

УСПЕХИ ХИМИИ

Т. XXX

1961 г.

Вып. 4

НЕКОТОРЫЕ НОВЫЕ СВЕДЕНИЯ ПО ХИМИИ И БИОХИМИИ БЕРИЛЛИЯ*

Дж. Шуберт

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	550
II. Исторические сведения	550
III. Геохимия и радиохимия бериллия	551
IV. Химические свойства	554
V. Сведения по биохимии и токсикологии бериллия	557

I. ВВЕДЕНИЕ

В последние двадцать лет мало известный и редко применяемый элемент бериллий стал объектом широкого и интенсивного исследования вследствие его применения в ядерной технике. Как будет показано ниже, интерес к бериллию обусловлен рядом его необычных свойств. Доказательством широкого интереса к бериллию в современной науке служит большое число уже опубликованных работ по этому элементу, которые затрагивают самые разнообразные области, как, например, космологические теории, датирование с помощью изотопов, ракетостроение, нейтронные отражатели и замедлители для ядерных реакторов, биохимические ингибиторы и токсикология.

Целью настоящей статьи является освещение некоторых точек зрения на последние достижения химии и биохимии бериллия. Имеется обширная библиография, посвященная особым свойствам бериллия, которые не вошли в данный обзор; она включает работы по металлургии, горному делу и промышленному применению¹⁻⁵, справочники⁶⁻⁸ и книгу по токсикологии бериллия⁹. Сиджвик¹⁰ написал очень хороший обзор по химии бериллия. Много материалов, посвященных бериллию, имеется в докладах Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии (1958).

II. ИСТОРИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

В открытии бериллия сыграло значительную роль большое сходство минералов берилла и изумруда¹¹. Римский естествоиспытатель Плинний старший был, вероятно, первым, заметившим это сходство. Намного позже, в конце 18 столетия известный французский минералог Хей попросил французского химика Воклена провести химический анализ обоих минералов, имеющих сходные кристаллические структуры, твердость и удельный вес. Еще ранее Воклен на основании химического анализа утверждал, что в изумруде присутствует в качестве основного металла алюминий, который по своим химическим свойствам подобен бериллию. При повторении анализа Воклен открыл элемент, названный им «глицинием» вследствие сладковатого вкуса солей этого элемента. Так как другие элементы образуют также сладковатые на вкус соли, то Клапрот дал этому элементу новое название «бериллий». Оба минерала — берилл и

* J. Shubert, Chimia, 13, 321 (1959); перев. с нем. А. А. Позднякова.

изумруд известны как бериллиево-алюминиевые квасцы. Теоретически они отвечают составу $(\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_3]_6)$ с содержанием берилля до 14 %

Независимо друг от друга в августе 1828 г. Велер и Бюсси, действуя калием на окись берилля, получили первые образцы металлического берилля. В 1898 г. французский химик Лебо электролитическим способом получил бериллий со степенью чистоты 99,5—99,8 %. В последующие двадцать лет Шток и Гольдшмит в Германии и Купер в Соединенных Штатах развивали промышленные способы производства берилля. Очень важное свойство берилля, придающее твердость меди, было открыто в 1926 г. американским металлургом Гордоном.

В области атомной энергии бериллий с самого начала представлял большой интерес вследствие того, что при облучении его α -частицами, образующимися при распаде радия, выделяется большое число нейтронов. В 30-е годы эта реакция привела к открытию нейтрона. Радиево-бериллиевые источники позволили Ферми получать нейтроны в его исследованиях, что привело к созданию первого ядерного реактора.

Возможность применения берилля в качестве замедлителя в ядерных реакторах показал Вильсон в 1940 г. в Чикагском университете. Температурная и коррозионная устойчивость берилля — существенное свойство при конструировании ядерных реакторов. Хрупкость металлического берилля и его окиси ограничивает их применение.

С 1933 до 1942 гг. стали обращать внимание на вредные для здоровья свойства берилля. В это время из Германии, Италии и Советского Союза стали поступать известия о новых загадочных профессиональных заболеваниях. Наблюдалось, что рабочие, которые были заняты извлечением берилля из берилла, серьезно заболевали. От 10 до 20 % заболевших людей умирало. Многие рабочие вдыхали бериллий в виде вредных солей, например фторида. При острой форме отравления бериллием проявлялись симптомы, которые были подобны симптомам при отравлении газообразным хлором: понижение температуры, лихорадка, болезненный кашель и скопление жидкости в легких.

