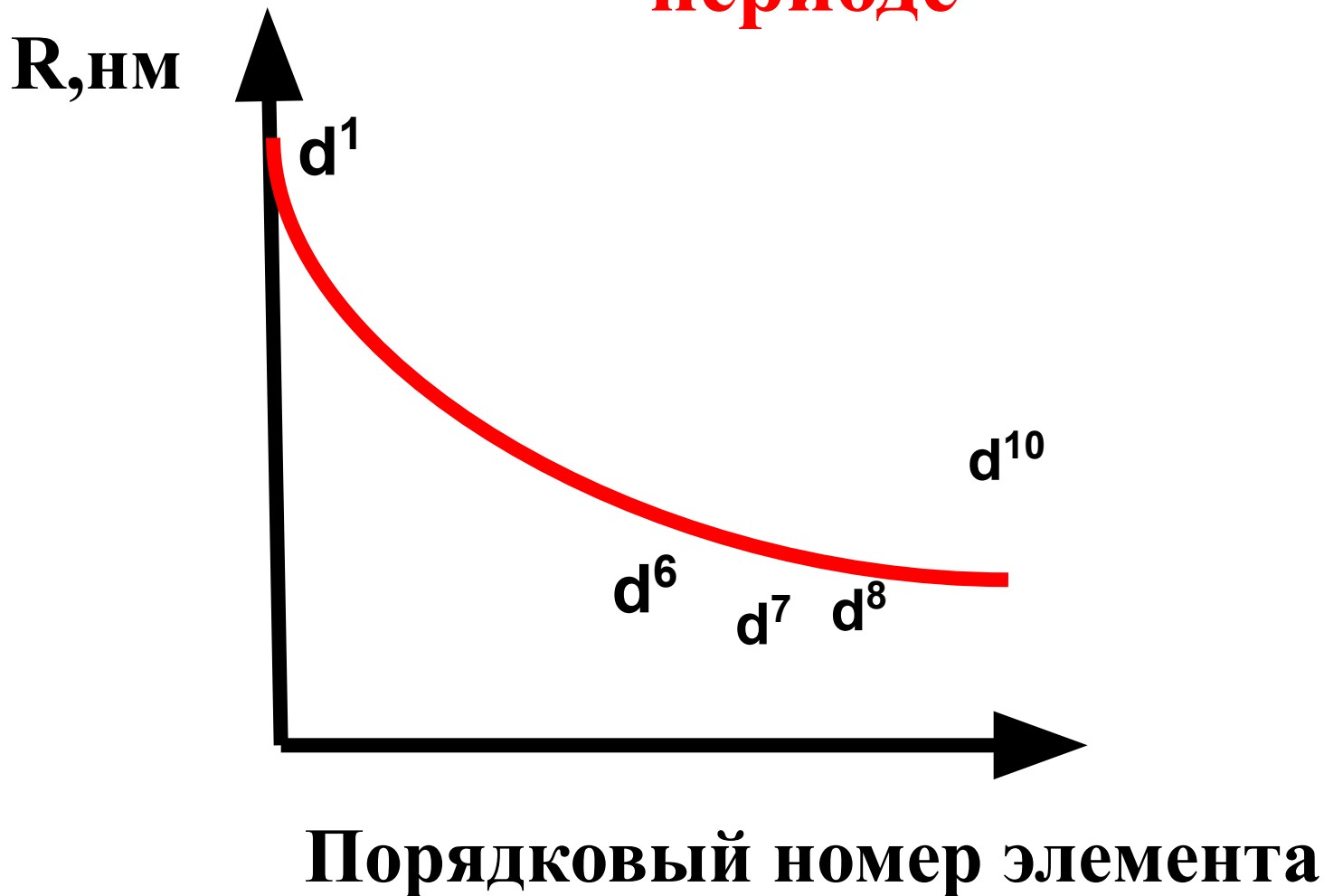
**Элементы d-блока
расположены в побочных
подгруппах I Б – VIII Б;
они являются металлами
средней и низкой
активности, уступая по
металличности элементам
s- и p-блоков.**

**Особенностью d-
элементов является
отсутствие монотонности
в изменении их свойств
как в подгруппах сверху
вниз, так и в периодах
слева направо.**

**Причиной этого явления
является эффект
d-сжатия, вызванный
проникновением внешних
d-электронов к ядру и
приводящий к
уменьшению атомного
радиуса.**

Сильнее всего эффект d-сжатия проявляется у d^1 , d^2 и d^3 –элементов, он практически отсутствует у d^9 и d^{10} –элементов.

Зависимость атомных радиусов d-элементов от их порядкового номера в периоде



**Наличие эффекта d - сжатия
является причиной появления
триад d-элементов , относящихся к
VIII Б группе.**

**Триада железа : Fe, Co, Ni.
Триады платиновых металлов:**

**Ru, Rh, Pd,
Os, Ir, Pt.**

Элементы триад

имеют сходные физико-химические и биологические свойства из-за близкого значения атомных радиусов.

