

ДЕПАРТАМЕНТ ОСВІТИ І НАУКИ ЧЕРКАСЬКОЇ ОБЛАСНОЇ
ДЕРЖАВНОЇ АДМІНІСТРАЦІЇ
ЧЕРКАСЬКИЙ ОБЛАСНИЙ ІНСТИТУТ ПІСЛЯДИПЛОМНОЇ ОСВІТИ
ПЕДАГОГІЧНИХ ПРАЦІВНИКІВ ЧЕРКАСЬКОЇ ОБЛАСНОЇ РАДИ

**Шляхи підвищення якості
природничо-математичної освіти**

*О.І.Замулко, Л.І.Даниленко,
В.П.Підгорна, Т.В.Громова,
Н.В.Саєнко, Т.В.Харченко,
І.В.Костриця, Л.В.Заруба, І.В. Белінська,
Л.А.Плужник, Т.В.Лаврік, Є.О.Рудь*

Вивчення неметалічних елементів у профільних хіміко-біологічних класах

II частина

**Черкаси
2013**

АВТОРИ:

Замулко О.І., методист лабораторії природничо-математичних дисциплін ЧОПОПП;
Даниленко Л.І., методист лабораторії природничо-математичних дисциплін ЧОПОПП;

Підгорна В.П., Громова Т.В., учителі Черкаської спеціалізованої школи I-III ступенів № 33 ім. В.Симоненка Черкаської міської ради;

Саєнко Н.В., Харченко Т.В., учителі Корсунь-Шевченківського ліцею Корсунь-Шевченківської районної ради;

Костриця І.В., учитель Монастирищенського навчально-виховного комплексу «Ліцей – загальноосвітня школа I-III ступенів «Ерудит» Монастирищенської районної ради;

Заруба Л.В., Белінська І.В., Плужник Л.А., учителі Смілянської загальноосвітньої школи I-III ступенів № 11 Смілянської міської ради;

Лаврік Т.В., Рудь Є.О. учителі Черкаської гімназії № 9 ім. О.А.Луценка Черкаської міської ради.

РЕЦЕНЗЕНТИ:

Волошенко О.В., в.о. професора кафедри педагогіки ЧОПОПП, кандидат педагогічних наук;

Смаглюк Ю.І., учитель Черкаської спеціалізованої школи I-III ступенів № 17 Черкаської міської ради.

Навчально-методичний посібник створено відповідно до чинних програм з хімії та біології для старшої школи (профільний рівень).

Мета створення посібника – забезпечити вчителів біології та хімії, які викладають у класах хіміко-біологічного профілю, комплектом дидактичних матеріалів (пізнавальні та розрахункові задачі до розділу «Неметалічні елементи»). Запропоновані типи завдань можна використовувати на різних етапах уроку, зокрема для здійснення мотивації, на етапі засвоєння нового матеріалу, закріплення, а також для підготовки до учнівських предметних олімпіад та турнірів. Завдання різноманітні за змістом і рівнем складності. У посібнику вміщено теоретичні відомості про сучасні відкриття в галузі біології та хімії, що суттєво посилять пізнавальний інтерес до біологічних та хімічних наук та сприятимуть глибокому засвоєнню програмового матеріалу.

Навчально-методичний посібник призначений для вчителів та учнів загальноосвітніх шкіл та спеціалізованих шкіл, ліцеїв, гімназій.

Затверджено на засіданні Вченої ради інституту.
Протокол № 2 від 30.05.2013 року

ЗМІСТ

I.	Вступ	4
II.	Гідроген, водень	5
III.	Галогени – р-елементи VII групи ПС	12
	Флуор, фтор	12
	Хлор	19
	Бром	33
	Йод	40
	Астат	55
IV.	Халькогени - р-елементи VI групи	61
	Оксиген, кисень, озон	61
	Сульфур, сірка	70
	Селен	81
	Телур	89
	Полоній	96
V.	р-елементи V групи ПС	101
	Нітроген	101
	Фосфор	112
	Арсен	122
VI.	р-елементи IV групи ПС	128
	Силіцій, кремній	128
VII.	Інертні (благородні) гази - р-елементи VII групи ПС	133
	Аргон	133
	Криптон	136
VIII.	Джерела інформації	138

Сульфур, сірка

Хімічний символ: S

Порядковий номер: 16

Атомна маса: 32,066 а.о.м.

Електронна конфігурація: $3s^23p^4$

Електронегативність (за Полінгом) 2,5

Ступені окиснення: -2; 0; +4; +6

Історія відкриття. Походження латинського sulfur невідоме. Російська назва елемента походить від санскритського «сера» — ясно-жовтий. Деякі вважають, що є спорідненість в сірки з старовірським «серафим» — множинним числом від сераф; буквально «сераф» означає той, що «згорає», а сірка добре горить. У староруському і старослов'янському сіркою називали будь-яку горючу речовину, у тому числі і жир. Сірка в самородному стані, а також у вигляді сірчистих сполук відома з прадавніх часів. Сірка вважалася творінням надлюдських істот зі світу духів або підземних богів. Вона входила до складу «священних» курінь при релігійних обрядах; вважалося, що запах горілої сірки відганяє злих духів. Сірка давно стала необхідним компонентом запальних сумішей для військових цілей. Вже у Гомера описані «сірчисті випари», смертельна дія виділень горючої сірки. Вона, ймовірно, входила до складу «грецького вогню», що наводив жах на противників. (X ст. н.е.). Близько VIII ст. в Китаї стали використовувати сірку в піротехнічних цілях. Споконвіку сіркою і її сполуками лікували шкірні захворювання. В період арабської алхімії виникла гіпотеза, згідно якої сірка (початок горючості) і ртуть (початок металевості) вважалися складовими частинами всіх металів. Елементарну природу сірки встановив А.Л. Лавуазьє і включив її в список неметалічних простих тіл (1789). У 1822 Е. Мічерліх виявив алотропію сірки.

Сульфур у природі. Сульфур широко поширений в природі. Він складає 0,05% маси земної кори. У вільному стані (самородна сірка) у великих кількостях зустрічається в Італії (острів Сицилія) і США. Родовища самородної сірки є в Куйбишевській області (Поволжжя), в державах Середньої Азії, в Криму і інших районах. Сульфур часто зустрічається у вигляді сполук з іншими елементами. Найважливішими його природними сполуками є сульфідні металів: FeS_2 — залізний колчедан, або пірит; ZnS — цинкова обманка; PbS — свинцевий блиск; HgS — кіновар і ін., а також солі сульфатної кислоти (кристалогідрати): $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ — гіпс, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ — глауберова сіль, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ — гірка сіль і ін. Вода морів і океанів містить сульфати натрію, магнію, кальцію. Відомо більше 200 мінералів сірки, що утворюються при ендегенних процесах. У біосфері утворюється понад 150 мінералів (переважно сульфатів); широко поширені процеси окиснення сульфідів до сульфатів, які у свою чергу відновлюються до вторинного H_2S і сульфідів. Ці реакції відбуваються за участю мікроорганізмів. Багато процесів біосфери призводять до концентрації сірки — вона накопичується в гумусі ґрунтів, вугіллі, нафті, морях і океанах ($8,9 \cdot 10^{-2}\%$), підземних водах, в озерах і солончаках. У глинах і сланцях сірки в 6 разів більше, ніж в земній корі в цілому, в гіпсі — в 200 разів, в підземних сульфатних водах — в десятки разів. У біосфері відбувається колообіг сірки: вона приноситься на материки з атмосферними опадами і повертається в океан із стоком. Джерелом сірки в геологічному минулому Землі служили головним чином продукти виверження вулканів, що містять SO_2 і H_2S . Господарська діяльність людини прискорила міграцію сірки; інтенсифікувалося окиснення сульфідів.

Будова. Існує три алотропні модифікації сірки: ромбічна, моноклінна і пластична. Проте деякі вчені виділяють дві форми сірки, кожен з яких ділять на два підтипи. Існування алотропних модифікацій сірки пов'язане з її здатністю утворювати стійкі гомоланцюги — $S - S -$. Стійкість ланцюгів пояснюється тим, що зв'язки — $S - S -$ виявляються міцнішими, ніж зв'язок в молекулі S_2 . Гомоланцюги сірки мають зигзагоподібну форму. Така форма зв'язків виникає тому, що в їх утворенні беруть участь електрони взаємно перпендикулярних р-орбіталей. Кут між ними становить 90° , але атоми сірки відштовхуються одна від одної, збільшуючи величину цього кута.

Кристалічна сірка. Кристалічна сірка має дві модифікації; одну з них, *ромбічну*, отримують з розчину сірки в сірководнеці (CS_2) випарюванням розчинника при кімнатній температурі. При цьому утворюються ромбоподібні прозорі кристали світложовтого кольору, легко розчинні в CS_2 . Ця модифікація стійка до $96^\circ C$, при вищій температурі стабільна моноклінна форма. Ромбічна і моноклінна модифікації побудовані з циклічних молекул S_8 , розміщених по вузлах ромбічних і моноклінних ґраток. Молекула S_8 має форму корони, довжини всіх зв'язків – S – S – становить 0,206 нм і кути близькі до тетраедричних 108° .

У ромбічній сірці найменший елементарний об'єм має форму прямокутного паралелепіпеда, а в разі моноклінної сірки елементарний об'єм виділяється у вигляді скошеного паралелепіпеда.

При природному охолодженні розплавленої сірки в циліндрових тиглях виростають великі кристали ромбічної модифікації із спотвореною формою (октаедри, в яких частково «зрізані» кути або грані). Такий матеріал в промисловості називається комова сірка.

Моноклінна модифікація сірки має вигляд довгих прозорих темножовтих голчастих кристалів, також розчинних в CS_2 . При охолодженні моноклінної сірки нижче $96^\circ C$ знову утворюється стабільна жовта ромбічна сірка.

Ромбічна α -S має щільність $2,07 \text{ г/см}^3$, $t_{пл}=112,8^\circ C$; моноклінна β -S має щільність $1,96 \text{ г/см}^3$, $t_{пл}=119,3^\circ C$. Енергія зв'язку S-S $225,7 \text{ кДж/моль}$.

Некристалічна сірка. Тверда сірка існує також в двох некристалічних, аморфних, формах. *Колоїдну* сірку отримують при осадженні сірки з розчину (наприклад, при кип'ятінні сірки з вапном) і фільтруванні з подальшим додаванням хлороводневої кислоти до прозорого фільтрату. Осад є дрібнодисперсною білою і добре розчинною в CS_2 сіркою. Колоїдну сірку використовують в медицині як антисептик, послаблюючий і протипаразитичний засіб у вигляді порошків і мазей.

Інша некристалічна форма – пластична сірка – утворюється при різкому охолодженні розплаву, наприклад, холодною водою. Пластична модифікація сірки утворена спіральними ланцюгами з атомів сірки з лівою і правою осями обертання. Ці ланцюжки скручені і витягнуті в одному напрямку. Пластична сірка буває темночервоного або коричневого кольору, вона каучукоподібна (щільність $2,046 \text{ г/см}^3$) і не розчиняється в CS_2 ; при зберіганні стає крихкою, жовтіє і в міру перетворення на ромбічну все краще розчиняється в CS_2 .

На додаток до цих кристалічних і аморфних форм існує проміжна форма, відома як *сірчаний цвіт* або сублімована сірка, яка утворюється конденсацією пари сірки, обминувши рідку фазу. Вона складається з найдрібніших зерен, що мають центр кристалізації і аморфну поверхню. Ця форма повільно і не повністю розчиняється в CS_2 . Після обробки аміаком для очищення від таких домішок, як арсен, виходить продукт, відомий в медицині як промита сірка, яка використовується аналогічно колоїдній сірці.

Всі алотропні модифікації сірки здатні взаємоперетворюватися. При кімнатній температурі стійка ромбічна сірка. При нагріванні вона плавиться, перетворюючись на жовту легкорухливу рідину, при подальшому нагріванні рідина загусає, оскільки в ній утворюються довгі полімерні ланцюжки. При повільному охолодженні розплаву утворюються темножовті голчасті кристали моноклінної сірки, а якщо вилити розплавлену сірку в холодну воду, вийде пластична сірка – гумоподібна структура, що складається з полімерних ланцюжків. Пластична і моноклінна сірка нестійкі і самовільно перетворюються на ромбічну.

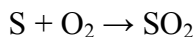
Сірка може перебувати не лише в твердому, але й в рідкому та газоподібному станах. Рідка сірка володіє незвичайною властивістю: з підвищенням температури її в'язкість збільшується. Нижче $160^\circ C$ сірка – типова рідина жовтуватого кольору, її склад відповідає формулі S_8 . З підвищенням температури кільцеві молекули S_8 починають розриватися і

з'єднуватися одна з одною, утворюючи довгі ланцюги, колір рідкої сірки стає темночервоним, в'язкість зростає, досягаючи максимуму при 200–250°C. При подальшому підвищенні температури рідка сірка світлішає, довгі ланцюги рвуться, утворюючи короткі, з меншою здатністю до переплетення, що призводить до меншої в'язкості. При температурі 444,6°C сірка починає кипіти, утворюючи оранжево-жовті пари, що складаються переважно з молекул S₈. З підвищенням температури забарвлення пари переходить в темночервоне, потім в палеве, а при 650°C в солом'яно-жовте. При подальшому нагріванні молекули S₈ дисоціюють, утворюючи рівноважні форми S₆, S₄ і S₂ при різних температурах. І, нарешті, при t >1000°C пари складаються практично з молекул S₂, а при 2000°C – з одноатомних молекул.

Хімічні властивості. Кисень проявляє лише окислювальні властивості, а сірка – і окиснювальні, і відновні. Це пояснюється тим, що в реакціях з простими речовинами-металами сірка приймає електрони ($\rightarrow S^0 + 2e$), а в реакціях з активними неметалами (O₂, F₂, Cl₂, Br₂) віддає свої електрони ($S^0 - 4e$ і $S^0 - 6e$).

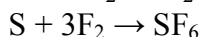
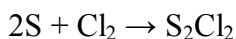
Тонкоподрібнена сірка схильна до хімічного самозагорання у присутності вологи, при контакті з окиснювачами, а також в суміші з вугіллям, жирами, маслами. Вона утворює вибухові суміші з нітратами, хлоратами і перхлоратами. Самозагорається при контакті з хлорним вапном.

На повітрі сірка горить, утворюючи сірчистий ангідрид — безбарвний газ з різким запахом:

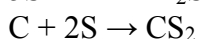
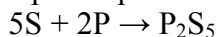


Виявлення горіння сірки є важкою проблемою. Полум'я складно виявити людським оком або відеокамерою, спектр блакитного полум'я лежить в основному в ультрафіолетовому діапазоні. За допомогою спектрального аналізу встановлено, що насправді процес окислення сірки в двоокис є ланцюговою реакцією і відбувається з утворенням ряду проміжних продуктів: монооксиду сірки S₂O₂, молекулярної сірки S₂, вільних атомів сірки S і вільних радикалів монооксиду сірки SO.

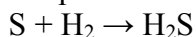
За кімнатної температури сірка реагує з фтором і хлором, проявляючи відновні властивості:



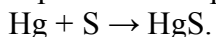
При нагріванні сірка реагує з вуглецем, кремнієм, фосфором:



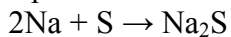
Нагріванням сірки з воднем добувають сірководень:



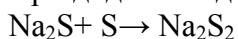
Сірка активно реагує з ртуттю тому цю реакцію використовують для видалення ртуті.



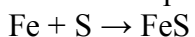
При взаємодії з металами утворює сульфід.



При додаванні до цих сульфідів сірки утворюються полісульфіди:



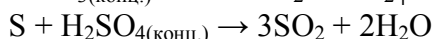
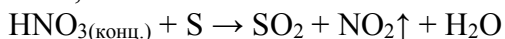
З залізом сірка реагує з виділенням тепла і світла.



Сірка при нагріванні розчиняється в лугах — реакція диспропорціонування



З концентрованими кислотами-окиснювачами сірка реагує лише при тривалому нагріванні, окислюючись:



Вплив на живі організми. Сірка в організмі постійно присутня у вигляді органічних і неорганічних сполук і є важливим біогенним елементом. Її середній вміст з розрахунку на

суху речовину складає: у морських рослинах близько 1,2%, наземних — 0,3%, в морських тваринах 0,5-2%, наземних — 0,5%. Біологічна роль сірки визначається тим, що вона входить до складу поширених в живій природі сполук: амінокислот (метіонін, цистеїн), і отже білків і пептидів; коферментів (кофермент А, ліпоєва кислота), вітамінів (біотин, тіамін), глутатиону і ін. Сульфгідрильні групи (-SH) залишків цистеїну відіграють важливу роль в структурі і каталітичній активності багатьох ферментів. Утворюючи дисульфідні зв'язки (-S-S-) всередині окремих поліпептидних ланцюгів і між ними, ці групи беруть участь в підтримці просторової структури молекул білків. У тварин сірка виявлена також у вигляді органічних сульфатів і сульфокислот — хондроїтинсірчаної кислоти (у хрящах і кістках), таурохолієвої кислоти (у жовчі), гепарину, таурину. У деяких залізовмісних білках (наприклад, феродокинах) сірка виявлена у формі кислотолабільного сульфиду. Сірка здатна до утворення багатих енергією зв'язків в макроергічних сполуках. Неорганічні сполуки сірки в організмах вищих тварин виявлені в невеликих кількостях, головним чином у вигляді сульфатів (у крові, сечі), а також роданіду (у слині, шлунковому соці, молоці, сечі). Морські організми багаті неорганічними сполуками сірки, ніж прісноводі і наземні. Для рослин і багатьох мікроорганізмів сульфат (SO_4^{2-}) разом з фосфатом і нітратом служить найважливішим джерелом мінерального живлення.

В організм людини за нормальних умов Сульфур надходить з їжею у вигляді сульфурвмісних амінокислот. В організмі людини масою 70 кг знаходиться 112 г (0,16%) Сульфуру.

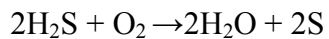
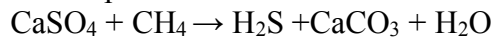
Тварини засвоюють сірку у складі органічних сполук. Автотрофні організми отримують всю сірку, що міститься в клітинах, з неорганічних сполук, головним чином у вигляді сульфатів. Здатністю до автотрофного засвоєння сірки володіють вищі рослини, багато водоростей, гриби і бактерії. Велику роль в колообігу сірки в природі відіграють мікроорганізми — десульфуруючі бактерії і сіркобактерії. Багато родоцих сірки, що розробляються, — біогенного походження.