В 1946 г. из работы Харди и Таберсава¹² стала известна замедленная форма бериллиевого отравления. В этом случае рабочие получали нерастворимые соединения берилля, при этом болезнь наступала позднее, а именно через 6 месяцев—3 года. В настоящее время известны случаи, при которых отравление бериллием, так называемый бериллиоз, наступало только через десять и большее число лет после работы с бериллием. Характерным признаком заболевания бериллиозом является появление гранулом в легких.

III. ГЕОХИМИЯ И РАДИОХИМИЯ БЕРИЛЛИЯ

Распространенность берилля в природе чрезвычайно мала. Содержание его в земной коре составляет приблизительно 0,005 %¹³. По последним данным, распространенность берилля и его соседей — лития и бора приблизительно в 10^5 раз меньше распространенности следующих более тяжелых элементов (см. табл. 1). По Зюссу и Юри¹⁴, незначительная распространенность этих элементов является следствием их неустойчивости при высоких звездных температурах и возможности термоядерных реакций с протонами.

В холодном межзвездном пространстве ядра берилля, так же, как и ядра лития и бора, существуют в более высоких концентрациях по сравнению с другими элементами¹³. Незначительная распространенность берилля на земле указывает на то, что земля и метеориты проходили стадию космических температур.

ТАБЛИЦА I

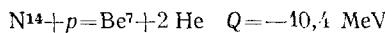
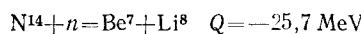
*Атомная распространенность берилля по сравнению с его соседними элементами¹⁴
(кремний = $1 \cdot 10^6$)*

H ¹	$4,00 \cdot 10^{10}$
H ²	$3,08 \cdot 10^9$
Li ³	100
Be ⁴	20
B ⁵	24
C ⁶	$3,5 \cdot 10^6$
N ⁷	$6,6 \cdot 10^6$
O ⁸	$2,45 \cdot 10^7$

Аналитические данные о концентрации берилля в геохимических системах должны быть рассмотрены довольно критически, так как многие полученные сведения ненадежны. Это происходит потому, что разные лаборатории не в состоянии получить совпадающие результаты.

Берилль представляет собой единственный элемент периодической системы, который при четном порядковом номере имеет всего один стабильный изотоп. Два радиоактивных изотопа берилля: Be^7 и Be^{10} образуются в верхних слоях атмосферы вследствие интенсивного космического излучения, приводящего к расщеплению азота и кислорода. Новый изотоп берилля Be^{11} образуется, по-видимому, при бомбардировке бора нейтронами по реакции $\text{B}^{11}(n, p)\text{Be}^{11}$. Этот изотоп должен иметь период полураспада 14,1 сек. и, по-видимому, высокую энергию β -излучения ($>5 \text{ MeV}$).

Арнольд и Ал-Салих¹⁵ в 1955 г. впервые доказали наличие 53-дневного изотопа Be^7 в дождевой и снеговой воде. Be^7 можно получить по двум сильно эндотермическим реакциям¹⁶:



Возможны другие реакции например, $\text{N}^{14}(n, x) \text{Be}^7$, $\text{C}^{12}(n, x) \text{Be}^7$, а также реакции взаимодействия с кислородом.

Предполагают¹⁵, что образовавшийся в атмосфере берилль превращается в нелетучую окись или гидроокись. Нелетучая часть диффундирует внутрь атмосферы, пока она не столкнется с пылевидными частицами. Наконец, эти пылевидные частицы увлекаются дождем. Изотопы Be^7 и (или) Be^{10} , с периодом полураспада $2,5 \cdot 10^6$ лет, содержатся в дожде, снегу, пыли, воздухе и в морских осадках^{15, 18-21}. Количество атомов Be^7 содержится в дождевой и морской воде в пределах от 1 до $16 \cdot 10^8$ атомов на литр¹⁹. Количество Be^7 в стратосфере оценивают в 5,0 атомов/ $\text{см}^2/\text{мин}$ ¹⁷, в тропосфере в 1,3 атомов/ $\text{см}^2/\text{мин}$ (предполагая начало стратосферы с высоты в 10 670 м над уровнем моря). Количество образующегося Be^{10} уменьшается в таком же соотношении^{20, 21}.