Триада железа

Fe

Co

Ni

d⁶

d⁷

d⁸

R, нм

0,123

0,118

0,114

ОЭО

1,64

1,70

1,75

К важнейшим соединениям d-элементов относятся:

ОКСИДЫ



ОСНОВНЫЕ



амфотерные



КИСЛОТНЫЕ



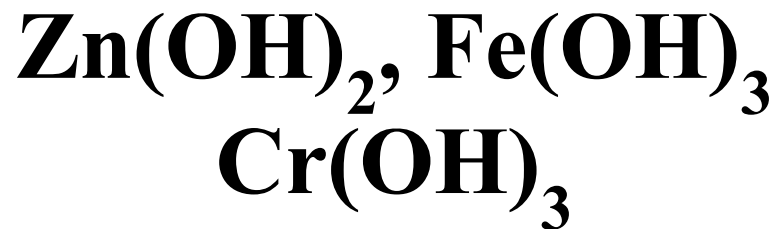
Гидроксиды



Основания



**Амфотерные
основания**



Кислоты



Гидриды

Большинство d-элементов

образуют гидриды

переменного состава

($TiH_{1,7}$; $TiH_{0,9}$),

а платиновые металлы

образуют с водородом

твердые растворы.

**Для большинства
d-элементов
характерно
многообразие
степеней окисления
атомов в соединениях.**

Степени окисления d-элементов

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
+3	+4	+5	+6	+7	+6	+5	+4	+3	+2
	+3	+4	+5	+6	+5	+4	+3	+2	
	+2	+3	+4	+5	+4	+3	+2	+1	
	+1	+2	+3	+4	+3	+2	+1		
		+1	+2	+3	+2	+1			
			+1	+2	+1				

**С ростом степени
окисления:**

а) увеличивается

**кислотность оксидов и
гидроксидов,**

б) возрастают

**окислительные свойства
атомов и их соединений**

**d-Элементы являются
лучшими
комплексообразователя-
ми, так как для них
характерны маленькие
ионные радиусы и
сравнительно высокие
степени окисления.**

**Самыми сильными
комлексообразовате-
лями являются
элементы триад. Это
обусловлено эффектом
d–сжатия.**

**В биосистемах d-
элементы
присутствуют только
в форме **комплексных
соединений с
биолигандами.****

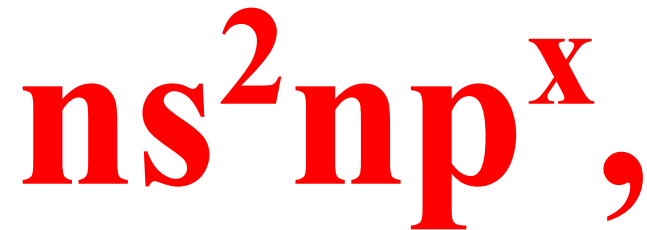
К биогенным элементам d-блока относятся Fe, Co, Mo, Cu, Zn, Mn. Они являются микроэлементами, выполняющими в организме многочисленные функции:

- активируют ферменты,**
- входят в состав гормонов и витаминов,**
- участвуют в процессах**

кровообразования и тканевого дыхания

14.4 К р-блоку

**относятся элементы с
общей формулой**



где $x = 1-6$

**Они расположены в III A – VIII A
группах.**

- **Халькогены** (VI A группа),
- **Галогены** (VII A группа),
- **Инертные газы** (VIII A группа),
- **Элементы подгрупп бора, углерода
и азота.**

Диагональ

В – At

делит р-
элементы на
металлы (под
диагональю) и
неметаллы
(над
диагональю)