Сірка практично не спричиняє гострих отруєнь. Мазі, що містять сірку й використовуються при лікуванні шкіряних хвороб малюків, можуть призвести до інтоксикації. Смертельна доза сірки в разі потрапляння всередину організму людини становить 12,0 г. У робітників, зайнятих на виробництві елементарної сірки, сірчаний пил та аерозолі, що містять сірку, спричиняють професійну інтоксикацію. Залежно від концентрації сірки й тривалості її впливу в робітників відбуваються зміни в легеневій, серцево-судинній, нервовій системах та в шлунково-кишковому тракті. Спостерігаються зміни в складі крові, зокрема збільшується лейкоцитоз, знижується рівень SH-груп, глутатиону, гемоглобіну. Відбуваються зміни зі слизовою оболонкою рота, виникають стоматити. Об'єм печінки збільшується, в ній порушується обмін речовин. У шлунку виникають виразки, зростає вміст хлоридної кислоти. Потовиділення підвищується (гіпергідроз). На шкірі виникає рефлекторна зміна забарвлення з білого на червоне (дермографізм) на місці подразнення та екземи. Під впливом пилу сірки руйнується рогівка ока.

Вміст Сульфуру в продуктах харчування в розрахунку на 100 г продукту (у мг): хліб — 50-69; макарони — 71-93; буряк — 7; морква — 6; диня — 10; картопля — 32; капуста — 37; томати — 12; цибуля — 65; малина — 16; виноград — 7; лимон — 10; яблука — 5; вишня — 6; слива — 6; молоко коров'яче — 29; свинина — 220; яйце куряче — 176; курятина — 186. Велика кількість Сульфуру міститься у часнику, редьці та хроні, надаючи їм своєрідного смаку.

Добування. Сірка - мінерал, характерний для осадових відкладень типу евапоритів. Її утворення пояснюють теорією епігенезу. Суть її полягає в тому, що вкраплення сірки утворилися геологічно пізніше, ніж основні породи, з яких її добувають. Ця теорія має декілька варіантів. Найпоширеніший з них передбачає, що підземні води, проникаючи крізь товщі порід, збагачуються сульфатами. Якщо такі води стикаються з родовищами нафти або природного газу, то іони сульфатів відновлюються вуглеводнями до сірководню.

Сірководень піднімається до поверхні і, окислюючись, виділяє чисту сірку в порожнинах і тріщинах порід.



В останні десятиліття знаходить все нові підтвердження один з різновидів теорії епігенезу — теорія метасоматозу (у перекладі з грецького «метасоматоз» означає заміщення). Згідно з її положенням в надрах постійно відбувається перетворення гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і ангідриту CaSO_4 на сірку і кальцит CaCO_3 . Ця теорія створена в 1935 році російськими вченими Л.М. Міропольським і Б.П. Кротовим. На її користь говорить, зокрема, той факт, що в 1961 році в Іраку було відкрито родовище Мішрак. Сірка тут знаходиться в карбонатних породах, які утворюють купол, що підтримується опорами, зануреними вглиб (у геології їх називають крилами). Крила ці складаються в основному з ангідриту і гіпсу. Така ж картина спостерігалася на російському родовищі Шорса.

Але хімізм процесу перетворення гіпсу в сірку і кальцит поки що не зрозумій, і тому немає підстав вважати теорію метасоматозу єдиною правильною. На землі і зараз існують озера (зокрема, Сірчане озеро біля Серноводська), де відбувається сингенетичне відкладення сірки і сірковмісний мул не містить ні гіпсу, ні ангідриту.

Все це означає, що різноманітність теорій і гіпотез про походження самородної сірки — результат не стільки неповноти наших знань, скільки складності явищ, що відбуваються в надрах землі. Більшість вчених вважають, що утворення сірки відбувається під впливом бактерій, особливо «тіобактерій». Часто сірка утворюється при сублімації пари сірчистої кислоти у вулканічному середовищі (у сольфатарах).

Великі родовища сірки виявлені в Техасі і Луїзіані в покривах соляних куполів (євапоритових відкладень), перекритих глинистими шарами. Сірка в цих родовищах практично не має домішок.

Сірка поширена також в Італії вздовж виходів гіпсових сірконосних пластів, які оточують Апенніни, особливо в Романьї, Марці, Калабрії і Сицилії. Сірка там перешаровується з глинистими породами, тому для її добування потрібний досить складний спосіб. На сірчаных копальнях Сицилії використовували спосіб витискування.

Інші родовища відомі в Японії і Індонезії. Найбільше родовище самородної сірки вулканічного походження знаходиться на острові Ітуруп із запасами, яких достатньо для будівництва підприємства потужністю 200 тис. тонн гранульованої сірки в рік.

Також сірка у великих кількостях міститься в природному газі в газоподібному стані (у вигляді сірководню, сірчистого ангідриду). При видобутку вона відкладається на стінках труб і устаткування, виводячи їх з ладу. Тому її уловлюють з газу щонайшвидше після видобутку. Отримана хімічно чиста дрібнодисперсна сірка є ідеальною сировиною для хімічної і гумової промисловості.

Найбільші поклади сірки зосереджені на заході України у Львівській області. Це — Немирівське, Язівське, Розвадівське та Роздільське родовища.

Сірку отримують головним чином виплавою самородної сірки безпосередньо в місцях її залягання під землею. Сірчані руди добувають різними способами — залежно від умов залягання. Поклади сірки майже завжди супроводжують скупчення отруйних газів — сполук сірки. До того ж не можна забувати про можливість її самозагорання.

Видобуток руди відкритим способом відбувається так. Крокуючі екскаватори знімають пласти порід, під якими залягає руда. Вибухами рудний пласт дроблять, після чого глиби руди відправляють на сіркоплавильний завод, де з концентрату витягують сірку.

У 1890 р. Герман Фраш, запропонував плавити сірку під землею і через свердловини, подібні нафтовим, викачувати її на поверхню. Порівняно невисока (113°C) температура плавлення сірки підтверджувала реальність ідеї Фраша. У 1890 р. почалися випробування, що привели до успіху.

Відомо декілька методів добування сірки з сірчаных руд: пароводяні, фільтраційні, термічні, центрифугальні і екстракційні.

У сірчаній самородній руді вміст сірки, зазвичай, не перевищує 30%. Для відділення порожньої породи руду піддають тонкому подрібненню і флотації з додаванням гасу. З отриманого концентрату, що містить до 80% сірки і гас, її виплавляють парою під тиском до 6 атмосфер в автоклавах, використовуючи низьку температуру плавлення. Гас сприяє кращому розділенню сірки, що опускається на дно, від часток порожньої породи, спливаючих вгору у водному шарі. Отримана сірка називається природною комовою і містить 98,6-99,3% сірки, а вихід її перевищує 80%.

Сірку отримують також при плавлі мідної руди в печі з додаванням дрібного коксу. Сірчистий газ, що утворюється при окисленні FeS, відновлюється при дії вуглецю (коксу) до сірки. При охолодженні газу, що виходить з печі, з нього виділяється газова комова сірка з вмістом 98,8-99,8% сірки. Отримують її також неповним окисненням сірководню, що видаляється з горючих газів.

Застосування. Грецька назва сірки — theion — божественне, - до цих пір збереглася як складова частина в назвах хімічних тіосополук. Це дух, вогонь, що не горить, вогненний початок, можна сказати, що їй співали «гімни божественного кохання». Сірка виступає своєрідним провідником сили природи людському суспільству. Сірка — один з філософських елементів — так звана «філософська сірка», — і світових принципів, енергія і душа природи, своєрідний «нунцій» сонця на Землі, направлений для вирішення найважливіших проблем. Мабуть, не випадково саме сіркою і вогнем були знищені Содом і Гомора. В той же час сірка, її здатність горіти і неприємний запах асоціювалися з сатаною і пеклом.

Значення сірки як одного із основних елементів природи було описане ще в середні віки. Відповідно до алхімічної теорії матерія філософського каменя була складена з абсолютно чистих «сірки», «меркурію» і «солі». Сполучені і зварені за відомими правилами, вони повинні були скласти нове тіло, яке, не будучи саме по собі металом, давало металеву досконалість ртуті, сріблу, свинцю і олову. «Сірка» і «Меркурій», складові активного і пасивного начал, були символізовані чоловіком і жінкою, звичайно королем і королевою. Поєднання короля і королеви складало філософський шлюб. Після цього союзу матерія приймає назву ребис, символізуючи нове тіло. В рукописних трактатах король одягнений в червоне, а королева в біле, оскільки «Сірка» — червона, а «Меркурій» — білий.

«Сірку» і «Меркурій» змальовували також знаками золота і срібла; це означало, що «сірка» має витягуватися із золота, а «меркурій» — з срібла. Так як «сірка» стійка, а «меркурій» леткий, то алхіміки змальовували першу левом, царем звірів, а «меркурій» — орлом, царем птахів. «Меркурій» філософів є летка частина матерії; лев — частина стійка, орел — частина летка. Філософи говорять лише про боротьбу цих двох тварин. Отже, орел, що пожирає лева, означатиме випаровування твердих частин; навпаки, лев, нападаючий на орла, означатиме осадження

Тайна життя змальовувалася також складеним з двох змій колом, одна змія була крилатою, а інша - безкрилою, що пояснює дві природи тіл — стійку і летку, сполучені разом. В цілому серед алхімічних знаків синонімами «сірки» були: гума, масло, сонце, точність або стійкість, червоний камінь, кисле молоко, шафран, мак, жовта мідь або латунь, сухе, фарба, вогонь, спирт, агент, кров, дух, червона людина, земля, цар, чоловік, безкрилий дракон, змій, лев, пес, бронза, філософське золото і таке інше.

Синонімами «Меркурію» стали: жіноче начало, біле, місяць, біле золото, сире золото, недоварене, азот, вода, молоко, біле покривало, біла манна, холод, вогкість, летючість, біла жінка, терпіння, білий свинець, скло, біла квітка.

Сірка в промисловості. Серед речей, що оточують нас, мало таких, для виготовлення яких не потрібні були б сірка і її сполуки. Папір і гума, ебоніт і сірники, тканини і ліки, косметика і пластмаси, вибухівка і фарба, добрива і отрутохімікати — ось далеко не повний перелік речей і речовин, для виробництва яких потрібний елемент №16. Для того, щоб виготовити, наприклад, автомобіль, потрібно витратити близько 14 кг сірки. Можна без перебільшення сказати, що промисловий потенціал країни досить точно визначається

вживанням сірки. Значну частину світового видобутку сірки поглинає паперова промисловість (сполуки сірки допомагають виділити целюлозу). Для того, щоб виробити одну тону целюлози, потрібно витратити більше 100 кг сірки. Багато елементарної сірки споживає і гумова промисловість — для вулканізації каучуків. Проте основний споживач сірки — хімічна промисловість. Приблизно половина сірки, що добувається в світі, йде на виробництво сульфатної кислоти. Аби отримати одну тону H_2SO_4 , потрібно спалити близько 300 кг сірки. А роль сульфатної кислоти у хімічній промисловості можна порівняти з роллю хліба в нашому харчуванні. Значна кількість сірки (і сульфатної кислоти) витрачається при виробництві вибухових речовин і сірників. Чиста, звільнена від домішок сірка потрібна для виробництва барвників і сумішей, що світяться. Сполуки сірки знаходять використання в нафтохімічній промисловості. Зокрема, вони необхідні при виготовленні антидетонаторів, змащувальних речовин для апаратури надвисоких тисків; у мастилах, що охолоджують і прискорюють обробку металів, міститься інколи до 18% сірки. Перелік прикладів, підтверджуючих першорядну вагу елементу № 16, можна було б продовжити, але не «можна обійняти неосяжне». Тому побіжно згадаємо, що сірка необхідна і таким галузям промисловості, як гірничодобувна, харчова, текстильна. Наше століття вважається століттям «екзотичних» матеріалів — трансуранових елементів, титану, напівпровідників, і так далі. Але зовні невибагливий, давно відомий елемент №16 продовжує залишатися абсолютно необхідним. Підраховано, що у виробництві 88 з 150 найважливіших хімічних продуктів використовують або саму сірку, або її сполуки.

Сірка в медицині. У медичній практиці знаходять використання сірчаний цвіт, очищена сірка і сірчане молоко. Сірчаний цвіт призначається при хворобах шкіри, головним чином, проти корости і в деяких випадках екземи; очищена сірка призначається також всередину кілька разів в день як послаблюючий засіб, в порошках; сірчане молоко володіє сильнішою послаблюючою дією. Сірка, залишаючись тривалий час в подрібненому вигляді на повітрі і у вологому просторі, окислюється в сірчисту кислоту, яка і проявляє антипаразитарну дію на деякі мікроорганізми. Послаблююча дія пояснюється також перетворенням завдяки лугам кишкового каналу на розчинний сірчистий газ і сірководень. Ці продукти викликають посилену перистальтику, завдяки якій і спостерігається послаблюючий ефект. Після введення сірки в шлунок спостерігається значне збільшення сірчаної кислоти в сечі. Частина сірки виводиться у вигляді фенілсірчаної кислоти і інших парних сполук сірчаної кислоти. Обмін речовин під впливом сірки, мабуть, трохи підвищується, і цим пояснюється схуднення після лікування натуральними сірчаними водами, яке спостерігається в деяких випадках.

Слід згадати ще про деякі складні препарати сірки для зовнішнього вживання:

- 1) розчин сірки в льняній і терпентинній оліях, гарлемський бальзам — зовні для втирання і для перев'язок при подагричних болях, при паразитарних захворюваннях шкіри, при ознобах;
- 2) сірчане мило — суміш 35 частин мильного порошку, 5 частин сірчаного цвіту і відповідної кількості спирту (парфумується бергамотною олією) — проти корости;
- 3) особливо чиста сірка застосовується в напівпровідниковій техніці і виробництві люмінофорів. Вживання рентгенолюмінофорів для рентгенівських екранів з підсилюючими властивостями дозволяє в 3-4 рази зменшити опромінення пацієнтів і медичного персоналу, а також збільшує технічні можливості апаратів.

Сірка в сільському господарстві. У сільському господарстві сірка застосовується як в елементарному вигляді, так і в різних сполуках. Вона входить до складу мінеральних добрив і препаратів для боротьби з шкідниками. Разом з фосфором, калієм і іншими елементами сірка необхідна рослинам. Втім, велика частина сірки, яка вноситься до ґрунту, не засвоюється ними, але допомагає засвоювати фосфор. Сірку вводять в ґрунт разом з фосфоритною мукою. Наявні в ґрунті бактерії окислюють її, сірчана і сірчиста кислоти, що утворюються, реагують з фосфоритами, і в результаті утворюються фосфорні сполуки, що добре засвоюються рослинами.

Довгий час вважалося, що сірка не потрібно вносити як добрива, оскільки вона надходить з атмосферними опадами і депонується в органічній речовині ґрунтів в кількостях, достатніх для обробки основних культур. Ця думка довго не спростовувалася ще і з тієї причини, що до складу багатьох традиційних добрив входила сірка і вважалася баластом. Сьогодні вчені вважають, що якщо в середньому випадає 10 кг і більше сірки на 1 гектар (3-5 мг/л), то цієї кількості сповна вистачає для обробітку будь-яких, за виключенням, можливо, сіркофільних культур, таких як капуста, турнепс і ін. В основному сірка використовується для обробки виноградників, чагарників і плодкових дерев, а також застосовується для обробки і підгодівлі худоби.

Сучасні досягнення. Сірка в будівництві автошляхів. В останній час все більше сірка використовується не лише для виготовлення і вулканізації автомобільних шин, але і для покращення якості автодоріг. Досвід використання сірки як добавки або заміни бітуму показує, що цьому сприяють три основні причини.

Перша причина полягає в можливості зниження витрат бітуму, ціни на який у зв'язку з енергетичною кризою значно збільшилася. А зменшення вмісту бітуму в сіркобітумних сумішах за рахунок добавок дешевшої і доступнішої в значних кількостях сірки забезпечує зниження витрат на формування дорожнього покриття.

Друга причина полягає в значному виснаженні запасів кам'яних матеріалів, які використовуються при накладанні шарів дорожнього покриття, який доводиться завозити з інших, як правило, віддалених районів. Вживання сіркобітумних стійких матеріалів дозволяє широко використовувати в дорожньому будівництві місцеві піщані ґрунти, слабкі кам'яні матеріали, шлаки, що також забезпечує істотний економічний ефект.

Третя причина полягає в значному поліпшенні властивостей асфальтобетонних сумішей на основі сіркобітумної суміші. До їх числа відносяться вища міцність при стискуванні, що дає можливість зменшити товщину відповідних шарів дорожнього покриття; вища теплостійкість без значного збільшення жорсткості при низьких температурах, що знижує небезпеку утворення в шарах дорожнього покриття тріщин в холодний (зимовий) час і пластичних деформацій в жаркий (літній) період; приготування сумішей на основі сіркобітумної суміші при нижчих температурах нагріву компонентів; вища стійкість сіркобітумних матеріалів до динамічних навантажень; вища стійкість до дії бензину, дизельного пального і інших органічних розчинників, що дозволяє використовувати їх при будівництві покриттів на стоянках автомобілів, станціях технічного обслуговування.

Сірка в будівництві. Останнім часом в багатьох країнах світу розширюється використання сірки для виробництва бетону. Для запобігання кристалізації сірки використовуються хімічні добавки-модифікатори. Сірчаний бетон може випускатися на звичайних асфальтобетонних установках. Готова суміш укладається у форми для збірних залізобетонних виробів або транспортується до місця укладання в автобетонозмішувачах, що обігриваються або теплоізовані. Температура суміші 107-160°C. Армування сірчаного бетону здійснюють звичайною або дисперсною арматурою, для ущільнення і обробки використовують традиційні механізми. При температурі нижче 120°C сірка кристалізується і близько 85% міцності сірчаного бетону досягається через 4-5 годин. Внаслідок високої кислотостійкості сірчаний бетон використовують при виробництві каналізаційних труб, пристроїв на хімічних заводах і тому подібне. Розроблена технологія виготовлення блоків з суміші порошкоподібної сірки із заповнювачами і невеликими кількостями води та мінеральних сумішей. Відформовані вироби негайно розпалублюють і поміщають в піч, де при 140°C сірка плавиться і зв'язує блоки в міцний матеріал.

Властивості такого бетону:

- виняткова корозійна стійкість;
- висока міцність;
- висока втомна міцність;
- низька проникність;
- швидке твердіння;

–відсутність проблем при укладанні при негативних температурах.

Використання:

- каналізаційні труби;
- залізничні шпали;
- асортимент агропромислових виробів;
- морські бурові платформи;
- конструкційні блоки, плити, панелі і інші будівельні компоненти;
- цегла і тротуарний камінь;
- черепиця;
- бордюрні камені і ринви;
- мостові настили;
- морські конструкції, корабельні корпуси і структури, схильні до дії морської води;
- бурові платформи на торф'яних, болотистих ґрунтах і в морі;
- харчові комбінати;
- агропромислові вживання, включаючи приміщення для худоби і дренажні системи;
- заводи по переробці каналізаційних стоків;
- кислотні заводи – дренажні канали, колодязі, ємкості, підлоги і стіни;
- заводи по виробництву добрив, хімічні і металургійні (електролізні) заводи, де застосовуються кислоти і розчини солей;
- робота з небезпечними відходами.