ТАБЛИЦА 2
Некоторые нейтронные источники,
основанные на Be

Элементы	Главная ядерная реакция
<i>α-излучатель</i>	
Ra + Be (смесь)	
Rn + Be (смесь)	
Po + Be (смесь)	
PuBe ₁₃ (соединение)	
<i>γ-излучатель</i>	
Ra (раздельно)	
Na ²⁴	
Y ⁸⁸	
Sb ¹²⁴	+ Be
La ¹⁴⁰	
MsTh	
<i>и помощи сбужения на ускорителе</i>	
Li ⁷	$\text{Li}^7(p, n)\text{Be}^7$
Be ⁹	$\text{Be}^9(d, n)\text{Be}^{10}$

ст γ -излучением. Для опытов по датированию необходимо знать отношение Be^{10} к стабильному Be^9 . Поэтому развитие надежных аналитических методов определения стабильного берилля очень важно.

Последние исследования²² показали, что время пребывания берилля в океанах невелико. Берилль в осадке по грубой оценке находится от 100 до 300 лет. К сожалению, это время слишком мало в сравнении со временем перемешивания воды в океане, чтобы отношение $\text{Be}^{10}/\text{Be}^9$ могло быть постоянным перед удалением берилля. Этот факт затрудняет датирование возраста и делает его неточным.

Арнольд²² подчеркивает большую разницу, которая наблюдается при определении возраста по C^{14} и по долгоживущим ядрам, а именно в интервале от $5 \cdot 10^4$ до самое меньшее 10^7 лет. Этот разрыв охватывает всю эволюцию человеческого общества и ледниковый период палеозоя. Так как Be^{10} имеет период полураспада $2,5 \cdot 10^6$ лет, то представляется возможным применять его в исследованиях по датированию. Be^{10} обладает β -излучением с энергией в 560 keV и не обладает

В табл. 2 показано, что во многих ядерных реакциях, в которых участвует бериллий, получаются нейтроны. Радиево-бериллиевые источники очень часто используются для этой цели и дают 460 нейтронов на 10^6 распадов. По реакции $\text{Be}^9(d, n)\text{B}^{10}$ с дейtronами высокой энергии образуется большое количество нейтронов различных энергий. При энергии бомбардирующих дейtronов в 14 MeV число нейтронов возрастает до 10^8 нейтронов/сек.²³.

Так как вещество, испускающее α -частицы, отчасти само их поглощает, то изготовление из берилля удовлетворительных нейтронных источников представляется затруднительным (см. ¹, стр. 358).

При изготовлении радон-бериллиевого нейтронного источника применяют $\sim 0,1$ г порошка берилля, а радиево-бериллиевого $\sim 3-10$ г берилля на 1 г радия. При механическом смешивании порошков источник отчасти теряет свою эффективность и образует различное число нейтронов вследствие неоднородности порошков. Недавно благодаря тому, что было найдено соединение, состоящее из долгоживущего α -излучателя Ru^{239} и берилля, удалось получить почти идеальное решение этой проблемы. Соединение RuBe^{13} дает постоянное число нейтронов, образующихся при помощи долгоживущего Ru^{239} (период полураспада равен 24 360 лет). Поток нейтронов в этом случае составляет приблизительно $7 \cdot 10^4$ нейтронов/сек/г соединения.

ТАБЛИЦА 3

Свойства Be и других легких элементов, используемых в качестве замедлителей для получения нейтронов с энергией в 1 MeV²⁶

Элемент	H	D	He	Be	C	O
Массовое число	1	2	4	9	12	16
Сталкивание для теплообразования	18	25	42	90	114	150
Поперечное сечение (барн)	0,33	0,00046	~ 0	0,009	0,0045	0,0002

Как видно из табл. 3, бериллий является очень хорошим нейтронным замедлителем. Окись берилля представляет интерес для использования ее в качестве отражательного материала в ядерных реакторах, а также в качестве легирующих добавок и материала для некоторых резервуаров. Изготавляемые в СССР²⁵ реакторы типа БРФ содержат замедлитель и отражатель, приготовленные из металлического берилля. Возрастающая потребность берилля для ядерной промышленности видна из того факта, что Комиссия по Атомной энергии США заказала $4,54 \cdot 10^5$ кг берилля на пятилетие для ядерных целей.