10,811 ^{2,01} 5 В БОР $1s^2 2s^2 2p^1$ -3 +3	12,0107 ^{2,50} 6 С УГЛЕРОД $1s^2 2s^2 2p^2$ -4 +2 +4	14,00674 ^{3,07} 7 N АЗОТ $1s^2 2s^2 2p^3$ -3 +1 +2 +3 +4 +5	15,9994 ^{3,50} 8 O КИСЛОРОД $1s^2 2s^2 2p^4$ -2 -1 +2	18,9984032 ^{4,10} 9 F ФТОР $1s^2 2s^2 2p^5$ -1	20,1797 ^{4,84} 10 Ne НЕОН $1s^2 2s^2 2p^6$
26,981538 ^{1,47} 13 Al АЛЮМИНИЙ [Ne]3s ² 3p ¹ +3	28,0855 ^{1,74} 14 Si КРЕМНИЙ [Ne]3s ² 3p ² -4 +2 +4	30,973761 ^{2,10} 15 P ФОСФОР [Ne]3s ² 3p ³ -3 +1 +3 +4 +5	32,066 ^{2,60} 16 S СЕРА [Ne]3s ² 3p ⁴ -2 +2 +4 +6	35,4527 ^{2,83} 17 Cl ХЛОР [Ne]3s ² 3p ⁵ -1 +1 +3 +5 +7	39,948 ^{3,20} 18 Ar АРГОН [Ne]3s ² 3p ⁶
69,723 ^{1,82} 31 Ga ГАЛЛИЙ [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹ +3	72,61 ^{2,02} 32 Ge ГЕРМАНИЙ [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ² +2 +4	74,92160 ^{2,20} 33 As ЪНЬШЬОН [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ³ -3 +3 +5	78,96 ^{2,48} 34 Se СЕЛЕН [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴ -2 +2 +4 +6	79,904 ^{2,74} 35 Br БРОМ [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵ -1 +1 +3 +5 +7	83,80 ^{2,94} 36 Kr КРИПТОН [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶ +2 +4
114,818 ^{1,49} 49 In ИНДИЙ [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹ +3	118,710 ^{1,72} 50 Sn ОЛОВО [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ² +2 +4	121,760 ^{2,10} 51 Sb СУРЬМА [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ³ -3 +3 +5	127,60 ^{2,01} 52 Te ТЕЛЛУР [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴ -2 +2 +4 +6	126,90447 ^{2,21} 53 I ИОД [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵ -1 +1 +3 +5 +7	131,29 ^{2,40} 54 Xe КСЕНОН [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶ +2 +4 +6 +8
204,3833 ^{1,44} 81 Tl ТАЛЛИЙ [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹ +1 +3	207,2 ^{2,10} 82 Pb СВИНЕЦ [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ² +2 +4	208,98038 ^{2,10} 83 Bi ВИСМУТ [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³ -3 +3 +5	[209] ^{2,10} 84 Po ПОЛОНИЙ [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴ -2 +2 +4 +6	[210] ^{2,10} 85 At АСТАТ [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁵ -1 +1 +3 +5 +7	[222] ^{2,06} 86 Rn РАДОН [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶ +2 +4 +6
[282] 113 Uut [Rn]5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ¹	[285] 114 Uuq [Rn]5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ²		[289] 116 Uuh [Rn]5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ⁴		[293] 118 Uuo [Rn]5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ⁶

**В подгруппах сверху
вниз** металлические
свойства р-элементов
усиливаются, а
неметаллические
ослабевают.

**Об этом
свидетельствует
уменьшение энергии
ионизации, сродства к
электрону и
электроотрицательнос-
ти.**

**В периодах слева
направо усиливаются
неметаллические
свойства и
ослабевают
металлические.**

**Наиболее
активными
неметаллами
являются галогены
и халькогены.**

К важнейшим соединениям p-элементов относятся:

ОКСИДЫ



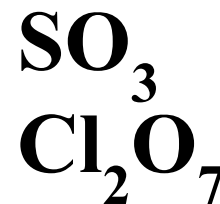
ОСНОВНЫЕ



амфотерные



КИСЛОТНЫЕ



**Кроме того, неметаллы р-
блока образуют
несолеобразующие оксиды,
имеющие высокую
физиологическую активность**



Гидроксиды

```
graph TD; A[Гидроксиды] --> B[Основания]; A --> C[Амфотерные основания]; A --> D[Кислоты]; B --- B1[Bi(OH)3]; C --- C1[Al(OH)3]; C --- C2[Pb(OH)2]; C --- C3[Sn(OH)2]; D --- D1[H2SO4]; D --- D2[HNO3];
```

Основания



**Амфотерные
основания**



Кислоты



**С увеличением
металличности атомов
усиливается основность
оксидов и гидроксидов, а
с увеличением
неметалличности -
возрастает кислотность
указанных соединений.**



Увеличение кислотности



Уменьшение кислотности

Подобно d-элементам,

p-элементы

характеризуются

многообразием

степеней окисления

атомов в их

соединениях.

**С увеличением степени
окисления атомов**

**возрастает кислотность
оксидов и гидроксидов
элементов p-блока:**



Гидриды р-металлов

$(AlH_3)_x$, SnH_2 – это

твердые

кристаллические

вещества, разлагаемые

водой и кислотами.

**Водородные соединения р-
неметаллов — газы,
растворяющиеся в воде с
образованием:**

**а) бескислородных кислот
(HCl, H₂S и др.),**

б) оснований (NH₃, PH₃, AsH₃),

Кроме того, элементы IV
А- группы **углерод и**
кремний образуют
водородные соединения
 CH_4 и **SiH_4** не
растворимые в воде и не
взаимодействующие с
ней.

В подгруппах сила бескислородных кислот уменьшается с ростом активности соответствующих неметаллов:



Уменьшение кислотности



Уменьшение кислотности

**Важнейшими
биогенными элементами
p-блока являются
неметаллы-органогены C,
O, N, P, S. Они, а также Cl,
содержатся в организме
человека в макро
количествах.**

Благодарим

за

внимание!!!