Пізнавальні завдання

I рівень

1. Напишіть рівняння реакцій між сіркою та запропонованими речовинами: мідь, кисень, водень, залізо, свинець.
2. Визначте масу піриту, яку необхідно використати для добування 89,6 л сульфур (IV) оксиду.
3. Обчисліть масу води і сульфатної кислоти, які необхідні для утворення розчину масою 380 г з масовою часткою кислоти 30%.

II рівень

4. Напишіть рівняння реакцій за схемою: сірка → сульфур (IV) оксиду → сульфур (VI) оксиду → сульфатна кислота → барій сульфат.
5. Визначте кількість теплоти, яка виділиться під час згорання сірки масою 5 кг, що містить 20% домішок, якщо термохімічне рівняння реакції має вигляд:
 $S + O_2 \rightarrow SO_2; \Delta H = -297 \text{ кДж/моль}$.
6. Яку масу розчину сульфатної кислоти з масовою часткою розчиненої речовини 60% можна добути з піриту масою 40 кг, що містить 5% домішок?

III рівень

7. З якими із перерахованих речовин буде реагувати концентрована сульфатна кислота: мідь, цинк гідроксид, алюміній оксид, хром, барій нітрат, кальцій, карбон (II) оксид, платина.
8. При розчиненні срібла масою 21,6 г в концентрованій сульфатній кислоті виділився газ, який пропустили через розчин калій гідроксиду до утворення середньої солі. Визначте масу утвореної солі, якщо вихід продукту на кожній стадії становить 90%.
9. 3 т піриту з масовою часткою домішок 2% використали для добування сульфатної кислоти. Масова частка втрат на кожній стадії виробництва становить 8%. Визначте:
а) масу 96% кислоти, яку отримали?

- б) масу 20% розчину натрій гідроксиду, яку можна нейтралізувати отриманою кислотою?
- в) масу триоксиду сульфуру, яку необхідно додати до кислоти, щоб отримати 4% олеум.

Селен

Хімічний символ: Se

Порядковий номер: 34

Атомна маса: 78.96 а.о.м.

Електронна конфігурація: $3d^{10}4s^24p^4$

Електронегативність (за Полінгом) 2,4

Ступені окиснення: -2; 0; +4; +6

Історія відкриття. Назва «селен» походить від грец. $\sigma\epsilon\lambda\eta\nu\eta$ — Місяць (Луна). Елемент названий так у зв'язку з тим, що в природі він є супутником хімічно схожого з ним телуру, названого на честь Землі. Елемент відкритий Й.Я. Берцеліусом в 1817. Збереглася розповідь самого Берцеліуса про те, як сталося це відкриття: «Я досліджував разом з Готлібом Ганом метод, який застосовують для виробництва сірчаної кислоти в Гріпсхольмі. Ми виявили в сірчаній кислоті осад, частиною червоний, частиною світло-коричневий. Цей осад видавав слабкий редьковий запах і утворював свинцевий корольок. Згідно Клапроту, такий запах служить вказівкою на присутність телуру. Цікавість, викликана надією виявити в цьому коричневому осаді новий рідкий метал, змусила мене досліджувати осад. Маючи намір відокремити телур, я не зміг, проте, відкрити в осаді жодного телуру. Тоді я зібрав все, що утворилося при утворенні сірчаної кислоти шляхом спалювання фалюньської сірки за декілька місяців, і піддав отриманий у великій кількості осад ґрунтовному дослідженню. Я знайшов, що маса (тобто осад) містить до цих пір невідомий метал, дуже схожий за своїми властивостями на телур. Відповідно до цієї аналогії я назвав нове тіло селеном (Selenium) від грецького (місяць), оскільки телур названий на ім'я Tellus — нашої планети.»

Був досліджений Герінгом, а в 1979 році Юліаном. Існує металічна і неметалічна форми селену.

Поширення у природі. Вміст селену в земній корі дуже незначний. Власних родовищ селену не зустрічається. Він знаходиться в сульфідних рудах кольорових металів в кількості тисячних і десятитисячних часток відсотка і входить в кристалічну ґратку сульфідів важких металів і заліза.

Історія селену в земній корі тісно пов'язана з історією сірки. Селен має здатність до концентрації і, не дивлячись на низький кларк, утворює 38 самостійних мінералів - природних селенідів, селенітів, селенатів і інших. Серед них слід відмітити ашаваліт $FeSe$, клаусталіт $PbSe$, тиманіт $HgSe$, гуанахуатит $Bi_2(Se, S)_3$, хастит $CoSe_2$, платиніт $PbBi_2(S, Se)_3$, науманіт (Ag_2Se) , агвіларит (Ag_4SeS) , фребольдит $(CoSe_2)$, фероселіт $(FeSe)$ та ін. У ґрунтах природних угідь вміст Селену становить $0,093 \pm 0,011$ мг/кг. У ґрунтах селеніти й селенати присутні у вигляді солей: $FeSeO_3$, $CaSeO_4$ та ін. Середній вміст Селену в річкових водах становить 0,2 мкг/л, у мінеральних водах Карпат — 1,2-54,4 мкг/л, в атмосфері — 0,4-2,5 мкг/м³. Характерні ізоморфні домішки селену в сульфідах і самородній сірці. В біосфері селен енергійно мігрує. Джерелом для накопичення селену в живих організмах служать вивержені гірські породи, вулканічні дими, вулканічні термальні води. Тому в районах сучасного і древнього вулканізму ґрунт і осадові породи нерідко збагачені селеном (в середньому в глинах і сланцях - $6 \cdot 10^{-5}\%$).

Біологічна роль. Селен входить до активного центру глутатіонпероксидази, яка руйнує надлишок пероксидів в організмі людини, захищає вітамін Е і ліпіди біологічних мембран від неконтрольованого окисного процесу, стимулює реакційну здатність SH-груп ферментів, бере участь у біологічному окисненні й фосфорилуванні, сприяє нормальному живленню м'язів.

Селен є природним антиоксидантом. Від нього залежить розвиток і старіння організму та передача спадкової інформації. Через дефіцит Селену в організмі людини можуть розвиватися різні захворювання, зокрема порушення обміну речовин, розлад функцій

щитовидної залози, зниження імунітету, серцево-судинні розлади, анемія, бронхіальна астма, цукровий діабет, імпотенція, остеохондроз та ін.

В організм людини Селен надходить з продуктами харчування й питною водою. В організмі людини масою 70 кг міститься від 3,6 мг до 14,9 мг Селену, 34 % з них депонується в м'язах, 21 % — у скелеті. Вміст Селену (мкг/г сухої маси) становить: у печінці — 0,4-2,6; у нирках — близько 4,0; у міокарді — 0,3-1,8; у волоссі — 0,36-0,60; у крові — 15,0-25,6 мкг/100 мл; у крові деяких груп людей вміст Селену становить $0,422 \pm 0,034$ мг/кг, а з віком поступово зростає. У сітківці ока людини Селен виконує роль фотоелемента, і його вміст підвищений (7 мкг).

Будова. Природний селен є сумішшю шести стійких ізотопів - ^{74}Se (0,87%), ^{76}Se (9,01%), ^{77}Se (7,58%), ^{78}Se (23,52%), ^{80}Se (49,82%), ^{82}Se (9,19%). З радіоактивних ізотопів найбільше значення має ^{75}Se з періодом напіврозпаду 121 діб. Його вміст в земній корі (кларк) $5 \cdot 10^{-6}\%$ по масі.

Селен - сірий, з металевим блиском крихкий неметал. За атмосферного тиску існує декілька десятків модифікацій селену. Найбільш стабільний сірий селен, γ - Se, з гексагональними кристалічними ґратками. Його температура плавлення становить 221°C , а кипіння 685°C . Сірий селен отримують з інших форм тривалим нагріванням і повільним охолодженням розплаву або парів селену. Його структура складається з паралельних спіральних ланцюгів. Він не розчиняється в CS_2 . Сіра форма елемента має дуже цікаву властивість: її електричний опір різко (у 1000 разів) знижується на світлі (в порівнянні з електричним опором в темряві). На межі селену з металевим провідником утворюється ділянка ланцюга, здатна пропускати струм тільки в одному напрямку. Ширина цієї забороненої зони ~ 15 еВ. Ця особливість використовується в селенових фотоелементах. Розплав сірого селену легко утворює склоподібний селен. Сірий Se переходить в червоний при розчиненні в гарячій концентрованій сульфатній кислоті і виливанні отриманого зеленого розчину у великий об'єм води.

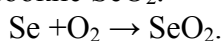
Червоний селен - неметалічний червоно-бурий порошок, розчинний в CS_2 з утворенням жовтого розчину. Сірий селен є стійкою формою, а червона модифікація - термодинамічно нестійка, при нагріванні переходить в сіру форму. З розчинів селену в CS_2 виділено три модифікації червоного кристалічного селену з моноклінічними решітками. α - Se оранжево-червоного кольору, температура плавлення 170°C . β - Se темно-червоного кольору, температура плавлення 180°C . γ - Se червоного кольору. Червоний селен містить кільцеві молекули Se_8 .

При відновленні селенистої кислоти або швидкому охолодженні пари селену утворюється аморфний червоний селен. Від ще однієї модифікації аморфного скловидного селену аморфний червоний селен відрізняється тільки розміром мікрочасток, що утворюють його молекули. При тиску 27 МПа отримана кубічна модифікація селену.

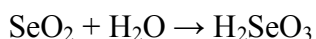
Скловидний (чорний) селен (щільність $4,28$ г/см 3 при 25°C) отримують при нагріванні будь-якої модифікації селену вище 220°C з наступним швидким охолодженням. Скловидний селен має скляний блиск, крихкий.

Хімічні властивості. Селен - аналог сірки і проявляє такі ж ступені окислення - 2 (H_2Se), +4 (SeO_2) і +6 (H_2SeO_4). Проте, на відміну від сірки, сполуки селену в ступені окислення +6 - сильніші окисники, а сполуки селену (- 2) - набагато сильніші відновники, ніж відповідні сполуки сірки.

Проста речовина - селен хімічно набагато менш активна, ніж сірка. Так, на відміну від сірки, селен не здатний горіти на повітрі самостійно. Окислювати селен вдається тільки за додаткового нагрівання, при якому він повільного горить синім полум'ям, перетворюючись на двоокис SeO_2 .

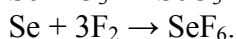
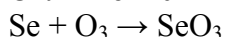


На відміну від SO_2 , SeO_2 - не газ, а кристалічна речовина, добре розчинна у воді. При взаємодії з водою утворює селенисту кислоту

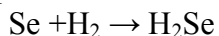


А діючи на неї сильним окисником (наприклад, HClO_3), отримують селенову кислоту H_2SeO_4 , майже таку ж сильну, як сульфатна.

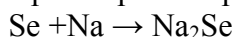
Сильні окисники (озон O_3 , фтор F_2) окислюють селен до Se^{+6} :



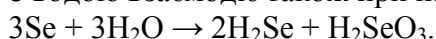
З фтором, хлором і бромом селен реагує при кімнатній температурі. З йодом селен сплавається, але йодидів не утворює. За температури вище 200°C селен реагує з воднем з утворенням селеноводню H_2Se .



При нагріванні реагує з металами, утворюючи селеніди.

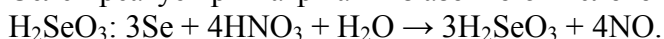


З водою взаємодіє також при нагріванні:



З неокислюючими і розведеними кислотами селен не взаємодіє. З концентрованою сульфатною кислотою селен взаємодіє на холоді. Колір розчинів, що містять полімерні катіони Se_8^+ , - зелений. З часом катіони Se_8^+ переходять в Se_4^{2+} і розчин жовтіє.

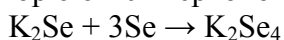
Селен реагує при нагріванні з азотною кислотою, з утворенням селенистої кислоти:



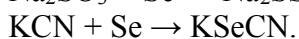
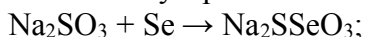
З лужними металами селен реагує (дуже бурхливо) тільки будучи розплавленим, при кип'ятінні в лужних розчинах селен диспропорціонує:



Якщо селен кип'ятять в лужному розчині, через який пропускають повітря або кисень, то утворюються червоно-коричневі розчини, поліселеніди, що містять,:



Селен взаємодіє з сульфідами і полісульфідами з утворенням тіоселенідів. При нагріванні селену з розчинами Na_2SO_3 і KCN протікають реакції:



Вплив на живі організми. Основним джерелом надходження Селену в повітря є вулкани. У рослинні організми Селен потрапляє з водою. Близько 20 видів рослин є селен-індикаторами, бо зростають на ґрунтах, багатих Селеном, і здатні накопичувати його. До них належать астрагал гвоздичний і гриби. Так, мухомор червоний містить Селен у концентрації 17,8 мг/кг сухої маси. Вміст Селену в рослинах залежить від геохімічних умов району їх поширення та концентрації Селену в ґрунтах і становить від 0,006 до 0,123 мг/кг, а в сільськогосподарських культурах — від 0,064 до 0,355 мг/кг.

Антропогенними джерелами надходження Селену в довкілля є атмосферні викиди аерозолів промислових установок, в яких спалюють вугілля, автотранспорт, стічні води електrolітних заводів; фосфоритне борошно, суперфосфат, томасшлот, комбіновані добрива, що містять Селен як технологічні домішки. Під час випалювання пачки цигарок за день у приміщення потрапляє 764-797 мкг Селену.

Токсична дія Селену під час потрапляння в організм людини трапляється рідко. Під час випадкового вдихання сполук Селену можливий розвиток бронхіту, ларинготрахеїту, гастриту, серцевого нападу. Хронічна інтоксикація Селеном можлива за умов промислового одержання його сполук, через споживання продуктів харчування та води в районах, де вміст Селену в ґрунтах високий. У людей, в організм яких систематично надходить Селен, спостерігаються шкіряні висипи, змінюється колір шкіри, випадає волосся й руйнуються нігтьові пластинки. Отруєння Селеном призводить до руйнування зубів, виникнення артритів, анемії, захворювань шлунково-кишкового тракту та нервової системи.

Вміст Селену в харчових продуктах (мг/кг): морква — 0,093; огірок — 0,058; яблука — 0,004; яйце куряче — 0,022; молоко коров'яче — 0,10; сир жирний — 0,298; м'ясо — 0,292.

Залежно від географічного розташування території вміст Селену в продуктах харчування може варіюватися.

Після кулінарної обробки разом з хлібом, мучними та круп'яними стравами до організму людини надходить 53 % Селену, з молоком і молочними продуктами — 20,8 %, з м'ясом і рибою — 6,7 %, з іншими продуктами — 5,3 %. Багаті на Селен часник, капуста та морепродукти.

Внаслідок порушення екологічного балансу, зокрема підвищення радіаційного фону, негативного впливу хімічних чинників вміст Селену в довкіллі зменшився. Селенодефіцитними зонами в Україні стали Вінницька, Київська, Луганська, Одеська, Полтавська, Тернопільська, Харківська, Хмельницька, Чернігівська області й Крим. Вміст Селену в рослинах, що виростили на селенодефіцитних ґрунтах, недостатній, а в деяких областях — критичний. Так, в пшеничному борошні Волинської області вміст Селену становить 60 мкг/кг, Київської — 78 мкг/кг, а середнє значення, що відповідає задовільному рівню забезпечення населення Селеном, становить 125-144 мкг/кг. Добова потреба в Селені для людини становить 100-250 мкг.

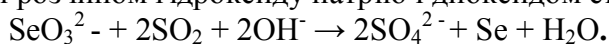
У людини основні кількості селену виявляються в м'язах (до 5000 мкг), печінці (до 1200 мкг), крові (до 1100 мкг) і легенях (до 180 мкг). Про роль селену, як важливого біоелементу свідчать наступні спостереження:

1. У мікрокількостях він міститься практично у всіх тканинах організму, за винятком жирової;
2. Профілактичний прийом його в їжу оберігає печінку, шкіру і м'язову тканину від токсичних пошкоджень отрутохімікатами, вільними радикалами, радіоактивним випромінюванням.
3. Бере участь в передачі фотосигналів сітківки очей і в процесах світлосприйняття;
4. Проявляє спорідненість до добре відомого антиоксиданту - вітаміну Е;
5. Є потужним імуномодулятором і канцеростатичним агентом (трансформує активність імунної системи таким чином, що гальмує швидкість розвитку пухлинної тканини);
6. Нормалізує роботу щитовидної залози.
7. Сприяє виведенню з організму радіонуклідів і ртуті.
8. Чинить безпосередній пошкоджувачий вплив (пряма токсична дія) на пухлинні клітини.
9. Ефективний при захворюваннях підшлункової залози і інфаркті міокарду.
10. Підтримує еластичність шкіри, прискорює загоєння ран.
11. Допомогає в лікуванні і профілактиці лупи.

Добування. Найчастіше селен добувають як побічний продукт при виробництві сульфатної кислоти. Під час випалювання FeS₂ селен накопичується в пилоочисних камерах сірчаноокислотних заводів. Цей пил служить джерелом отримання селену. Твердий селен відділяють і очищають дистиляцією, потім висушують.

Також Se можна виділяти з анодного шламу мідноелектричних установок. В обпалювальних печах для селену анодний шлам піддається сушці, а селен відгониться у вигляді газоподібного диоксиду селену. Далі селен відганяється з газів, що відходять. Чистота товарного селену складає більше 99,5% і на сьогоднішній день є можливість отримувати селен навіть вищої міри чистоти шляхом його обробки в дистиляційній печі.

Значні кількості селену отримують з шламу мідно-електролітичних виробництв, в якому селен присутній у вигляді селеніду срібла. Застосовують декілька способів отримання: окислювальне випалювання з сублімацією SeO₂; нагрівання шламу з концентрованою сульфатною кислотою, окислення сполук селену до SeO₂ з його наступною сублімацією; окислювальне спікання з содою, конверсія отриманої суміші сполук селену до сполук Se(IV) і їх відновлення до елементарного селену дією SO₂. Часто селен отримують обробляючи шлам розчином гідроксиду натрію і диоксидом сірки:



Застосування. Головними споживачами селену є електроніка, виробництво кераміки і барвників та сталеливарна промисловість.

Для електроніки з селену виготовляють пластини електричних випрямлячів, пластинки ксерографій, фотоелементи, сонячні батареї і телевізійні камери. В усіх випадках застосовується селен з ступенем чистоти 99,99-99,999%.

Сухий селеновий випрямляч складається з основи, підданої піскострумній обробці або протравленої залізної чи алюмінієвої пластини, покритої нікелем чи тонким шаром вісмуту і шаром селену завтовшки 0,50-0,75 мм. Шар селену наносять шляхом випаровування у вакуумній камері або спочатку покривають основу порошком селену, який потім спресовують протягом декількох хвилин під гідравлічним пресом з нагрітими плитами. Отриманий «сендвіч» піддають термообробці протягом 30 хвилин при температурі дещо вищій 210°C. Потім створюють штучний бар'єр, щоб збільшити опірність при проходженні струму у зворотному напрямі. Нарешті, встановлюють урівноважуючий електрод і включають селеновий випрямляч в електричну схему для доведення і поліпшення замикаючого опору.