Некоторые свойства берилля делают его важным материалом для самолето- и ракетостроения. Металлический бериллий имеет более высокую твердость и жаростойкость, чем другие легкие металлы, свойства которых позволяют использовать их при строительстве корпусов самолетов и ракет, а также конических головок ракет²⁷. Окись берилля имеет более высокую теплопроводность, чем любая из известных керамических масс. Хотя бериллий и обладает лучшими свойствами конструктивного материала для ракетостроения, однако вследствие его редкости и ядовитости он применяться не может. Применение берилля при постройке последней ступени многоступенчатой ракеты позволило бы уменьшить ее вес, что означало бы выигрыш в весе и количестве топлива в первой ступени ракеты.

Интересные химические реакции происходят при взаимодействии берилля с C^{14} , который образуется из азота во время нейтронного облучения порошка Be_3N_2 ²⁸ (содержание Be=63%).

При растворении облученного Be_3N_2 в щелочи выделяется метан C^{14}H_4 , содержание которого пропорционально содержанию берилля. Предпо-

лагают, что при этом метан возникает из карбида берилля Be_2C^{14} , так как при гидролизе карбида, который содержит атомы углерода в виде ионов, образуется преимущественно чистый метан²⁹.

IV. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Некоторые химические и физические свойства берилля и его солей представлены в табл. 4. Удивительное различие между бериллием и другими элементами главной подгруппы второй группы периодической системы объясняется малой величиной его ионного радиуса, который меньше половины радиуса ближайшего к нему элемента магния.

ТАБЛИЦА 4

Некоторые свойства атомов и ионов берилля

Порядковый номер	4
Распространенность изотопа Be^9 в %	100
Атомный вес (химический)	9,013
Ионный радиус (\AA)	0,34
Энергия ионизации ($\text{Be}^\circ \rightarrow \text{Be}^{2+}$), eV	27,4
Поле катиона $e/r^2 = \frac{\text{заряд}}{(\text{радиус})^2}$	17
<i>Металлический берилль</i>	
Атомный объем $25^\circ (\text{см}^3/\text{моль})$	4,96
Удельный вес ($\text{г}/\text{см}^3$)	1,85
Температура плавления (фазовый переход наступает при 1270°), $^\circ\text{C}$	1285
Температура кипения, $^\circ\text{C}$	2970
<i>Оксись берилля</i>	
Удельный вес (моноокристалла)	3,025
Температура плавления, $^\circ\text{C}$	2570
Поперечное сечение для тепловых нейтронов	0,010 барн

Поэтому ион Be^{2+} обладает исключительной способностью к деформации, как показывают значения e/r^2 (e — заряд) = 17 по сравнению со значениями 3,3 для Mg^{2+} , 1,8 для Ca^{2+} и 9,2 для алюминия. По химическим свойствам берилль подобен алюминию.

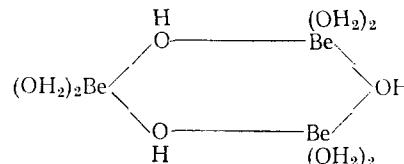
Берилль имеет ярко выраженную тенденцию к образованию соединений с ковалентной связью. Сиджвик¹⁰ подчеркивает, что соли берилля кристаллизуются с 4 молекулами воды и что соединение с иным содержа-

нием кристаллизационной воды следует рассматривать как комплексный ион, образовавшийся в результате удаления координированной воды, или как чистое ковалентное соединение, как, например, ацетилацетонат.

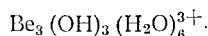
В растворе соли берилля дают кислую реакцию. Берцелиус наблюдал в 1815 г., что раствор сульфата берилля растворяет значительное количество окиси или гидроокиси берилля. Такое поведение указывает на существование гидроксо- или оксокомплексов берилля³⁰. Гидролиз иона Be^{2+} протекает легко. Если увеличить среднее число OH-связей на каждый ион Be^{2+} , равное Z , на единицу, то начнет выпадать осадок. Методом электрометрического титрования Какихана и Силлен³⁰ тщательно исследовали гидролиз Be^{2+} . Они показали, что образуется довольно прочный гидроксокомплекс. Такого рода многоядерные формы можно представить общей формулой $\text{Be}_q(\text{OH})_p^{(2q-p)+}$, где p и q — положительные числа: $p\text{H}_2\text{O} + q\text{Be}^{2+} = \text{Be}_q(\text{OH})_p^{(2q-p)+} + p\text{H}^+$.

Основным продуктом гидролиза является $\text{Be}_3(\text{OH})_5^{3+}$, однако при увеличении концентрации берилля и Z образуется $\text{Be}_2(\text{OH})_3$ и $\text{Be}(\text{OH})_2$. Доказательств существования комплексов $(\text{BeOH})_2^{2+}$ и $(\text{BeOH})_4^{4+}$ не было получено.

Многоядерный комплекс $\text{Be}_3(\text{OH})_5^{3+}$ образует, вероятно, шестичленное кольцо, в котором три тетраэдра связаны по углам тремя группами OH:



Если бы тетраэдр был заполнен молекулами воды, то формула, как показывает схема, имела бы следующий вид:



Структуру $\text{BeSO}_4(\text{H}_2\text{O})_4$ рассматривают как построенную из тетраэдров $\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ и SO_4^{2-} . Тетраэдрическая структура соединений берилля и его маленький ионный радиус, равный 0,34 Å, интересны в связи с существованием берилля во многих минералах. Например, кремний образует тетраэдр SiO_4 . Это связано с тем, что радиус Si^{4+} , равный 0,37 Å, очень близок к радиусу Be^{2+} ; это позволяет замещать в минералах Be^{2+} на Si^{4+} ³¹. Минералы содержат обычно меньше берилля, чем в случае образования независимого бериллиевого минерала, так как бериллий внедряется в структуру других минералов.

Ион берилля может замещать двухвалентный цинк, имеющий четверную координацию как например, в $\text{Be}_2\text{SiO}_4-\text{Zn}_2\text{SiO}_4$, а также алюминий, что, вероятно, имеет большое значение. Так как бериллий двухвалентен, алюминий трехвалентен, а кремний четырехвалентен, то внедрение берилля в алюмосиликаты при замене алюминия или кремния, как отмечает Гольдшмидт¹⁸, означает ослабление связей. Поэтому бериллий не проявляет особой тенденции к замене. Бериллий сопровождается алюминием и часто встречается в глиоземе, бокситах, в глубинных осадках морей и т. д.

Бериллий образует как полимерные, так и ковалентные соединения, которые проявляют очень высокую термическую стойкость; при температуре свыше 300° и атмосферном давлении их можно перегонять без разложения.

Примерами таких соединений¹⁰ являются основные карбоксилаты берилля $\text{Be}_4\text{O}(\text{RCO}_2)_6$ и нейтральные внутренние комплексные соединения, как, например, хорошо известный ацетилацетонат берилля, который был открыт в 1894 г. Это комплексное соединение летуче, плавится при 108° и кипит без разложения при 270°. Оно нерастворимо в воде, но при кипении гидролизуется; довольно хорошо растворимо в органических растворителях.

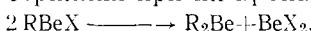
Полимеры получают из различных комбинаций основных ацетата, пропионата и бензоата берилля³². Они нерастворимы и, очевидно, имеют сетчатую структуру; некоторые из них — акрилаты содержащие основные карбоксилаты получались при радикальной полимеризации, проведенной с перекисью бензоила³².

Алкилы берилля легко получаются при помощи реакции Гриньяра и при взаимодействии органических соединений с хлоридом берилля:

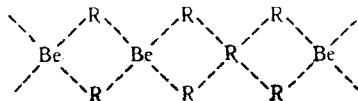


где R — алкил, X — галоген.

Другие preparatивные возможности основаны на диспропорционировании алкилгалогенидов берилля при их прокаливании:



Рентгенографические исследования показали, например, что в твердом диметилбериллии существует полимерная цепь, в которой каждый атом берилля связан тетраэдрически с четырьмя атомами углерода, а каждый атом углерода с двумя атомами берилля²⁹. Структура показывает, так же, как и у арила алюминия, недостаток электронов:



Каждая пунктирная линия соответствует половине связи, так как имеется только половина необходимой для образования связи электронной пары. Пар диметилбериллия состоит, как было показано при определении его молекулярного веса при различных температурах, из смеси моно-, ди- и тримеров. Комплексы диметилберилля склонны к полимеризации с образованием, например, эфиратов и аминов $(\text{Re}_2\text{Be} \cdot \text{Re}_2\text{O})_2$ и $(\text{A}_2\text{Be} \cdot \text{Re}_3\text{N})_2$.