Ксерографія - це метод відтворення зображень за допомогою світла. Цей метод особливо зручний для швидкого копіювання і розмноження листів, креслень, відбитків і для розмноження карт в картографічних відділах.

Пластинку з тонким шаром селену заряджають до високого позитивного потенціалу. Копійоване креслення проєктують світлом на заряджену поверхню селенового шару. При дії світла електричний заряд селену розряджається пропорційно інтенсивності світла, що досягає пластинки, при цьому виникає приховане зображення. Зображення проявляють шляхом напилення на пластинку порошку з негативно зарядженими частками, які прилипають до пластинки в тих місцях, які не були освітлені проєктуючим світлом. Після подальшої обробки отримане зображення можна використовувати як основну копію для отримання додаткових відбитків. Цей процес детально описаний Райднуром.

Фотоелемент (фотогальванічний елемент) класифікується також як «елемент із замикаючим шаром», оскільки він має випрямляючий шар. Термін «пластинчатий фотоелемент випрямляючого типу», очевидно, виник внаслідок аналогії конструкції механічних і електронних деталей елемента з селеновим випрямлячем. Як фотогальванічні елементи, призначені для максимального перетворення сонячного випромінювання в електричну слід розглядати Сонячні батареї.

З усіх сфер застосування селену найстарішою, і, поза сумнівом, найбільшою є скляна і керамічна промисловість. Селен додають до скла для його знебарвлення, щоб усунути зелений відтінок, що з'являється у присутності заліза. Селен реагує з кадмієм з утворенням червоного селеніду кадмію, який використовується як фарба у виробництві звичайного рубінового скла. Крім того, селенід кадмію знаходить широке застосування у виробництві кераміки і емалей. Ці так звані «скляні фарби» широко використовуються у виробництві пляшок, для виготовлення привабливих постійних написів, які замінюють паперові Кадмій-селенові літопони застосовуються в лако-фарбній промисловості для отримання стійкої до дії світла фарби червоного кольору.

В середині 30-х років одна з великих сталеливарних компаній встановила, що добавки селену до нержавіючої сталі виявляють не лише добру дегазуючу дію, але і покращують її оброблюваність, що важливо для певних марок нержавіючої сталі.

Селен також знаходить застосування в гумовій промисловості як вулканізатор в концентраціях 0,1-2% для збільшення опору нагріванню, окисленню і стиранню і підвищення пружності. Двоокис селену використовується як окисник при виготовленні однієї з чудових лікарських речовин - кортизону. Хоча двоокис селену давно відомий як окисник, було досліджено також, що при додаванні до мастильних масел вона діє як антиоксидант і тому може розглядатися як цінна добавка до них.

Селен застосовується для виготовлення фотоелементів, призначених для фотографії і для фарбування відбитків в тоні сепія.

Селен підвищує оброблюваність не лише нержавіючої сталі, але і міді. Його вводять також як добавку до полірувальних сумішей, які вживаються для поліровки мідних гальванічних покриттів. Селен використовують як вогнетривкий засіб для оболонки кабелів комунікаційних щитів. Оксихлорид селену є одним з найсильніших розчинників і застосовується для розчинення синтетичних фенольних смол, які раніше вважалися нерозчинними.

Незважаючи на те що робота по застосуванню селеніду кадмію для трубок кольорового телебачення внаслідок ефекту старіння виявилася безуспішною, дослідження з подолання цього недоліку продовжуються.

Сучасні досягнення. Вчені Іспанського національного центру дослідження раку виявили, що Селен може забезпечити захист від раку сечового міхура.

Селен є одним з найважливіших мікроелементів, який включає близько 25 білків, які називаються селенопротеїнами. Більшість з них - це ферменти з антиоксидантними властивостями, що перешкоджають руйнуванню клітин, викликаному побічними продуктами метаболізму кисню в організмі. Основне харчове джерело селену - продукти рослинного походження. Клініцисти розглянули результати 7 досліджень, проведених в Америці, Бельгії, Нідерландах і Фінляндії, і відмітили захисну дію селену проти раку сечового міхура, в основному серед жінок, що може виникнути внаслідок гендерних відмінностей в накопиченні і виділенні мінералів в жіночому організмі. Лікарі вважають, що високі добавки селену в харчуванні можуть послужити хорошою профілактикою раку сечового міхура.

Найбільш актуальним питанням залишається застосування селену для профілактики і лікування різних захворювань у дітей і підлітків, оскільки рання корекція селенового дефіциту дозволяє уберегти організм дитини від перспективи розвитку селендефіцитних захворювань. У зв'язку з цим останніми роками проведено безліч великих епідеміологічних досліджень ефективності і безпеки профілактичного застосування антиоксидантів, включаючи селен, ролі зміни оксидантного статусу в розвитку захворювань. У метааналізі Флорес-Матео Г. (2006), який включав 31 дослідження (14 когортних, 11 типу випадок-контроль і 6 рандомізованих), показано, що високий вміст селену в крові або нігтях знижує ризик розвитку ішемічної хвороби серця. Але проведені дослідження застосування селену для профілактики кардіоваскулярних захворювань поки що не дають остаточного результату відносно його ефективності. На території США і Канади проходить масштабне контрольоване дослідження «Selenium and Vitamin E Cancer Prevention Trial», що вивчає ефективність застосування селену (200 мкг/день) у 32 400 обстежуваних, результати якого будуть доступні в 2013 році. Лише тоді, можливо, будуть отримані певні докази ефективності селену і для профілактики кардіоваскулярних захворювань.

Вивчається вплив селену на ризик виникнення онкопатології. Так, в роботі Вей В. (2004) показана наявність значного зворотного зв'язку між вмістом селену в крові і раком стравоходу та некардіальним раком шлунку.

Велике значення надається забезпеченості організму селеном у виникненні нейродегенеративних захворювань (хвороба Альцгеймера, хвороба Паркінсона). Найбільш велике і добре організоване дослідження (Гао С., 2007), проведене в двох провінціях Китаю, включило 2000 чоловік і показало, що низький вміст селену в нігтях прямо корелює зі зниженням інтелекту в осіб старших 65 років. У зв'язку з цим препарати селену вважаються перспективним напрямом профілактики і лікування деменції альцгеймерівського типу. Крім того, в роботі Тил Р., Фовкес С. (2005) показано, що застосування комплексу антиоксидантів запобігає розвитку деменції у дітей з хворобою Дауна.

Важливу роль відіграє зміна антиоксидантного статусу при ішемічному інсульті. У роботі Циммерманна Ц. (2004) показано, що в першу добу після інсульту спостерігається значне зниження рівня селену. Численними експериментальними дослідженнями доведені нейропротекторні властивості селену в умовах церебральної ішемії.

Не менш інтригуючі дані отримані Харвиц Б. (2007) в результаті застосування селену у 450 ВІЛ - інфікованих хворих. Показано, що прийом селену в дозі всього 20 мкг/день протягом 9 місяців приводить до пригнічення прогресу вірусного навантаження, що дозволяє використовувати селен як просту, недорогу і безпечну додаткову терапію Віл-інфекції. Населення Росії практично позбавлене генетичного захисту від СНІДУ. Прийом фізіологічних доз селену дітьми і підлітками розглядається, як простий і легкий у виконанні спосіб підвищення стійкості до вірусу імунодефіциту людини.

Препарати селену. Початок застосування препаратів селену відноситься до 70-х років минулого століття, проте тоді основною харчовою формою селену вважалися селеніт і селенат натрію. Ці препарати відносяться до препаратів 1-го покоління. У 1984 році був отриманий синтетичний селенометионін, що має значно більшу біологічну активність в порівнянні з попередниками і став першою органічною формою селену. Відмітимо, що селенометионін, як і всі амінокислоти, може існувати у вигляді L - і D -форм, причому найбільш активною є L -форма. Нині існує декілька органічних селеновмісних препаратів: селеноцистеїн, селенопиран, ебселен та ін. Однією з форм препаратів селену є дріжджі, збагачені селеном. Показано, що на тлі застосування цієї лікарської форми концентрація селену в плазмі значно перевищує таку при застосуванні селеніту натрію. Проте найбільш перспективним є застосування так званого наноселену (форма селену з розміром часток менше 36 нм), у якого в порівнянні з іншими формами набагато нижча токсичність, що дозволяє застосовувати його в дозах, які значно перевищують добову потребу. Крім того, наноселен має так званий розмірний ефект (size effect), який проявляється в тому, що частки менших розмірів більш біологічно активні і краще накопичуються в тканинах.

Пізнавальні завдання

I рівень

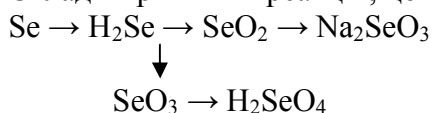
- Скласти рівняння реакцій, що відбуваються між речовинами:
 - калій і селен;
 - селенітна кислота і магній оксид;
 - селен і кисень;
 - селенатна кислота і барій гідроксид;
 - селен і хлор.
- Яку масу селенітної кислоти можна добути з диоксиду селену масою 6 кг, що містить 5 % домішок.
- Знайти масу солі, яка утвориться в результаті взаємодії селену з натрієм масою 9,2 г. Якій кількості речовини солі відповідає знайдена маса?

II рівень

- Заповніть таблицю

Назва сполуки	Молярна маса	Маса технічної речовини	Масова частка домішок	Маса чистої речовини
Калій селенід		200 г		180 г
Селенатна кислота		400 г	5%	
Диоксид селену			10%	60 г
Натрій селеніт		360 г		320

- Складіть рівняння реакцій, що відбуваються за схемою:



3. Який об'єм кисню, виміряний при температурі 23°C і тиску 1,3 атмосфери, потрібний для спалювання селеноводню масою 16,2 г.

III рівень

1. З якими із запропонованих речовин буде реагувати селен: концентрована нітратна кислота, магній, вода, сульфідна кислота, барій гідроксид, хлор, натрій селенід, кальцій оксид, карбонатна кислота, кисень. Напишіть відповідні рівняння реакцій.
2. На селен масою 49,375 г, що містить 4% домішок, подіяли 100 мл розчину натрій гідроксиду густиною 1,2 г/мл з масовою часткою лугу 40%. Утворений розчин випарили. Визначте масові частки речовин в сухому залишку, якщо відомо, що вихід продуктів реакції становить 85%.
3. На селеновмісну руду масою 40 г подіяли концентрованим розчином нітратної кислоти до припинення реакції. На доокиснення утвореного газоподібного продукту витратили 6,56 л кисню (виміряно при температурі 20°C і тиску 1,1 атмосфери). Визначте масову частку селену в руді та масу витраченого розчину нітратної кислоти, якщо масова частка розчиненої речовини в розчині становила 60%.

Телур

Хімічний символ: Te

Порядковий номер: 52

Атомна маса: 127,60 а.о.м.

Електронна конфігурація: $4d^{10}5s^25p^4$

Електронегативність (за Полінгом) 2,1

Ступені окиснення: -2; 0; +2; +4; +6

Історія відкриття. Названий Мартіном Генріхом Клапротом від латинського tellus, родовий відмінок telluris, Земля.

Елемент № 52 довгі роки застосовували лише для того, щоб продемонструвати, який насправді цей елемент, названий на честь нашої планети: «телур» — від tellus, що по-латині означає «Земля». Відкритий цей елемент майже два століття тому. У 1782 р. гірський інспектор Франц Іозеф Мюллер (згодом барон фон Рейхенштейн) досліджував золотоносну руду, знайдену в Семигір'ї, на території тодішньої Австро-Угорщини. Розшифрувати склад руди виявилось настільки складно, що її назвали *Augum problematicum* — «золото сумнівне». Саме з цього «золота» Мюллер виділив новий метал, але повної впевненості в тому, що він дійсно новий, не було. (Згодом виявилось, що Мюллер помилявся в іншому: відкритий ним елемент був новим, але до металів віднести його можна лише з великою натяжкою.) Аби розсіяти сумніви, Мюллер звернувся за допомогою до видного фахівця, шведського мінералога і хіміка-аналітика Бергмана. На жаль, вчений помер, не встигнувши закінчити аналіз надісланої речовини — в ті роки аналітичні методи були вже досить точними, але аналіз займав дуже багато часу. Елемент, відкритий Мюллером, намагалися вивчати і інші учені, проте лише через 16 років після його відкриття Мартін Генріх Клапрот — один з найбільших хіміків того часу — неспростовно довів, що цей елемент насправді новий, і запропонував для нього назву «телур».

Поширенню у природі. Вміст в земній корі Телуру $1 \cdot 10^{-6}$ % по масі. Але хоча Телуру на Землі значно менше, ніж Селену, відомо близько 100 його мінералів, що значно перевищує кількість мінералів його аналога. За своїм складом мінерали Телуру двоякі: або телуриди, або продукти окиснення телуридів в земній корі. У числі перших алтаїт $PbTe$, сильваніт $AgAuTe_4$, калаверит $AuTe_2$ і кренерит $(Au, Ag)Te_2$, що входять до числа небагатьох природних сполук золота. Відомі також природні телуриди вісмуту, ртуті - телуровісмутит Bi_2Te_3 , тетрадиміт Bi_2Te_2S . Відомі кисневі сполуки телуру, наприклад TeO_2 — телурова охра. Дуже рідко в природі зустрічається самородний телур, і разом з селеном та сіркою (японська телуриста сірка містить 0,17 % Te і 0,06 % Se). Важливе джерело телуру — мідні і свинцеві руди. Телур зустрічається також в асоціації із сульфідами Fe, Cu, Ni, Mo. Ще до відкриття цього елемента його інколи знаходили в сульфідних рудах, але не могли правильно ідентифікувати. Середній вміст Te в річковій воді становить 0,25-1,1 мкг/л, у ґрунті — 0,35 мкг/г сухої маси. Телур міститься в організмах рослин, тварин і людини.

Антропогенними джерелами надходження Телуру в довкілля є повітряні викиди промислових установок, в яких спалюють вугілля, стічні води хімічного, машинобудівного, електротехнічного виробництва, металургійна промисловість.

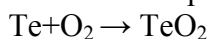
Практичного значення мінерали Телуру не мають - весь промисловий телур є попутним продуктом переробки руд інших металів.

Будова і алотропічні модифікації. Відомо 22 ізотопи елемента №52. Вісім з них - з масовими числами 120, 122, 123, 124, 125, 126, 128 і 130 - стабільні. Останні два ізотопи - найпоширеніші: 31,79 і 34,48% відповідно.

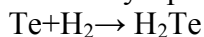
Фізичні властивості. Кристалічний телур більш всього схожий на сурму. Колір його - сріблясто-білий. У тонких шарах на просвіт червоно-коричневий, в парах — золотисто-

жовтий. Кристали - гексагональні, атоми в них утворюють спіральні ланцюги і зв'язані ковалентними зв'язками з найближчими сусідами. Тому елементарний телур можна вважати неорганічним полімером. Кристалічному телуру властивий металевий блиск, хоча за комплексом хімічних властивостей його швидше можна віднести до неметалів. Телур крихкий, його досить просто перетворити на порошок. При осадженні з розчинів виділяється аморфний телур, щільність 5,9 г/см³. При 4,2 ГПа і 25 °С утворюється модифікація із структурою типу β-Sn (Te-II). При 6,3 ГПа отримана модифікація Te-III з ромбоєдричною структурою. Te-II і Te-III проявляють властивості металів. Деякі вчені вважають, що питання про існування аморфної модифікації телуру однозначно не вирішене. При відновленні телуру з телуристої або телурової кислот випадає осад, проте до цих пір не ясно, чи є ці частинки істинно аморфними, чи це просто дуже дрібні кристали. Телур – цінний напівпровідник. Його електропровідність збільшується при освітленні.

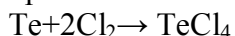
Хімічні властивості. Телур - хімічний аналог сірки і селену з різкіше вираженими металічними властивостями. Стійкий на повітрі при кімнатній температурі навіть в дрібнодисперсному стані. З киснем Телур утворює оксид (II) TeO, оксид (IV) TeO₂ і оксид (VI) TeO₃. TeO існує вище 1000 °С у газовій фазі. TeO₂ утворюється при згоранні Te на повітрі, має амфотерні властивості, важко розчинний у воді, але легко - в кислих і лужних розчинах. Під час горіння утворює блакитно-зелене полум'я. TeO₃ нестійкий, може бути отриманий лише при розкладанні телурової кислоти.



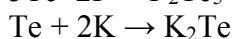
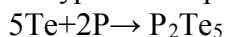
При нагріванні Телур взаємодіє з воднем з утворенням телуководню H₂Te - безбарвного отруйного газу з різким, неприємним запахом.



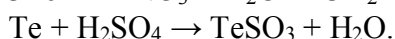
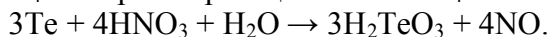
З галогенами реагує легко; для нього характерні галогеніди типу TeX₂ і TeX₄ (де X - Cl і Br); отримані також TeF₄, TeF₆; всі вони леткі, гідролізуються водою.



Телур безпосередньо взаємодіє з неметалами (S, P), а також з металами:

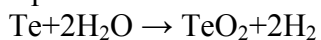


Він реагує при кімнатній температурі з концентрованими нітратною і сульфатною кислотами, в останньому випадку утворюється TeSO₃, що окислюється при нагріванні до TeOSO₄. Утворені в реакції катіони Te₄²⁺ забарвлюють розчин в червоний колір

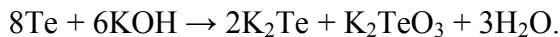


З хлоридною і розведеною сульфатною кислотами Te не взаємодіє.

При 100-160°C окислюється водою:



При кип'ятінні в лужних розчинах телур диспропорціонує з утворення телуридів і телуритів:



Сильні окиснювачі (HClO₃, KMnO₄) окиснюють Te до слабкої телурової кислоти H₆TeO₆:



Відомі інші відносно слабкі кислоти Te: телуководнева (розчин H₂Te у воді), телуриста H₂TeO₃; їх солі (відповідно телуриди, телурити а також телурати) слабо або зовсім нерозчинні у воді (за винятком солей лужних металів і амонію).

Відомі деякі органічні похідні Телуру, наприклад RTeH, диалкілтелуриди R₂Te - легкокиплячі рідини з неприємним запахом.

Вплив на живі організми. Телур застосовують все ширше і, значить, все більше зростає число тих, хто працює з ним. Біологічна роль Телуру до кінця ще не з'ясована. Ось цитата з дисертації, присвяченої телуру як промислової отрути: білі щури, яким ввели аерозоль телуру, «проявляли занепокоєння, чхали, терли мордочки, робилися млявими і

сонливими». Так само діє телур і на людей. Під час вдихання аерозолів і парів Телуру людиною можливе гостре або хронічне отруєння, яке призводить до розладів шлунково-кишкового тракту, до враження нирок, ЦНС, порушення обміну речовин, дихальної системи, кровообігу. Можливі випадки смерті.