Комpleксы иона берилля легко гидролизуются в воде. В то время, как бериллий образует много комплексов, в водных растворах разлагаются те из них, которые содержат азот и серу. Наиболее устойчивыми комплексными ионами в водных растворах при высоких значениях pH

являются такие, которые образуют с фенольными группами OH внутрикомплексные соединения, как, например, салицилаты и их производные.

Важным свойством бериллия является незначительная реакционная способность его по отношению к внутрикомплексообразующим кислотам, например, этилендиаминтетрауксусной кислоте (ЭДТА). Это обстоятельство нашло многочисленные применения в аналитической практике.

Например, 500 г тетранатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты полностью связывают 1 моль магния или кальция при pH 5–5,5 и только 0,002 моля бериллия (, стр. 650). Мешающее влияние алюминия при анализе бериллия можно исключить, так как первый в этих условиях образует довольно прочный комплекс ³³. При pH 3,5 алюминий образует анионный комплекс с ЭДТА, бериллий же не образует комплекса, так что бериллий сорбируется на катионите, а алюминий проходит в фильтрат ³⁴.

Свободный от носителя Be⁷ находится при pH 5 в виде радиоколлоидов. При получении Be⁷ из лития по реакции Li⁷(p, n)Be⁷ при помощи протонов с энергией 10 MeV, это его свойство использовали для отделения Be⁷ от Li³⁶.

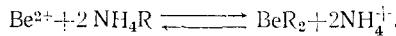
Облученный литий растворяли и раствор подщелачивали. Если раствор фильтровать через стеклянный фильтр, то бериллий адсорбируется на стекле, а литий проходит в фильтрат. Несмотря на это, бериллий в дождевой воде находится в виде ионов.

Интересный факт был обнаружен при исследовании поведения Be²⁺ на ионообменных смолах. Сорбция катионов щелочноземельных металлов на анионитах была исследована в зависимости от концентрации соляной кислоты ³⁷. За исключением бериллия сорбция катионов щелочноземельных металлов на сильно основных анионитах повышается в более концентрированных растворах соляной кислоты, особенно при концентрации соляной кислоты, равной приблизительно 6 M. Поэтому можно предположить, что бериллий, по всей вероятности, образует довольно устойчивый катионный хлорокомплекс ³⁷. Отаки и Ямасаки ³⁸ нашли, что в солянокислых растворах (свыше 1N) сорбция бериллия на катионите повышается, в то время как на анионите сорбция отсутствует. Они смогли подтвердить, что бериллий образует катионный комплекс.

Исследования ³⁹ на ионообменных смолах с растворами перхлората аммония, в которых применялся Be⁷ без носителя, показали, что при pH 4,6 и ниже коэффициент распределения

$$K_d = \frac{\% \text{ Be в смоле}}{\% \text{ Be в растворе}} \cdot \frac{\text{объем раствора}}{\text{масса смолы}}$$

всегда обратно пропорционален квадрату концентрации ионов аммония, как можно было ожидать из ионообменной реакции (R — анионная часть смолы):



При повышенных значениях pH K_d не было пропорционально концентрации NH₄⁺. Это показывало, что имела место полимеризация, как и следовало ожидать из вышеупомянутых исследований по радиоколлоидам ³⁵.

При pH 4 свободный от носителя Be⁷ в растворах лимонной кислоты показал аномальное значение K_d. В этой области pH, согласно вышеупомянутым результатам, не происходит ни полимеризации, ни гидролиза. Из этого следует, что имело место образование довольно устойчивых цитратных комплексов с бериллием ⁴⁰.

Образование комплексов между сульфосалициловой кислотой и Be²⁺ было исследовано для того, чтобы разработать быстрый ионообменный метод количественного отделения элементов от бериллия с носителем или без него ⁴¹. Табл. 5 показывает данные по взаимодействию между бериллием и сульфосалициловой кислотой при ионном обмене.