І сам телур і його сполуки можуть викликати облісіння, впливають на склад крові, можуть блокувати різні ферментні системи. Симптоми хронічного отруєння елементарним телуром - нудота, сонливість, схуднення; повітря, що видихається, набуває неприємного часникового запаху алкілтелуридів. У нашій країні гранично допустимою концентрацією телуру в повітрі вважається $0,01 \text{ мг/м}^3$. Із сполук телуру найнебезпечніший - телуроводень H_2Te , безбарвний отруйний газ з неприємним запахом. Останнє цілком природно: телур - аналог сірки, значить, H_2Te має бути подібний до сірководню. Він подразнює бронхи, шкідливо впливає на нервову систему. Мабуть, виходячи з цієї подібності, француз Фурньє пробував лікувати телуром деякі важкі захворювання, зокрема проказу. Але без успіху - лише після багатьох років телур зміг надати медикам деякі «дрібні послуги». Точніше, не сам телур, а солі телуристої кислоти K_2TeO_3 і Na_2TeO_3 , які стали використовувати в мікробіології як барвники, що надають певного забарвлення бактеріям, які вивчаються. Так, за допомогою сполук телуру надійно виділяють з маси бактерій дифтерійну паличку.

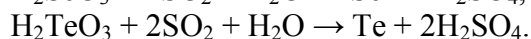
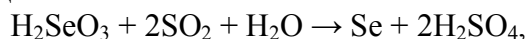
При гострих отруєннях телуром хворим вводять внутрішньовенно сироватку з глюкозою, а інколи навіть морфій. Як профілактичний засіб вживають аскорбінову кислоту. Але головна профілактика - це відмінна герметизація апаратів, автоматизація процесів, в яких беруть участь телур і його сполуки.

В організм людини Телур потрапляє з продуктами харчування і водою у кількості, що становить близько 100 мкг на добу. В організмі людини масою 70 кг міститься 7-8 мг Телуру. Вміст Телуру в сироватці крові становить близько 107 мкг/мл, у волоссі — 1,0 мкг/г сухої маси.

Виділяється Телур з організму людини через шлунково-кишковий тракт, нирки та легені. Кістки майже не виділяють Телур, який відклався в них.

Телур постійно присутній в тканинах рослин і тварин. В рослинах, які ростуть на ґрунтах, багатих Телуром, його концентрація досягає $2 \cdot 10^{-4}$ - $2,5 \cdot 10^{-3}\%$, в наземних тварин - близько $2 \cdot 10^{-6}\%$. Середній вміст Телуру (г/кг сухої маси) становить: у буряках кормових — 5,5; у горосі — 1,6; у соломі пшеничній — 7,0; у силосі кукурудзяному — 5,0; у сінні — 4,5; у дерті пшенично-житній — 7,0.

Добування. Основне джерело добування телуру - шлами електролітичного рафінування міді і свинцю. З мідної руди телур виділяють на стадії очищення чорнової міді електролізом. На дно електролізера випадає осад - шлам. Це дуже дорогий напівпродукт. Приведемо для ілюстрації склад шламу одного з канадських заводів: 49,8% міді, 1,976% золота, 10,52% срібла, 28,42% селену і 3,83% телуру. Всі ці коштовні компоненти шламу треба розділити, і для цього існує декілька способів. Найчастіше шлам розплавляють в печі, і через розплав пропускають повітря. Метали, окрім золота і срібла, окислюються, переходять в шлак. Селен і телур теж окислюються, але - в легкі оксиди, які уловлюють в спеціальних апаратах (скруберах), потім розчиняють і перетворюють на кислоти, - селенисту H_2SeO_3 і телуристу H_2TeO_3 . Якщо через цей розчин пропустити сірчистий газ SO_2 , відбудуться реакції:



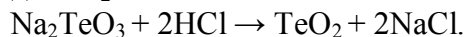
Телур і селен випадають одночасно, що вкрай небажано - вони потрібні нам порізно. Тому умови процесу підбирають так, щоб відповідно до законів хімічної термодинаміки спочатку відновлювався переважно селен. Цьому допомагає підбір оптимальної концентрації соляної кислоти, що додається в розчин.

Потім відділяють телур. Сірий порошок, що утворився, зрозуміло, містить деяку кількість селену і, крім того, сірку, свинець, мідь, натрій, кремній, алюміній, залізо, олово, сурму, вісмут, срібло, магній, золото, миш'як, хлор. Від всіх цих елементів телур доводиться

очищати спочатку хімічними методами, потім перегонкою або зонною плавкою. Природно, що з різних руд телур витягують по-різному.

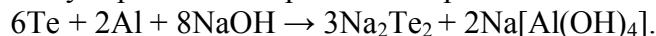
Для розподілу селену і телуру додають сірчану кислоту. При цьому випадає телур діоксид TeO_2 , а селениста кислота залишається в розчині.

Для виділення Te з шламів використовують також їх спікання з содою з наступним вилуговуванням. Te переходить в лужний розчин, з якого при нейтралізації він осідає у вигляді TeO_2 :

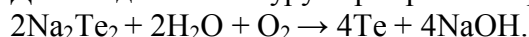


З оксиду TeO_2 телур відновлюють вугіллям.

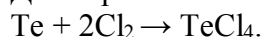
Для очищення телуру від S і Se використовують його здатність під дією відновника (Al) в лужному середовищі переходити в розчинний дителурид динатрію Na_2Te_2 :



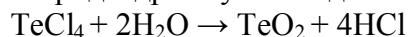
Для осадження телуру через розчин пропускають повітря або кисень:



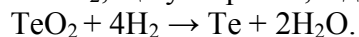
Для отримання телуру особливої чистоти його хлорують:



Тетрахлорид, що утворюється, очищають дистиляцією або ректифікацією. Потім тетрахлорид гідролізують водою:



а TeO_2 , що утворився, відновлюють воднем:



Застосування. Телур застосовується у виробництві сплавів свинцю з підвищеною пластичністю і міцністю (вживаються, наприклад, при виробництві кабелів). При введенні 0,05% Te втрати свинцю на розчинення під впливом сульфатної кислоти знижуються в 10 разів, і це використовується при виробництві свинцево-кислотних акумуляторів. Так само важлива та обставина що легований телуром свинець при дії пластичної деформації не стає менш міцним, і це дозволяє вести технологію виготовлення струмовідводів акумуляторних пластин методом холодного висікання і значно збільшити термін служби і питомі характеристики акумулятора.

Також велика його роль у виробництві напівпровідникових матеріалів і, зокрема, телуридів свинцю, вісмуту, сурми, цезію. Дуже важливе значення найближчими роками придбає виробництво телуридів лантаноїдів, їх сплавів і сплавів з селенідами металів для виробництва термоелектрогенераторів з дуже високим (до 72-78%) ККД, що дозволить застосувати їх в енергетиці і в автомобільній промисловості.

Так, наприклад, нещодавно виявлена дуже висока ТЕРМО-ЕРС в телуриді мангану (500 мкВ/К) і в його сполуці з селенідами вісмуту, сурми і лантаноїдів, що дозволяє не лише досягти дуже високого ККД в термогенераторах але і здійснити вже в одному ступені напівпровідникового холодильника охолодження аж до ділянки криогенних (температурний рівень рідкого азоту) температур і навіть нижче. Кращим матеріалом на основі телуру для виробництва напівпровідникових холодильників останніми роками став сплав телуру, вісмуту і цезію, який дозволив отримати рекордне охолодження, -237°C . В той же час, як термоелектричний матеріал, перспективний сплав телур-селен (70% селену), який має коефіцієнт термо-е.р.с близько 1200 мкВ/К.

Абсолютно виняткового значення також набули сплави КРТ (кадмій -ртуть-телур), які мають фантастичні характеристики для виявлення випромінювання від стартів ракет і спостереження за супротивником з космосу через атмосферні вікна (не має значення хмарність). КРТ є одним з найбільш дорогих матеріалів в сучасній електронній промисловості.

Ряд систем, що мають у своєму складі телур, нещодавно виявили існування в них трьох (можливо чотирьох) фаз, надпровідність в яких не зникає при температурі дещо вищій за температуру кипіння рідкого аміаку.

Окремою сферою застосування телуру є його використання в процесі вулканізації каучуку.

Телур використовується для виготовлення спеціальних марок скла (де він застосовується у вигляді двооксиду), крім того, деякі види скла на основі телуру є напівпровідниками (переваги такого скла - прозорість, легкоплавкість і електропровідність), що, в свою чергу, знайшло застосування в конструюванні спеціальної хімічної апаратури (реакторів).

Обмежене застосування телур знаходить для виробництва ламп з його парами - вони мають спектр, дуже близький до сонячного.

Сплав Телуру застосовується в компакт-дисках, які перезаписуються (зокрема, фірми Mitsubishi Chemical Corporation марки «Verbatim») для створення відбиваючого шару, що деформується.

Телур знаходить також застосування в керамічній промисловості для виробництва синьої, коричневої, червоної і чорної глазури і фарфорів, у фотографії - для тонування відбитків і в бактеріології - для забарвлення мікроорганізмів.

Телур запропонований як каталізатор для заміни селену в реакціях Кьельдаля при окисненні аскорбінової кислоти і для інгібування окиснення поліметилсилоксанів. Запропоновано також використовувати його у вигляді тетрахлориду в синтезі кетону по Фріделю і Крафтсу. Застосовується і оксид телуру для каталітичного перетворення метильних і метиленових груп на карбонільні групи в органічних синтезах.

Сучасні досягнення. Телур відомий як напівпровідниковий матеріал з вузькою забороненою зоною і привертає до себе увагу особливою чутливістю до механічних і електричних дій. Інтерес до цього матеріалу пов'язаний з тим, що він, на відміну від широко використовуваних в електронній техніці напівпровідників германію і кремнію, анізотропний, а провідність його виключно р-типу.

Роботи по вдосконаленню технології отримання досить однорідних монокристалів телуру, а також бінарних і потрійних сполук на його основі спрямовані на вирішення проблеми створення високоефективних фотодіодів, інфрачервоних фільтрів, лазерів і пластин високочутливих плівкових термобатарей. Висока фоточутливість телуру до випромінювання в інфрачервоній області спектру визначає практичну значущість телуру і сполук на його основі і створення приймачів ІЧ-випромінювання і фотоопорів. Крім того, в перспективі ці матеріали можуть бути використані для розробки високоефективних генераторів Ганна.

В найближчому майбутньому у світі можуть з'явитися комп'ютери, що працюють в тисячі разів швидше нинішніх. Спільні дослідження китайських і американських учених показали, що телурид вісмуту має прекрасні властивості, використовуючи які можна отримати нові швидкісні процесори. Сучасні електронні пристрої, як відомо, засновані на русі і збиранні електронів для роботи з інформацією. Новим ступенем розвитку обчислювальної техніки повинне стати широке застосування так званих топологічних ізоляторів (спінтроніків), де передача інформації заснована на використанні внутрішнього моменту обертання електрона, спіну. В областях, близьких до поверхонь спінтроніків, електрони переміщуються практично без опору. Це відбувається за рахунок квантового спінового ефекту Хола, а напрям руху струму визначається напрямком спіну електронів. Таким чином, при менших витратах енергії можна домогтися більшої ефективності руху електронів, ніж в сучасних електронних пристроях.

Однією з проблем, що перешкоджає початку масового використання спінтроніків, є те, що для створення спінтронного пристрою речовина повинна зберігати магнітні властивості електронів при кімнатній температурі. Тестовані ж напівпровідники в більшості своїй мали властивості спінтроніків при температурі порядку - 200°С - температурі, недосяжній при

створенні обчислювальних машин. Але виявилось, що сплав телуру і вісмуту (Bi_2Te_3) проявляє властивості спінтроніка і при кімнатній температурі. Відповідне пророцтво зробив у своїй теоретичній роботі співробітник Стенфордського університету Шоучен Чжан. Його колеги Юлинь Чень, Чжи-Сунь Шень, а також ряд китайських і американських учених провели комплексне експериментальне дослідження телуриду вісмуту і в цілому підтвердили найсприятливіші прогнози свого колеги-теоретика. Результати роботи опубліковані в журналі Science.

Пізнавальні завдання

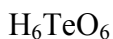
I рівень

1. Складіть рівняння реакцій взаємодії між собою наступних речовин:

- телур і бром;
 - телуроводень і кисень;
 - телур і барій;
 - вода і телур;
 - телур і натрій гідроксид;
 - телуритна кислота і магній.
2. Через посудину з порошкоподібним телуром пропустили при нагріванні водень об'ємом 6,72 л. Визначте об'єм та кількість речовини телуроводню, що при цьому утвориться.
3. Під час реакції 23 г телуру з водою за температури 150°C виділився газ, здатний відновлювати мідь з її оксиду. Визначте масу утвореної міді.

II рівень

4. Напишіть рівняння реакцій за схемою:



5. На телуровмісну руду масою 556,5 г, що містить 6% домішок, подіяли 40% розчином барій гідроксиду. Визначте масу розчину, який необхідний для реакції з телуром та масові частки солей у суміші, що утворилася.
6. В результаті реакції Телуру з сумішшю калію і натрію масою 60 г утворилася суміш солей масою 156,82 г. Визначте масові частки компонентів у вихідній та новоутвореній сумішах.

III рівень

7. З якими із перерахованих речовин буде реагувати телур: хлор, хлороводнева кислота, вода, концентрована нітратна кислота, розведена сульфатна кислота, кальцій, фосфор, барій гідроксид.
8. При дії на телур суміші концентрованих нітратної та сульфатної кислот утворився газ, на доокиснення якого витрачено 3,55 л кисню, виміряного за температури 20°C і тиску 103 кПа. Яка маса солі телуру утворилася під час реакції, якщо з нітратною кислотою прореагувало 30% телуру.
9. Телуровмісну руду масою 0,4кг, що містить 3% домішок, розчинили у 50% розчині калій гідроксиду. В результаті реакції утворилася суміш солей масою 638 г. Визначте масу розчину лугу, що вступив у реакцію та масові частки солей, що утворилися в результаті реакції. Який об'єм 25% хлоридної кислоти густиною 1,12 г/мл слід використати для добування із утворених солей телур (IV) оксиду? Яка його маса утвориться, якщо вихід продукту становить 95%?

Полоній

Хімічний символ: Po

Порядковий номер: 84

Атомна маса: 209 а.о.м. (г/моль)

Електронна конфігурація: $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$

Електронегативність (за Полінгом) 2,0

Ступені окиснення: -2; 0; +2; +4; +6

Історія відкриття. Мало хто пам'ятає, що цей елемент передбачив ще Д.І. Менделєєв. Разом з Екабором (Галієм), Екаалюмінієм (Скандієм) і Екасиліцієм (Германієм) він передбачив у 1870 році існування аналога Телуру, а в 1889 році уточнив властивості елемента з порядковим номером 84. Менделєєв назвав його Двигтелуром (на санскриті — «другий телур») і передбачив, що атомна маса нового елемента буде близька до 212. Звичайно, Менделєєв не міг передбачати, що цей елемент виявиться нестійким.

Полоній — перший радіоактивний елемент, відкритий в 1898 році подружжям Кюрі, яке шукало джерело радіоактивності в деяких мінералах, — вони випромінювали сильніше, ніж чистий уран. Мадам Кюрі тестувала одну речовину за іншою — всі, які лише могла дістати, позичити в хімічних лабораторіях, випросити в мінералогічних музеях. З усіх речовин, що не містять Уран, активними були лише сполуки Торію. Коли виявилось, що сильну активність проявляє уранова смоляна руда (в основному — оксид U_3O_8), Марія Кюрі вирішила виділити з неї хімічним шляхом новий радіоактивний елемент.

Досліди були початі з традиційного якісного аналізу мінералу за схемою, яку запропонував німецький хімік-аналітик К.Р. Фрезеніус ще в 1841 році. В результаті складних хімічних реакцій було отримано осад у вигляді чорної плівки на холодній частині ампули. Плівка була сильно радіоактивною і, вочевидь, містила новий хімічний елемент — сусід вісмуту в періодичній таблиці. Подружжя Кюрі не квапилося назвати чорний наліт на склі, який навіть не можна було зважити, новим елементом. Однієї радіоактивності було мало. Колега і друг подружжя Кюрі французький хімік Ежен Анатоль Демарсе (1852–1903), фахівець в області спектрального аналізу (у 1901 році він відкрив Європій), досліджував спектр випускання чорного нальоту і не виявив в ньому нових ліній, які могли б свідчити про присутність нового елемента. Проте в статті, опублікованій 18 липня 1898 року, подружжя Кюрі написало: «Ми думаємо, що речовина, виділена нами з уранових смол, містить невідомий доки метал, що є по аналітичних властивостях аналогом Вісмуту. Якщо існування нового металу буде підтверджено, ми пропонуємо назвати його Полонієм, по батьківщині одного з нас» (Polonia на латині — Польща).

У 1902 році німецький вчений Вільгельм Марквальд, також оголосив, що він відкрив новий елемент. Він назвав його Радіотелур. Кюрі, прочитавши нотатку про відкриття, повідомила, що це елемент Полоній, відкритий ними 4 роки тому. Марквальд не погодився з такою оцінкою, заявивши, що Полоній і Радіотелур різні елементи. Після ряду експериментів з елементом, подружжя Кюрі довело, що Полоній і Радіотелур мають один і той же період напіврозпаду. Марквальд був вимушений відступити. Це єдиний випадок, коли ще не ідентифікований новий хімічний елемент вже отримав назву! Проте виділити великі кількості Полонію першовідкривачі змогли не відразу - його в урановій руді було дуже мало. Лише у 1910 році, переробивши багато уранової руди, вдалося отримати зразок, що містить 0,1 міліграм Полонію.

Полоній в природі. Кларк Полонію (вміст в земній корі) складає $2 \cdot 10^{-14}\%$; у вивержених породах його більше. Утворюється Полоній в результаті радіоактивного розпаду довгоживучих радіоактивних елементів - Торію і Урану. Його ізотопи служать проміжними членами довгих ланцюжків розпаду (так званих рядів). Сам Уран і Торій, а також їх сполуки в чистому вигляді практично не представляють небезпеки, оскільки розпадаються дуже

повільно - їх радіоактивність мала. Проте при їх розпаді утворюється безліч радіонуклідів, які в сумі дають інтенсивнішу і небезпечнішу радіацію.

Радіонукліди Полонію входять до складу природних радіоактивних рядів:

^{210}Po ($T_{1/2} = 138,376$ доби), ^{218}Po ($T_{1/2} = 3,10$ хв) і ^{214}Po ($T_{1/2} = 1,643 \times 10^{-4}$ с) — в ряд ^{238}U ;

^{216}Po ($T_{1/2} = 0,145$ с) і ^{212}Po ($T_{1/2} = 2,99 \times 10^{-7}$ с) — в ряд Th;

^{215}Po ($T_{1/2} = 1,781 \times 10^{-3}$ с) і ^{211}Po ($T_{1/2} = 0,516$ с) — в ряд ^{235}U .