ТАБЛИЦА 5
Сорбция свободного от носителя Be^{74}
на ионообменной смоле в присутствии
сульфосалициловой кислоты⁴¹

рН	Взаимодействие со смолой		Вероятная форма существования бериллия
	катионит	анионит	
<3	+	0	Be^{2+}
3,2—4,5	0	0	$\left[-\text{O}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{Be}^+ \right]^0$
>4,5	0	+	$\left[\left(-\text{O}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{O}-\text{Be} \right)_2 \right]^{-4}$

Смотря по тому, реагирует ли сульфосалициловая кислота с другими катионами, как, например, Cu^{2+} и UO_2^{2+} , или не реагирует, как например, с ионами щелочноземельных элементов, изменяют рН так, чтобы наступило оптимальное комплексообразование. Поэтому имеется много возможностей для ионообменного отделения бериллия от других элементов при помощи сульфосалициловой кислоты⁴¹. Рис. I иллюстрирует пример отделения свободного от носителя бериллия от микролицества меди. Отделение больших количеств кальция происходит подобным образом, к тому же очень эффективно. Применение такой техники в геохимических и радиохимических исследованиях целесообразно.

Другой хороший метод ионообменного отделения бериллия состоит в том, что бериллий адсорбируется на катионите из раствора, в котором все другие элементы при добавлении ЭДТА при рН 3,5 существуют в виде анионов. Мешающее действие титана устраняется посредством перевода титана перекисью водорода в пероксокомплекс³⁴.

V. СВЕДЕНИЯ ПО БИОХИМИИ И ТОКСИКОЛОГИИ БЕРИЛЛИЯ

Все замечательные биохимические свойства бериллия основаны на его способности задерживать фермент — щелочную фосфатазу — в концентрациях до $10^{-7} M$ (см. рис. 2). Эта задержка ферментов может быть устранена добавлением внутрикомплексообразующих реагентов, например, салициловой кислоты и родственных ей веществ (см. рис. 3). Этот обратный ход можно рассматривать как конкуренцию иона бериллия между ферментом и внутрикомплексообразующим реагентом А.

Из количественных исследований⁴² по задержке щелочных фосфатов бериллием следует, что константа равновесия равна:

$$\text{Be}^{74}\text{E} \rightleftharpoons \text{BeE}; K_{\text{BeE}} = \frac{\text{BeE}}{(\text{Be})(\text{E})} = \frac{x}{(\text{Be})(100-x)},$$

при этом x представляет собой измеренную активность щелочной фосфатазы BeE в присутствии известного количества бериллия. Возврат задержки выражается как

$$\text{BeE} + 2\text{A} \rightleftharpoons \text{BeA}_2 + \text{E}; K_{\text{BeEL}} = \frac{(\text{BeA}_2)(100-x)}{(\text{A})^2(x)}.$$

При совместном решении этих двух уравнений можно найти кажущуюся константу образования для внутрикомплексообразующего реагента А: $\text{Be}^{74}\text{A} \rightleftharpoons \text{BeA}_2$; K_{BeA_2}

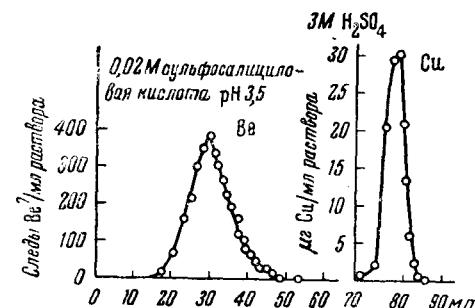


Рис. 1. Хроматографическое отделение 155 мкг меди от следовых количеств Be^{74} ⁴¹

Итак, имеется метод определения устойчивости внутрикомплексных соединений металлов при применении ферментов. Для случая, когда А является сульфосалициловой кислотой, при помощи этого метода (спектрофотометрические измерения) было найдено хорошее согласие для значения K_{BeA_2} .

При систематическом исследовании способности более 70 соединений повышать тормозящее действие бериллия на щелочную фосфатазу⁴³, было показано, что, по меньшей мере, одна координационная группа должна содержать фенольную OH-группу. Это означает, что в реакции со щелочной фосфатазой участвует одна фенольная группа. Затем оказалось, что токсическая природа бериллия может быть сведена к биохимической реакции, в которой участвует аминокислота тирозин или ее производные с одной фенольной группой.