Будова. На початок 2006 року відомо 33 ізотопи Полонію в діапазоні масових чисел від 188 до 220. Крім того, відомі 10 метастабільних збуджених станів ізотопів Полонію. Стабільних ізотопів не має. Найбільш довгоживучі ізотопи, ^{209}Po і ^{208}Po мають періоди напіврозпаду 102 і 2,9 року відповідно.

Фізичні властивості. Полоній - м'який сріблясто-білий метал. Через сильну радіоактивність світиться в темряві і сильно нагрівається, тому необхідне безперервне відведення тепла. Температура плавлення полонію 254°C (трохи вища, ніж у олова), температура кипіння 962°C , тому вже при невеликому нагріванні полоній переганяється. Густина полонію майже така ж, як у міді - $9,4 \text{ г/см}^3$. У хімічних дослідженнях застосовується тільки Полоній-210, більш довгоживучі ізотопи практично не використовуються, зважаючи на важкість їх отримання при однакових хімічних властивостях.

Хімічні властивості. Хімічні властивості металевого полонію близькі до властивостей його найближчого аналога - телуру, він проявляє ступені окиснення - 2, +2, +4, +6. На повітрі полоній повільно окиснюється (швидко при нагріванні до 250°C) з утворенням червоного діоксиду PoO_2 (при охолодженні він стає жовтим в результаті перебудови кристалічної ґратки).

Відомий також і монооксид полонію PoO .

В індикаторних кількостях отримані кислотний триоксид полонія PoO_3 і солі полонієвої кислоти, не існуючої у вільному стані, - полонати K_2PoO_4 .

З галогенами утворює галогеніди складу PoX_2 , PoX_4 і PoX_6 .

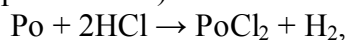
З хлором полоній реагує при нагріванні з утворенням яскраво-жовтих кристалів PoCl_4 , з бромом утворюються червоні кристали PoBr_4 , з йодом вже при 40°C полоній реагує з утворенням чорного леткого йодиду PoI_4 . Відомий і білий тетрафторид полонію PoF_4 . При нагріванні тетрагалогеніди розкладаються з утворенням стабільніших дигалогенідів, наприклад, $\text{PoCl}_4 \rightarrow \text{PoCl}_2 + \text{Cl}_2$.

Подібно до телуру полоній здатний з рядом металів утворювати хімічні сполуки - полоніди.

Полоній є єдиним хімічним елементом, який при низькій температурі утворює одноатомну просту кубічну кристалічну ґратку.

Сірководень з розчинів солей полонію виділяє чорний сульфід PoS .

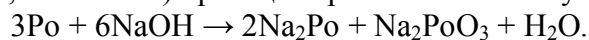
Сильна радіоактивність полонію відбивається на властивостях його сполук. Так, в розбавленій соляній кислоті полоній повільно розчиняється з утворенням рожевих розчинів (колір іонів Po^{2+}):



проте під дією власної радіації дихлорид перетворюється на жовтий PoCl_4 .

Розбавлена нітратна кислота пасивує полоній, а концентрована швидко його розчиняє.

З неметалами VI групи полоній споріднює реакція з воднем з утворенням леткого гідриду PoH_2 ($t_{\text{пл.}} = -35^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип.}} = +35^\circ\text{C}$, легко розкладається), реакція з металами (при нагріванні) з утворенням твердих полонідів чорного кольору (Na_2Po , MgPo , CaPo , ZnPo , HgPo , PtPo та ін.) і реакція з розплавленими лугами з утворенням полонідів:



У розчинах полоній існує у вигляді катіонів Po^{2+} , Po^{4+} , аніонів PoO_3^{2-} , PoO_4^{2-} , також різноманітних комплексних іонів, наприклад, PoCl_6^{2-} .

Вплив на живі організми. Полоній-210 високотоксичний, має період напіврозпаду 138 днів і 9 годин. Його питома активність (166 ТБк/г) настільки велика, що, хоча він випромінює тільки альфа-частинки, брати його руками не можна, результатом буде

променеве ураження шкіри і, можливо, усього організму: Полоній досить легко проникає всередину крізь шкірні покриви. Він небезпечний і на відстані, що перевищує довжину поширення альфа-частинок, оскільки його сполуки саморозігріваються і переходять в аерозольний стан. ГДК у водоймах і в повітрі робочих приміщень $11,1 \cdot 10^{-3}$ Бк/л і $7,41 \cdot 10^{-3}$ Бк/м³. Тому працюють з Полонієм-210 лише в герметичних боксах.

Полоній-210 в невеликих кількостях знаходиться в природі, і накопичується тютюном, внаслідок чого є одним з помітних чинників, який завдає шкоди здоров'ю курця. Інші природні ізотопи Полонію розпадаються дуже швидко, тому не встигають накопичуватися в тютюні. «Виробники тютюну виявили цей елемент більше 40 років тому, спроби вилучити його були безуспішні» - говориться в статті, дослідників з американського Стенфордського університету і клініки Майо в Рочестері.

Точних відомостей про дію радіаційного отруєння полонієм на людину не існує, оскільки досліди на людині не проводилися (проте, проводилися виміри кінетики малих доз полонію в організмі людини, а також спостереження декількох відомих випадків гострого або хронічного отруєння Полонієм). За оцінкою фахівців, опублікованою у науковому журналі *Journal of Radiological Protection* і заснованою на математичній моделі радіаційного отруєння, розробленій на основі даних дослідів над тваринами, летальна доза Полонію-210 для дорослої людини оцінюється в межах від 0,1-0,3 ГБк (0,6-2 мкг), при попаданні ізотопу в організм через легені, до 1-3 ГБк (6-18 мкг), при попаданні в організм через травний тракт.

Більш довгоживучі Полоній-208 (період напіврозпаду 2,898 роки) і Полоній-209 (період напіврозпаду 103 роки) володіють дещо меншою радіотоксичністю на одиницю ваги, обернено пропорційно до періоду напіврозпаду. Відомостей про радіотоксичність інших, короткоживучих ізотопів полонію мало. В організмі людини Полоній поводить себе подібно до своїх хімічних аналогів, Селену і Телуру, концентрується в печінці, нирках, селезінці і кістковому мозку. Період напіввиведення з організму – від 30 до 50 днів, виділяється в основному через нирки. Є повідомлення про успішне використання 2,3-димеркаптопропанолу для виведення полонію з організму щурів - 90 % тварин, яким внутрішньовенно вводилася смертельна доза Полонію-210 (9 нг/кг ваги), вижили, тоді як в контрольній групі усі щури загинули протягом півтора місяця.

Безпечна для людини доза Полонію-210 складає 7 пікограм (1 пікограм - одна трильйонна грама). Таким чином, буквально порошок полонію здатна стати смертельною для людини. Полоній-210 - одна з найбільш отруйних хімічних субстанцій. Його не можна брати голими руками - інакше можливо отримати променевиї опік, проте дотримання простих методів безпеки дозволяє спокійно працювати з цим елементом. Зокрема, полоній можна перевозити в скляних пробірках з притертими кришками.

У інструкціях по роботі з Полонієм-210, які публікує американська наукова організація *Health Physics Society*, вказано, що в лабораторії, де використовується полоній, не можна зберігати їжу, воду, косметику і ін., а також використовувати ці продукти за прямим призначенням (тобто, наприклад, пити або фарбувати губи). Харчові продукти і напої також забороняється ставити в холодильник або на полиці, де колись зберігався Полоній-210 або прилади (пробірки і ін.), що знаходилися у контакті з ним.

При потраплянні всередину організму (наприклад, в результаті ін'єкції або інгаляції) Полоній-210 вражає абсолютно усі органи. 50-90% Полонію-210 виводиться природним шляхом. 10-50%, що залишилися, проникають в кров і розносяться по усьому тілу, в більшості осідаючи в селезінці, нирках і печінці.

Людина постійно стикається з Полонієм (він утворюється при розпаді широко поширеного газу радону або при курінні тютюну, вирощеного на полі, обробленому фосфатними добривами), проте в природних умовах ці дози незначні.

Невідомо, чи використовувався раніше Полоній як отрута. Проте, за іронією долі, першою відомою жертвою Полонію стала Ірен Жоліо-Кюрі - дочка першовідкривачів Полонію. Причиною її смерті стала капсула Полонію-210, що розбилася. Це сталося в

лабораторії, де постійно працювала Ірен. Її смерть від раку сталася в 1956 році - через десятиліття після того, як стався інцидент з капсулою.

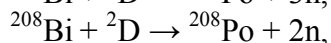
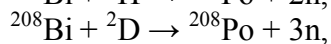
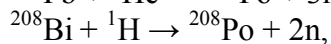
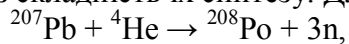
У 1991 році Міжнародне Агентство Онкологічних Досліджень International Agency for Research on Cancer опублікувало результати першого великого дослідження дії Полонію-210 на людину. У рамках цього дослідження були проведені обстеження співробітників одного з ядерних об'єктів США, що працювали там з 1944 по 1972 рік. Було відмічено, що Полоній-210 став причиною багатьох випадків виникнення раку легенів і раку нирок, це сталося навіть, не дивлячись на те, що на підприємстві украй жорстко дотримувалися техніки безпеки. У дослідженні, зокрема, приводилася наступна статистика: на ядерних об'єктах працювало близько 22,5 тис. людей, приблизно 9,4 тис. з них піддалися дії радіації, з них дії Полонію-210 - 638 чоловік.

Добування. Полоній-210 синтезують шляхом опромінення нейтронами природного вісмуту (він містить тільки ^{208}Bi) в ядерних реакторах (як проміжний продукт утворюється бета-активний ізотоп Вісмута-210):

При опроміненні вісмуту прискореними протонами утворюється Полоній-208, його відділяють від вісмуту сублимацією у вакуумі - як це робила М. Кюрі.

В Росії методику виділення полонію розробила Зінаїда Василівна Єршова (1905-1995). У 1937 вона відряджалася в Париж до Інституту радіо в лабораторію М. Кюрі (керовану у той час Ірен Жоліо-Кюрі). В результаті цього відрядження колеги стали називати її «російською мадам Кюрі». Під науковим керівництвом З.В.Єршової в країні було створено постійно діюче, екологічно чисте виробництво полонію, що дозволило реалізувати вітчизняну програму запуску місяцеходів, в яких полоній використовували як джерело тепла.

Довгоживучі ізотопи полонію досі не отримали помітного практичного застосування через складність їх синтезу. Для їх отримання можна використовувати ядерні реакції



де ^4He - альфа-частки, ^1H - прискорені протони, ^2D - прискорені дейтрони (ядра дейтерію).

Очищення полонію і виділення його з суміші з іншими металами для сучасної техніки не представляє особливо важкого завдання. Існують різні способи виділення полонію, зокрема електрохімічний, коли металевий полоній виділяють на платиновому або золотому катоді, а потім відділяють сублимацією.

Застосування. Найбільш важливий ізотоп Полоній-210 - чистий альфа-випромінювач. Частиці, що випускаються ним, гальмуються в металі і, пробігаючи в ньому всього декілька мікрометрів, втрачають свою енергію. Але енергія не з'являється і не зникає. Енергія альфа-часток Полонію перетворюється на тепло, яке можна використовувати для обігріву і яке не так вже складно перетворити на електрику. Цю енергію вже використовують і на Землі, і в космосі. Ізотоп ^{210}Po застосовують в енергетичних установках деяких штучних супутників. Зокрема, він злітав за межі Землі на радянських супутниках «Космос-84» і «Космос-90».

Чисті альфа-випромінювачі і Полоній-210 в першу чергу, мають перед іншими джерелами випромінювання декілька очевидних переваг. По-перше, альфа-частинка досить масивна і, отже, несе багато енергії. По-друге, такі випромінювачі практично не вимагають спеціальних заходів захисту: проникаюча здатність і довжина пробігу альфа-частинок мінімальні. В принципі для роботи на космічних станціях як джерела енергії прийнятні Плутоній-238, Полоній-210, Стронцій-90, Церій-144 і Кюрій-244. Але у Полонію-210 є важлива перевага перед іншими ізотопами-конкурентами - найвища питома потужність, 1210 Вт/см^3 . Він виділяє так багато теплової енергії, що це тепло здатне розплавити зразок. Щоб цього не сталося, полоній вносять у свинцеву матрицю. Сплав полонію і свинцю, що утворюється, має температуру плавлення близько 600°C - набагато більше, ніж у кожного із

складових металів. Потужність, правда, при цьому зменшується, але вона залишається досить великою - близько 150 Вт/см³.

У. Корлисс і Д. Харві, автори книги «Джерела енергії на радіоактивних ізотопах» (російською мовою ця книга вийшла в 1967 р.), пишуть: «Як показують новітні дослідження, ²¹⁰Po може бути використаний в пілотованих космічних кораблях». Як ще одну перевагу Полонію-210 вони згадують доступність цього ізотопу. У тій же книзі говориться, що вісмут і отримуваний з нього полоній легко розділяються методом іонного обміну. Отже космічна служба Полонію, мабуть, тільки починається.

А початок покладений гарний. Радіоактивний ізотоп Полоній-210 слугував паливом «печі», встановленої на «Луноході-2». Ночі на місяці дуже довгі і холодні. Протягом 14,5 земних діб місяцехід знаходився при температурі нижчій -130°C. Але в приладовому відсіку весь цей час повинна була зберігатися температура, прийнятна для складної наукової апаратури.

Полонієве джерело тепла було розміщене поза приладовим відсіком. Полоній випромінював тепло безперервно. Але тільки тоді, коли температура в приладовому відсіку падала нижче необхідної межі, газ-теплоносій, який підігрівався полонієм, починав надходити до відсіку. В інший час надлишкове тепло розсіювалося в космічний простір.

Атомну піч «Луноходу-2» відрізняли повна автономність і абсолютна надійність.

Є, правда, у полонію-210 і обмеження. Відносно малий період його напіврозпаду - всього 138 днів - ставить природну межу терміну служби радіоізотопних джерел з полонієм.

Подібні ж пристрої використовують і на Землі. Окрім них, важливі полоній-берилієві і полоній-борні джерела нейтронів, які практично не створюють γ -випромінення (але, на жаль, короткоживучі, зважаючи на малий час життя ²¹⁰Po: $T_{1/2} = 138,376$ діб). Це герметичні металеві ампули, в яких знаходиться покрита полонієм-210 керамічна пігулка з карбіду бору або карбіду берилію. Потік нейтронів з ядра атома Бору або Берилію породжують альфа-частки, що випускаються Полонієм. Такі нейтронні джерела легкі і портативні, абсолютно безпечні в роботі, дуже надійні. Латунна ампула діаметром 2 см і заввишки 4 см - радянське полоній-берилієве джерело нейтронів - щомиті дає до 90 млн. нейтронів.

Серед інших земних справ елементу №84, ймовірно, слід згадати його застосування в стандартних електродних сплавах. Ці сплави потрібні для запальних свічок двигунів внутрішнього згорання. Випромінювані Полонієм-210 альфа-частки знижують напругу, необхідну для утворення іскри, і, отже, полегшують включення двигуна.

Полоній-210 може в сплаві с легким ізотопом Літію (⁶Li) суттєво знизити критичну масу ядерного заряду, тобто бути своєрідним ядерним детонатором. Тому Полоній є стратегічним металом, тому строго обліковується, і його зберігання знаходиться під контролем у держави у зв'язку із загрозою ядерного тероризму.

р-елементи V групи ПС

Нітроген

Хімічний символ: N

Порядковий номер: 7

Атомна маса: 14,007 а.о.м. (г/моль)

Електронна конфігурація: $2s^2 2p^3$

Електронегативність (за Полінгом) 3,0

Ступені окиснення: -3; 0; +1, +2, +3, +4; +5

Історія відкриття. Вперше азот був вивчений Даніелем Резерфордом. Виконуючи завдання свого вчителя Д. Блека, він відкрив взаємодію карбон (IV) оксиду з вапняною водою.

Д. Резерфорд досліджував, яких змін зазнає повітря, коли у ньому жила і загинула жива істота. Відповідь на це питання була такою: подих тварин не лише перетворює здорове повітря в карбон (IV) оксид. Залишається частина, яка, хоча й не утворює осаду з розчином гашеного вапна, гасить полум'я і губить життя. Така перша характеристика азоту.

Майже водночас азот був ізольований і вивчений двома іншими видатними вченими Р.Кавендишем і К. Шееле. Обидва внаслідок відміну від Д. Резерфорда зрозуміли, що азот – це лише виділена з повітря, заздалегідь присутня у ньому складова частина. Треба було тільки дати новому газу назву. Ніхто на той час не надавав значення номенклатурі так, як А. Лавуазьє, і ніхто не зробив би такої грубої номенклатурної помилки, як присвоєння азоту назви «неживий». Це найменування все-таки закріпилося за азотом у французькій і російській літературі; в англосаксонських країнах віддали перевагу назві Nitrogen – «що породжує селітру», німці ж дали азоту назва Stickstoff – «задушлива матерія».

Поширення у природі. У природі Нітроген зустрічається як у вільному стані, так і у складі сполук. Азот - основний компонент повітря (75,5% за масою, 78% за об'ємом). Нітроген входить до складу рослин і організмів тварин у формі білків (білок містить в середньому 16% Нітрогену). Рослини синтезують білки, використовуючи нітрати з ґрунту. Нітрати утворюються там з атмосферного азоту і амонійних сполук, які є у ґрунті. Процес перетворення атмосферного азоту у форму, яка засвоюється рослинами і тваринами, називають фіксацією азоту.

Фіксація азоту може відбуватися двома способами:

1. В момент розряду блискавки деяка кількість азоту і кисню в атмосфері сполучається з утворенням оксидів нітрогену. Вони розчиняються у воді, утворюючи розведену нітратну кислоту, яка в свою чергу, утворює нітрати у ґрунті.

2. Атмосферний азот під дією особливих бактерій безпосередньо перетворюється у нітрати.

Ідею про те, що деякі мікроорганізми можуть зв'язувати азот повітря, першим висловив російський фізик П. Коссович. Російському біохімікові С.Н. Виноградському першому вдалося виділити з ґрунту один вид бактерій, що зв'язують азот.

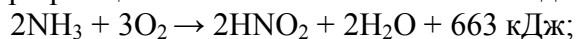
Азотфіксуючі бактерії - це бактерії, здатні засвоювати безпосередньо з атмосфери молекулярний азот. Після відмирання клітин бактерій або з їх прижиттєвими виділеннями засвоєний азот повертається в екосистему у доступній для засвоєння рослинами формі. Якби не було азотфіксуючих бактерій, весь доступний рослинам азот був би з часом вимитий у Світовий океан або перейшов у молекулярну форму і потрапив би в атмосферу, внаслідок чого ґрунти втратили б родючість. З азотфіксуючих бактерій у природі найбільш поширені бульбочкові бактерії, які вступають у симбіоз із кореневою системою бобових рослин.

Суть симбіозу бактерій з вищими рослинами полягає в тому, що при такому типі співіснування організмів партнери покладають один на одного завдання регуляції своїх

взаємовідносин з навколишнім середовищем, при цьому кожен з організмів, що вступає в симбіоз, отримує певну користь від цього. Основою для виникнення такого симбіозу є трофічні, просторові та інші типи взаємовідносин. Симбіоз буває факультативним, коли кожний з організмів за відсутності партнера може існувати самостійно, та облігатним, коли один з партнерів (або обидва) перебуває в такій залежності від іншого, що самостійно існувати не може. Як приклад можна навести симбіоз бульбочкових бактерій з рослинами родини Бобові. Проникаючи через кореневі волоски в корені бобових рослин, бульбочкові бактерії зумовлюють утворення бульбочок за рахунок розростання тканин коренів. У цих бульбочках бактерії накопичують азот, який використовують для свого обміну речовин бобові рослини. Бактерії ж отримують від рослини вуглеводи, які утворюються в процесі фотосинтезу, а також використовують мінеральні солі, які поглинаються з ґрунту коренями бобових рослин. Такий тип симбіозу, взаємовигідний для обох організмів, називають мутуалізмом.

Виноградський С.Н уперше довів, що існують особливі мікроорганізми (аноргоксиданти), що одержують енергію в результаті окислювання неорганічних речовин. Енергія, що утвориться при цьому, використовується на асиміляцію вуглекислого чи газу карбонатів; заснований на цьому процес засвоєння вуглекислого газу одержав назву хемосинтезу. Відкриття Виноградським хемосинтезу дало можливість російській мікробіології зайняти провідне положення у світі і дуже вплинуло на її розвиток в інших країнах. Виноградський С.Н. уперше (1893) виділив із ґрунту анаеробну спороносну бактерію *Clostridium pasteurianum*, що засвоює молекулярний азот.

Нітрифікуючі бактерії послідовно окиснюють аміак (NH_3) до нітритів (солі HNO_2), а потім — до нітратів (солі HNO_3). Ці бактерії поширені у водоймах і ґрунтах. Нітрифікуючі бактерії розщеплюють аміак і амонійні солі до нітратів, які засвоюються рослинами.



Нітрати також вносять у землю у формі добрив. Найважливіші природні нітрогеновмісні сполуки – натрієва селітра (NaNO_3), калієва селітра (KNO_3).

Ознаки нестачі азотних добрив у рослин. Характерними ознаками азотного голодування є повільний ріст вегетативних органів рослин і поява блідо-зеленого, навіть жовто-зеленого забарвлення листків унаслідок порушення процесів утворення хлорофілу.

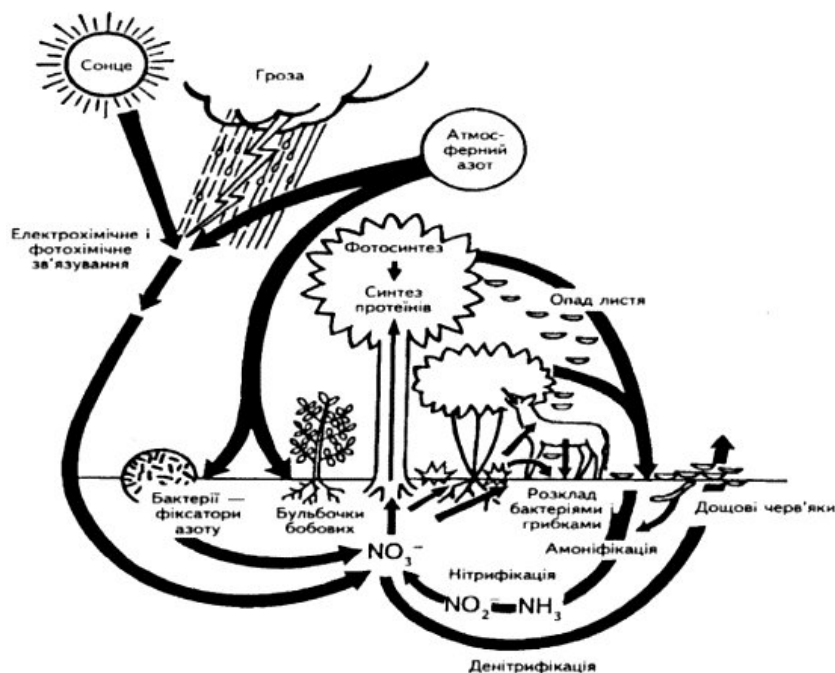
Оскільки сполуки азоту мають властивість повторно використовуватися рослиною (процес реутилізації), ознаки його нестачі спочатку виявляються на нижніх листках. Пожовтіння починається із жилок листка і поширюється до країв листової пластинки. У разі значного і тривалого азотного голодування блідо-зелене забарвлення поступово переходить у жовтий, помаранчевий і червоний кольори, після чого листки всихають і відмирають.

У злакових культур за нестачі азоту послаблюється формування колосків, вони формуються коротшими та з меншою кількістю зерен.

Колообіг Нітрогену – один з самих складних, але водночас самих ідеальних колообігів. Незважаючи на те, що азот складає біля 80% атмосферного повітря, в більшості випадків він не може бути безпосередньо використаний рослинами, так як вони не засвоюють газоподібний азот. Втручання живих істот у колообіг Нітрогену підпорядковане суворій ієрархії: лише певні категорії організмів можуть виявляти вплив на окремі фази цього циклу.

Газоподібний азот безупинно надходить до атмосфери в результаті роботи деяких бактерій, тоді як інші бактерії – фіксатори (разом з синьо-зеленими водоростями) постійно поглинають його, перетворюючи в нітрати. Неорганічним шляхом нітрати утворюються й в атмосфері в результаті електричних розрядів під час гроз. Найбільш активні споживачі азоту – бактерії на кореневій системі рослин сімейства бобових. Кожному виду цих рослин притаманні свої особливі бактерії, що перетворюють азот в нітрати. В процесі біологічного циклу нітрат-йони (NO_3^-) та йони амонію (NH_4^+), які поглинаються рослинами з ґрунтової вологи, перетворюються у білки, нуклеїнові кислоти і так далі. Потім утворюються відходи у

вигляді загиблих організмів, що є об'єктами життєдіяльності інших бактерій та грибів, перетворюючих їх в аміак. Так виникає новий цикл колообігу. Існують організми, здатні перетворювати аміак у нітріти, нітрати і в газоподібний азот. Основні ланки колообігу Нітрогену в біосфері представлені схемою на мал. 3.



Біологічна активність організмів доповнюється промисловими засобами отримання азотовмісних органічних та неорганічних речовин, багато з яких застосовуються в якості добрив для підвищення продуктивності та росту рослин. Антропогенний вплив на колообіг Нітрогену визначається наступними процесами:

- 1) спалювання палива призводить до утворення нітроген (II) оксиду, а після цього до реакцій:
 $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$,
 $4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{HNO}_3$, сприяючи випаданню кислотних дощів;
- 2) в результаті впливу деяких бактерій на добрива і відходи тваринництва утворюється оксид азоту – один з компонентів, утворюючих парниковий ефект;
- 3) видобуток корисних копалин, які містять нітрат-йони і йони амонію, для виробництва мінеральних добрив;
- 4) при збиранні врожаю з ґрунту виносяться нітрат-йони і йони амонію;
- 5) стоки з полів, ферм та каналізацій збільшують кількість нітрат-йонів і йонів амонію в водних екосистемах, що прискорює ріст водоростей і інших рослин; при розкладанні яких використовується кисень, що приводить до загибелі риб.

Будова. Природний азот складається з двох ізотопів: ^{14}N (99,6%) і ^{15}N (0,4%). Молекула азоту складається з двох атомів N_2 . Вона надзвичайно міцна. В цій молекулі Нітроген трьохвалентний, його атоми зв'язані міцним потрійним зв'язком $\text{N} \equiv \text{N}$ (один σ і два π - зв'язки). Для розриву молекули на атоми потрібно енергії 940 кДж/моль.

Фізичні властивості. Азот (в н.у.) – газ без кольору і запаху; малорозчинний у воді (у 100 об'ємах води розчиняється 2,5 об'єм азоту). Він легше за повітря, 1 л азоту має масу 1,25 г. Температура кипіння -196°C , температура плавлення -210°C .

Хімічні властивості. Для того, щоб азот вступив у хімічну реакцію, необхідна активація його молекули нагріванням, опроміненням або електричним струмом.

Характерною особливістю Нітрогену є те, що він може утворювати хімічні сполуки, проявляючи всі ступені окиснення від -3 до +5.

1. В звичайних умовах азот реагує лише з літієм:
 $6\text{Li} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{Li}_3\text{N}$

2. З іншими металами реагує при високих температурах:

$$3\text{Ca} + \text{N}_2 \rightarrow \text{Ca}_3\text{N}_2$$
 В реакціях взаємодії азоту з металами, азот виявляє окиснювальні властивості.
3. Окиснювальні властивості азоту при взаємодії з воднем (при високих температурі, тиску і в присутності каталізатора - Fe):

$$3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$$
 Окрім аміаку відомі і інші сполуки Нітрогену з Гідрогеном.
4. Азот також взаємодіє з іншими неметалами, виявляючи при цьому відновлювальні властивості.
 Наприклад, при температурі вольтової дуги азот взаємодіє з киснем:

$$\text{O}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NO}$$
5. З галогенів азот безпосередньо взаємодіє лише з фтором:

$$\text{N}_2 + 3\text{F}_2 \rightarrow 2\text{NF}_3.$$

При дії на звичайний азот електричних розрядів або при розкладанні нітриду В, Тi, Mg і Са, а також при електричних розрядах в повітрі може утворитися активний азот, що є сумішшю молекул і атомів азоту, що володіють підвищеним запасом енергії. На відміну від молекулярного, активний азот енергійно взаємодіє з киснем, воднем, парами сірки, фосфором і деякими металами.

Вплив на живі організми. Нітроген один з основних біогенних елементів, що входять до складу найважливіших речовин живих клітин - білків і нуклеїнових кислот. Проте кількість Нітрогену в організмі невелика (1-3% на суху масу). Молекулярний азот, що знаходиться в атмосфері, можуть засвоювати лише деякі мікроорганізми і синьо-зелені водорості.

Вплив нітратів на здоров'я людини. Відомо, що нітрати характеризуються досить широким спектром токсичної дії, впливаючи на організм на різних біорівнях. Забруднення навколишнього середовища фізичними, біологічними і хімічними факторами може призвести до негативних змін у стані здоров'я людини.

Гостре отруєння нітратами та нітритами. Універсальність токсичної дії обумовлена дією вільних радикалів NO^\cdot . Токсична дія нітратів полягає у гіпоксії (кисневому голодуванні тканини), що розвивається внаслідок порушення транспорту кисню крові, а також у пригніченні активності ферментних систем, що беруть участь у процесах тканинного дихання.

Нітратна інтоксикація має механізм: порушення процесів окисного фосфорилування, що обумовлені дією самих нітратів та нітритів. Результатом є високий рівень метгемоглобіну в крові, розвиток ціанозу.

При збільшенні дії нітратів в організмі розвивається стан гіпоксії. Найбільше виражений гіпоксичний стан в тканинах організму, в яких відбувається інтенсивний поділ клітин, що зумовлює ембріотоксичну, тератогенну дію нітратів (нітритів). Окремо слід зупинитися на N-нітрозосполуках. N-нітрозосполуки – представники великої групи канцерогенних речовин. Вся група нітрозосполук поділяється на нітрозаміни і нітрозаміди.

Нітрат-йони відновлюються в організмі людини до нітрит-йонів, які викликають захворювання метилобеанемії (гемоглобін взаємодіє з NO_2^- і втрачає можливість переносити кисень). В кишковому тракті нітрити перетворюються в нітрозаміни – сильні канцерогенні агенти.

При вживанні високих доз нітратів з їжею через 4-6 годин з'являється нудота, блювання, синюшність шкіряного та слизистого покривів. Наявність жирів у їжі знижує вміст нітратів.

Хронічне отруєння нітратами. З огляду на характер токсичної дії нітратів та нітритів можна очікувати, що найбільш чутливим до неї будуть діти перших днів та місяців життя.

Причини цього явища:

- 1) ембріональний гемоглобін новонароджених значно легше окиснюється нітратами, ніж гемоглобіном;

- 2) недостатньо розвинена детоксикуюча метгемоглобінредуктазна система;
- 3) у шлунку новонароджених дуже мало кислоти.

Не тільки діти чутливі до нітратів, але й особи похилого віку, хворі на анемію, з захворюванням дихальної системи, хворобами серцево-судинної системи. У дітей перших місяців життя отруєння нітратами можливе через овочевий сік, молочні суміші, що готувалися на воді, що містить нітрати. Особливо небезпечна хронічна дія нітратів для дітей.

Нітрати та нітрити негативно впливають на організм вагітної та її плід, погіршуючи показники його біофізичного профілю. Ці сполуки проникають крізь плацентарний бар'єр. Якщо мати вживала багато насичених нітратами продуктів харчування, то у новонародженої дитини вміст у крові нітратів і метгемоглобіну збільшений (розвиток гемічної гіпоксії). У крові цих дітей підвищилась концентрація білірубину і спостерігається стійка і яскраво виражена «жовтяниця новонароджених» (Н.І. Опополь, 1986).

В період, коли дитина знаходиться на грудному годуванні, стан гемічної гепоксії підтримується за рахунок надходження в її організм нітратів з молоком матері (За даними Консультативного центру Українського НДІ харчування).

Підсумовуючи все вище згадане з питань отруєння нітратами і виявлених наслідків токсичної дії їх на організм, слід зауважити, що самі по собі нітрати харчових продуктів не завдають великої шкоди здоров'ю людини. Проте їх дія на організм становить вагомий додаток до токсичної дії нітратів питної води.

Отруєння нітроген (II) оксидом. Він діє на Ц.Н.С., впливають на гемоглобін (перетворює оксигемоглобін в метгемоглобін). При легкому отруєнні спостерігається загальна слабкість, сонливість, запаморочення. При важкому отруєнні початкові симптоми посилюються, до них приєднується нудота, деколи блювання, настає напівзомлілий стан. При отруєннях середньої тяжкості різка слабкість і запаморочення продовжуються багато годин нерідко спостерігається синюшність слизових оболонок, і шкіри, прискорення пульсу. При важких отруєннях початкові ознаки нерідко зникають, але після 1-3-денної ремісії з'являється слабкість і головокружіння, спостерігається пониження кров'яного тиску, сіро-синій відтінок слизових оболонок шкіри, збільшення і хворобливість печінки, кордони серця розширені, тони глухі, пульс уповільнений. Виникають поліневрити. Кров шоколадно-бурого кольору, підвищення в'язкості. Наслідки тяжкого отруєння можуть тривати більше року, порушення асоціативних здатностей, послаблення пам'яті і м'язових сил, загальна слабкість, головна біль, запаморочення, швидка втома.

Диоксид азоту. Гостре отруєння починається – з легкого кашлю, в більш тяжких випадках – з сильного кашлю, відчуття стиску в грудях, головної болі, деколи блювання, саливації. Період відносного задовільного стану триває 2-8 год. Потім проявляються признаки наростаючого окату легенів, багато вологих хрипів, прискорене серцебиття, деколи озноб, підвищення температури. Часто виникають порушення шлунково-кишкового тракту, тошнота, блювання, пронос сильні болі в верхній частині живота.

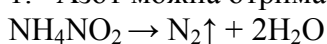
Кров'яний тиск в нормі, в крові – збільшення еритроцитів і гемоглобіну, лейкоцитоз, уповільнена РОЕ.

При хронічних отруєннях – хронічні запальні процеси верхніх дихальних шляхів, хронічні бронхіти, емфізема, пониження кров'яного тиску, зеленуватий наліт на зубах, руйнування коронок різців.

Перша допомога при отруєннях сполуками Нітрогену – перенести постраждалого на свіже повітря, забезпечити повний спокій, вдихання кисню. За призначенням – засоби для серця, при зупинці дихання – лобелін. Потім обов'язкове транспортування постраждалого в лежачому стані в стаціонар. При ознаках починаючого окату левів – внутрішньовенно 10-20мл 10% розчину хлориду кальцію, 20 мл 40% розчину глюкози з аскорбіновою кислотою (500 мг), киснева терапія.

Добування в лабораторії.

1. Азот можна отримати реакцією розкладу амоній нітриту:



Реакція екзотермічна, йде з виділенням 80 ккал (335 кДж), тому потрібно охолоджувати посуд при її протіканні (хоча для початку реакції потрібне нагрівання амоній нітриту). Практично цю реакцію виконують, додаючи по краплях насичений розчин натрій нітриту в нагрітий насичений розчин амоній сульфату. Амоній нітрит, що при цьому утворюється в результаті обмінної реакції, миттєво розкладається. Газ, що виділяється, забруднений амоніаком, нітроген (I) оксидом і киснем, від яких його очищують, послідовно пропускаючи через розчини сульфатної кислоти, ферум (II) сульфату і над розжареною міддю. Потім азот осушують.

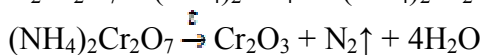
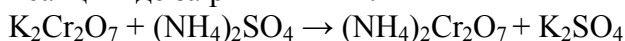
2. Пропускання аміаку над оксидом міді (II) при температурі $\sim 700^\circ\text{C}$:



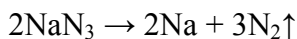
Аміак беруть з його насиченого розчину при нагріванні. Кількість CuO в 2 рази більше розрахункового. Безпосередньо перед застосуванням азот очищують від домішок кисню і аміаку пропусканням над міддю і її оксидом (II) (теж $\sim 700^\circ\text{C}$), потім сушать концентрованою сірчаною кислотою і сухим лугом. Процес відбувається досить повільно, але газ виходить досить чистий.

3. Нагрівання суміші калій дихромату і амоній сульфату (у співвідношенні 2:1 по масі).

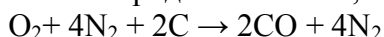
Реакція йде за рівняннями:



4. Найчистіший азот можна отримати розкладанням азидів металів (при t):

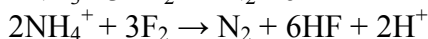
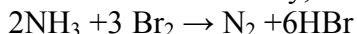


5. Так званий «повітряний», або «атмосферний» азот, тобто суміш азоту з благородними газами, отримують шляхом реакції повітря з розжареним коксом:

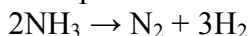


При цьому виходить так званий «генераторний», або «повітряний», газ — сировина для хімічних синтезів і паливо. При необхідності з нього можна виділити азот, поглинувши карбон (II) оксид.

6. Окиснення аміаку, або йону амонію:



7. При каталітичному розкладі аміаку при високих температурах:



Добування в промисловості. Молекулярний азот в промисловості отримують фракційною перегонкою рідкого повітря. Економічно виділення азоту з атмосфери обумовлене дешевизною методу зріджування очищеного повітря (пари води, CO_2 , пил, інші домішки видалені). Послідовні цикли стискування, охолодження і розширення такого повітря приводять до його зріджування. Рідке повітря піддають фракційній перегонці при повільному підвищенні температури. Першими виділяються благородні гази, потім азот, і залишається рідкий кисень. Очищення досягається багатократною процесів фракціонування. Таким методом виробляють багато мільйонів тонн азоту щорік, переважно для синтезу амоніаку, який є вихідною сировиною в технології виробництва різних нітрогеновмісних сполук для промисловості і сільського господарства. Крім того, очищену азотну атмосферу часто використовують, коли недопустимо присутність кисню.

Застосування. Основна частина вільного азоту, що добувається, використовується для промислового виробництва амоніаку, який потім в значних кількостях переробляється на нітратну кислоту, добрива, вибухові речовини і т.д.

Промислове використання газоподібного азоту обумовлене його інертними властивостями. Газоподібний азот пожежо- і вибухобезпечний, перешкоджає окисненню, гниттю. У нафтохімії азот застосовується для продування резервуарів і трубопроводів, перевірки роботи трубопроводів під тиском, збільшення вироблення родовищ. У гірничодобувній промисловості азот може використовуватися для створення в шахтах

вибухобезпечного середовища, для розпирання пластів породи. У виробництві електроніки азот застосовується для продування областей, що не допускають наявності окиснюючого кисню. Якщо в процесі, що традиційно проходить з використанням повітря, окиснення або гниття є негативними чинниками — азот може успішно замінити повітря.

Важливою сферою застосування азоту є його використання для подальшого синтезу різних сполук, що містять азот, таких, як аміак, азотні добрива, вибухові речовини, барвники і тому подібне. Великі кількості азоту використовуються в коксовому виробництві («сухе гасіння коксу») при вивантаженні коксу з коксових батарей, а також для «передавлювання» палива в ракетах з баків в насоси або двигуни.

У харчовій промисловості азот зареєстрований як харчова добавка E941, як газове середовище для упаковки і зберігання, хладоагент. Рідкий азот застосовується при розливанні масел і негазованих напоїв для створення надлишкового тиску і інертного середовища в м'якій тарі.

Рідкий азот часто демонструється в кінофільмах як речовина, здатна миттєво заморозити досить крупні об'єкти. Це широко поширена помилка. Навіть для заморожування квітки необхідний досить тривалий час. Це пов'язано з досить низькою теплоємністю азоту. З цієї ж причини досить важко охолоджувати, наприклад, замки до $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ і розколнувати їх одним ударом.

Літр рідкого азоту, випаровуючись і нагріваючись до $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, утворює приблизно 700 л газу. З цієї причини рідкий азот зберігають в спеціальних посудинах Дьюара з вакуумною ізоляцією відкритого типу або криогенних ємкостях під тиском. На цьому ж факті заснований принцип гасіння пожеж рідким азотом. Випаровуючись, азот витісняє кисень, необхідний для горіння, і пожежа припиняється. Оскільки азот, на відміну від води, піни або порошку, просто випаровується і вивірюється, азотне пожежогасіння — найефективніший з точки зору збереження цінностей механізм гасіння пожеж.

Заморожування рідким азотом живих істот з можливістю подальшого їх розморожування проблематична. Проблема полягає в неможливості заморозити (і розморозити) істоту достатньо швидко, щоб неоднорідність заморожування не позначилася на його життєвих функціях. Станіслав Лем, фантазуючи на цю тему в книзі «Фіаско», придумав екстрену систему заморожування азотом, в якій шланг з азотом, вибиваючи зуби, встромлювався в рот астронавта і всередину його подавався рясний потік азоту.

Застосування нітрогеновмісних сполук.

Амонійні добрива. Амоній сульфат $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ містить 20,5-21% Нітрогену і 24% Сульфуру. Це кристалічна сіль білого кольору, добре розчинна у воді, має незначну гігроскопічність, майже не злежується, добре розсівається. Добриво фізіологічно кисле. Після внесення в ґрунт амоній поглинається ґрунтом, що обмежує його втрати.

Амоній сульфат найкраще застосовувати для основного удобрення і загортати на глибину розміщення корнів на нейтральних і лужних ґрунтах. Вносять його під усі культури (особливо з родини хрестоцвітих та рис, які добре реагують на сірку).

Амоній хлористий (NH_4Cl) - побічний продукт під час виробництва соди. Це добриво містить 24-25% Нітрогену і близько 67% Хлору. Дрібнокристалічна, малогігроскопічна, розчинна у воді сіль білого або жовтуватого кольору. Добриво фізіологічно кисле, взаємодіє з ґрунтом аналогічно амоній сульфату. Враховуючи високий вміст Хлору, це добриво краще вносити восени, щоб Хлор за осінньо-зимовий період вимився у глибші шари ґрунту. Амоній хлористий не рекомендується застосовувати під культури чутливі до Хлору (картопля тютюн, виноград).

Амоніачні добрива.

Безводний амоніак (NH_3) - містить 82% Нітрогену. Отримують зрідженням газоподібного амоніаку під тиском. За зовнішнім виглядом – це безбарвна рідина, яка на повітрі бурхливо кипить і швидко випаровується. Рідкий амоніак застосовують під усі

культури на всіх типах ґрунтів, а також під підживлення просапних культур. Щоб уникнути втрат Нітрогену, вносять у добре оброблений ґрунт на глибину 10-18 см.

Під час внесення дотримуються встановлених правил техніки безпеки, оскільки це сильнодіюча отруйна речовина, яка у разі попадання на шкіру викликає опіки, а під час випаровування – обморожування.

Амоніачна вода (водний амоніак) (NH_4OH) – водний 25- і 20%-й розчин амоніаку; випускається двох сортів із вмістом 20-16 % Нітрогену. Це жовтувата рідина із запахом нашатирного спирту. Вносять амоніачну воду як основне удобрення та для підживлення просапних культур з обов'язковим загортанням у ґрунт.

Нітратні добрива.

До нітратних добрив належать натрієва і кальцієва селітри, однак їх випускають у незначних кількостях.

Натрієва селітра ($NaNO_3$) містить 15-16% Нітрогену. Це біла чи бурувато-жовта малокристалічна сіль, добре розчинна у воді. Має високу гігроскопічність, тому може злежуватися. Добриво фізіологічно лужне. При внесенні в ґрунт нітратний азот залишається в ґрунтовому розчині, а натрій поглинається ґрунтовим вбирним комплексом:

Ця форма азоту легко засвоюється рослинами, однак може вимиватися і втрачатися. Натрієву селітру краще вносити під час сівби та для підживлення на кислих ґрунтах під культури, чутливі до натрію (цукрові буряки та корнеплоди).

Кальцієва селітра [$Ca(NO_3)_2$] містить біля 17 % Нітрогену. Отримують під час нейтралізації азотної кислоти вапном. У звичайному стані - кристалічна сіль білого кольору, добре розчинна у воді. Дуже гігроскопічна і навіть за нормальних умов зберігання швидко втрачає свої властивості (пливе). Для усунення цього недоліку її гранулюють, хоча це мало поліпшує ситуацію. Добриво фізіологічно лужне. Особливості застосування такі самі як і натрієвої селітри.

Амонійно-нітратні добрива.

Аміачна селітра (NH_4NO_3) – одне з найпоширеніших азотних добрив. Містить 34% Нітрогену (50% у формі NH_4 + і 50% у формі NO_3^-). Отримують нейтралізацією нітратної кислоти амоніаком. Це фізіологічно слабкокіслова сіль білого або кремового кольору, що легко розчиняється у воді. Випускають переважно у гранульованому вигляді. Нітратна форма Нітрогену утворює легкорозчинні солі, які можуть вимиватися в глибші шари ґрунту, тобто втрачатися. Ця властивість амоніачної селітри обмежує її внесення для основного удобрення на легких ґрунтах.

Амоніачну селітру вважають універсальним добривом. Її застосовують різними способами під усі культури. Вона є незамінним добривом для підживлення озимих і просапних культур та для внесення в рядки під час сівби. Працюючи з амоніачною селітрою, треба пам'ятати, що це добриво вогне- і вибухонебезпечне.

Вапняно-аміачна селітра ($NH_4NO_3 + CaCO_3$) – амоніачна селітра, нейтралізована вапняком. Вміст Нітрогену в ній становить 18-22%. Добриво дуже гігроскопічне, тому випускається у гранульованому вигляді, що знижує здатність злежуватися. Наявне в її складі вапно повністю нейтралізує кислотність амоній нітрату, внаслідок чого на кислих ґрунтах це добриво ефективніше, ніж амоніачна селітра. Особливо ефективне під цукрові буряки, озиму пшеницю, конюшину та інші культури.

Амідні добрива.

Сечовина (карбамід) ($CO(NH_2)_2$) – найбільш концентроване тверде азотне добриво з вмістом Нітрогену 46%. Це кристалічна або гранульована речовина білого кольору, малогігроскопічна, майже не злежується під час зберігання, має високу сипучість, добре розсівається.

У ґрунті під дією уробактерій, які виділяють фермент уреазу, сечовина швидко амоніфікується і перетворюється на амоній карбонат.

Спочатку сечовина поводить себе як слаболужне добриво, тому вона також ефективна на кислих і слабокислих ґрунтах. Частина амонію під час вегетації може зазнавати нітрифікації, внаслідок чого утворюється незначна кількість нітратного Нітрогену, який легко поглинається рослинами. За таких умов реакція змінюється і відбувається незначне біологічне підкислення.

Останнім часом доведено, що органічна форма Нітрогену сечовини може частково засвоюватися рослинами без попереднього перетворення на інші форми.

Сечовину можна застосовувати на всіх типах ґрунтів під усі культури. Крім того, це найкраще добриво для позакореневого підживлення озимих і ярих зернових культур. Внесення розчину сечовини навіть у підвищених концентраціях (1-5%), на відміну від інших азотних добрив, не спричиняє опіків у рослин і сприяє підвищенню вмісту білка та клейковини в зерні.

Сучасні наукові досягнення.

Допустимий вміст нітратів та нітритів у харчових продуктах. У 1996 році комплексними токсиколого-гігієнічними дослідженнями було встановлено допустиму добову дозу прийому NO_3^- за добу – 320 мг на людину. Було також регламентовано вміст нітратів у харчових продуктів рослинного та тваринного походження. Гігієнічна регламентація допустимих концентрацій нітратів здійснюється з урахуванням кліматичних, географічних та екологічних чинників. При обґрунтуванні гігієнічних регламентацій за О.І. Циганенко (1985) слід враховувати такі чинники:

- 1) допустиму добову дозу нітратів;
- 2) середнє добове споживання продуктів;
- 3) фоновий рівень нітратів у продуктах харчування.

Фактичне (1998 – 2000 рр.) середньодушове добове навантаження нітратів на організм дорослого в Україні становить близько 45 мг/доба, тобто 40% від допустимої норми для цього набору продуктів (110 мг/доба). Для дітей віком від 3 до 7 років ці величини дорівнюють 29 – 34 мг/доба, що становить 23 – 28% від норми. Але якщо розрахувати добове навантаження нітратами на 1 кг маси тіла дорослого і дитини, тобто їх добову дозу (токсикологи для оцінки небезпечності речовин оперують саме цим поняттям), то цифри дещо зміняться. Так, якщо для дорослої людини масою 60 кг фактична добова доза дорівнює 0,76 мг/кг маси тіла, то для дітей віком від 1 до 4 років вона становитиме 2,0 – 3,0 мг/кг маси тіла, а для 4 – 6-річних дітей – 1,3 – 1,9 мг/кг їхньої маси тіла. Ці цифри вже є більшими за допустиму межу, що дорівнює 1,7 мг/кг маси тіла на добу.

Можна дійти висновку, що доросла людина одержує нітратів разом з харчовими продуктами менше за ту кількість, яка може позначитися на її здоров'ї, але страждають діти.

Вміст нітратів у рослинних продуктах. Концентрація цих хімічних забруднювачів у продуктах може бути безпечною для людини та небезпечною. Як вже раніше згадувалось, нітрати небезпечні для здоров'я людини. Однак 80% їх надходять до організму людини з харчовими продуктами, в основному з рослинними. Нітрати асимілюються в різних частинах рослин. Цей процес відбувається в три етапи:

- 1) надходження нітратів у рослинну клітину;
- 2) відновлення NO_3^- до NH_4^- ;
- 3) включення Нітрогену у відновленій формі до складу амінокислот, з яких далі утворюються білкові сполуки.

Вміст нітратів у рослинах залежить від їх біологічних властивостей. Овочеві культури (зелень: салат, петрушка, кріп, шпинат тощо) можуть містити до 200-300 мг % нітратів. Коренеплоди – менше. Наприклад, червоний буряк, містить 140 мг % нітратів, морква – 103 мг %. Порівняно мало накопичують нітратів томати (20 мг %), картопля (25 мг %). Ранні овочі містять нітратів більше, ніж пізні. Фрукти та ягоди накопичують нітратів дуже мало (менше 10 мг %).

В рослинах нітрати розподіляються нерівномірно. На основі проведених дослідів на вміст нітратів у листках, коренеплодах, стеблах складено таблицю вмісту нітратів у різних частинах рослини.

<i>Рослина</i>	<i>Розподіл у рослині</i>	<i>Вміст NO₃⁻ мг/кг</i>
Морква	Листок	120 – 1200
	Коренеплід	1700 – 2500
Петрушка	Листок	1300 – 1900
	Черешок	1700 – 2600
	Коренеплід	1700 – 5000
Кріп	Листок	40 – 4000
	Стебло	1300 – 2100
Картопля	Листок	20 – 400
	Бульба	40 – 1000

За даними таблиці видно, що вміст нітратів у рослинах залежить також від періоду їх розвитку. Так, у перший період – проростання насіння – нітрати містяться в рослинах у мінімальній кількості (до 10 мг %). У другій період розвитку – цвітіння – міститься в рослинах багато нітратів (від 120 – 150 мг %). У третій період – цвітіння та запліднення – рослина потребує великої кількості нітрогену. Надмірний запас нітритів та нітратів у рослині зменшується (до 40 – 45 мг %).

На інтенсивність поглинання нітратів рослинами впливають ґрунтово-екологічний, спадковий чинники, а також чітке використання добрив.

Ґрунтово-екологічні чинники (зволоження, світло, температура повітря та ґрунту) діють в комплексі, можуть підсилювати чи послаблювати один одного. Поглинання нітратів рослинами збільшується при сильному освітленні. При низьких температурах повітря надходження нітратів зменшується. Інтенсивне зволоження ґрунту збільшується поглинанням нітратів коренем. Нечітке використання мінеральних добрив, насамперед нітрогенних, можуть зумовити накопичення в ґрунті, а потім і в рослинних продуктах, надмірної кількості нітратів.

Тому, через ці чинники, у різних регіонах показники вмісту нітратів у харчових продуктах різні.

Найбільша кількість нітратів та нітритів накопичується в рослинних харчових продуктах, і саме вони є основним джерелом надходження їх в організм людини.

Пізнавально-розрахункові задачі

I рівень

1. У 1772 році шотландський учений Д. Резерфорд відкрив газ, що не підтримує ні горіння, ні життя. Назвав газ азотом. Густина азоту 1,25 (н.у.). Визначте формулу молекули азоту.

Відповідь: N₂

2. З деякими металами Нітроген утворює нітриди. Складіть формули нітрідів літію, магнію, алюмінію, бору. **Відповідь:** Li₃N, Mg₃N₂, AlN, BN

3. До складу одного нуклеотиду входять такі речовини:

А - аміногрупа, пентоза, фосфорна кислота;

Б - азотиста сполука, гексоза і фосфорна кислота;

В - азотиста основа, пентоза, фосфорна кислота.

Відповідь: В

4. Вкажіть правильне рівняння процесу гліколізу:

А $C_6H_{12}O_6 + 2ADP \rightarrow 2C_3H_6O_3 + 2ATP + 80 \text{ кДж}$;

Б $C_6H_{12}O_6 + 2H_3PO_4 + 2ADP \rightarrow 2C_3H_6O_3 + 2ATP + 2H_2O + 200 \text{ кДж}$;

В $C_6H_{12}O_6 + 2H_3PO_4 + 2ADP \rightarrow C_3H_6O_3 + 2ATP + 2H_2O + 200 \text{ кДж}$;

Г $C_6H_{12}O_6 + H_3PO_4 + ADP \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O + ATP + 2800 \text{ кДж}$.

Відповідь: Б

5. Альбумін сироватки крові людини має молекулярну масу 68400. Визначіть кількість амінокислотних залишків у молекулі цього білку.

Відповідь: 684

II рівень

6. Природний Нітроген складається із суміші двох ізотопів з атомними масами 14 і 15. Виходячи з відносної атомної маси Нітрогену, обчисліть масову частку ізотопів у природному Нітрогені. **Відповідь:** 99,3%, 0,7%.
7. Суміш, що містить 15 м^3 азоту та 20 м^3 водню, пропустили над каталізатором. Вихід амоніаку становить 20%. Який об'єм амоніаку одержали? **Відповідь:** 2,67 л.
8. В нітрифікуючих бактеріях відбуваються процеси, які можна виразити наступними рівняннями реакцій:
 $2\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HNO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 663 \text{ кДж};$
 $2\text{HNO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{HNO}_3 + 192 \text{ кДж}.$
Визначте, яку кількість речовини амоніаку повинні окиснити нітрифікуючі бактерії для вивільнення 5768 кДж енергії. **Відповідь:** 6,746 моль амоніаку.
9. На пришкільну ділянку треба внести 5 моль азоту. Скільки необхідно для компенсації цієї кількості азоту взяти: калійної селітри (KNO_3); аміачної селітри (NH_4NO_3)? **Відповідь:** 1,01 кг KNO_3 ; 0,4 кг NH_4NO_3 .
10. Чому дорівнює довжина молекули ДНК, якщо в ній число тимідилових нуклеотидів 600 тис, а гуанілових - 2400 тис? **Відповідь:** 1020000 нм = 1,02 мм

III рівень

11. Яка масова частка Нітрогену в суміші, що складається з рівних мас карбонату і нітрату амонію? **Відповідь:** 32,08%
12. Яку кількість речовини амоніаку потрібно окиснити нітрифікуючим бактеріям для синтезу певної кількості глюкози, якщо для цього процесу використано 10 260 кДж енергії? **Відповідь:** 24 моль амоніаку.
13. У процесі дисиміляції відбулося розщеплення 17 моль глюкози, з яких повністю — тільки 3 моль. Обчисліть кількість речовини АТФ, яка утворилась у результаті цих процесів. **Відповідь:** 142 моль
14. Оперон (структурні гени і ген-оператор) містить 10 800 нуклеотидів. У ньому закодовано три поліпептидні ланцюги, кожен з яких складається з 360 амінокислотних залишків. Визначте лінійні розміри гена оператора. **Відповідь:** 122,4 нм
15. При диханні через легені людини кожну хвилину в середньому проходить 5л повітря. При цьому 250 мл кисню засвоюється організмом і замість нього легенями виділяється карбон (IV) оксид об'ємом 200 мл. Яка масова частка речовин у повітрі, яке людина видихає? **Відповідь:** $w(\text{N}_2) = 73,02\%$, $w(\text{O}_2) = 16,84\%$, $w(\text{CO}_2) = 10,15\%$