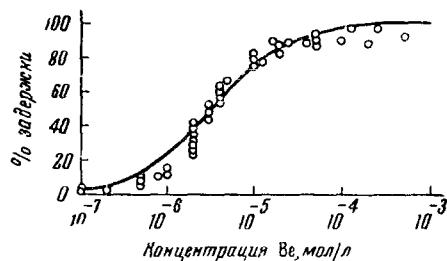


Рис. 2. Задержка щелочной фосфатазы из плазмы крысы как функция концентрации бериллия⁴². Теоретическая кривая вычислена при $K_{BeE} = 3,03 \cdot 10^5 \text{ л/моль}^{-1}$, точки нанесены согласно эксперименту

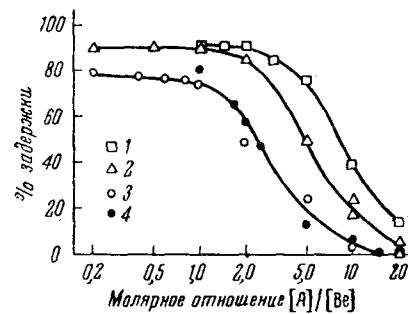


Рис. 3. Зависимость задержки щелочной фосфатазы бериллием от изменения молярных соотношений АТА (3 и 4), салициловой (1) и сульфосалициловой кислот (2) к бериллию⁴². Первоначально концентрация бериллия составляла $5 \cdot 10^{-5} M$, за исключением черных точек, где концентрация АТА $\sim 2,5 \cdot 10^{-4} M$ была постоянной

В 1942 г. неожиданно был установлен интересный факт своеобразного токсического действия бериллия⁴⁴. Группа хирургов исследовала различные сплавы для исправления дефектов костей. Они искали такой сплав, который должен быть крепким, легким и нетоксичным, так как он должен продолжительное время находиться в теле. Среди исследованных сплавов были два типа тикония, сплав из Ni, Co, Cr, Mo и небольших количеств других элементов. Одни из образцов тикония содержали 1,6% бериллия, другие были идентичны по содержанию бериллия. Исследователи не знали и не предполагали, что бериллий токсичен.

В более ранних исследованиях о токсичности обоих типов тикония на культуре тканей из куриных эмбрионов не было обнаружено никакого токсического действия. Опыты продолжались лишь два часа. В одном критическом опыте тикониевая пластинка вправлялась при помощи тикониевых винтов в череп живой собаки и оставлялась в течение двух лет. Винт, изготовленный из несодержащей бериллий стали, и пластинка оставались крепкими, не подвергаясь вредному коррозионному действию, а ткань, которая соприкасалась с ними, вылечивалась без осложнений. В течение шести месяцев у содержащей бериллий стали не проявлялось действия. Однако исследователи были очень изумлены, когда у той собаки, которая имела содержащую бериллий пластинку, после выдержки, значительно больше шести месяцев, наблюдалось, что тикониевые винты шатались, пластинка корродировала и прилегающая ткань была обесцвечена. Они затем наблюдали, что отверстия от винтов и ткань,

которая соприкасалась с пластикой, были пронизаны грануломами и обнаруживали фиброзные изменения.

Предстоит еще привлечь бериллий для объяснения механизма биохимических процессов. Бериллий может находить применение, например, в качестве детекторов фенольных OH-групп в функциональных ферментных группах. Исследование точного механизма токсического действия, с одной стороны, и его влияния на ускорение роста в подсадках, с другой — должны способствовать выяснению роли следов металлов.

Отравление бериллием (бериллиоз) встречается в двух видах: активном и хроническом. Хроническая форма отличается от активной более продолжительным периодом появления симптомов после соприкосновения с бериллием и его соединениями. Для неподготовленных в области медицины читателей можно найти литературу по бериллиозу⁴⁵.

По меньшей мере известны 35 случаев, когда первые симптомы заболевания наступили более чем через 10 лет после инкубационного периода. Симптомы бериллиоза в общем очень разнообразны, но заметны: одышка, особенно после физического напряжения, непрерывное уменьшение в весе, слабость, отсутствие аппетита, кашель и понижение легочной деятельности. Кроме того, рентгеновские снимки показывают в легких много гранулом; в некоторых случаях картина сравнима со снежной метелью. Много других болезней имеют такие же симптомы, как бериллиоз, так что не всегда легко установить диагноз.

Часто возникает ссадина, если вещества, содержащие нерастворимый бериллий, попадают на кожу. Ссадина не вылечивается до тех пор, пока не будет произведено механическое удаление частиц.

Лечение хронического бериллиоза проводят в настоящее время с помощью кортизона, АГТХ или метикортена (преднизона). Хотя эти средства и не вылекивают, однако они улучшают состояние некоторых пациентов. Препараты следует вводить ежедневно в определенных дозах. Обширная дискуссия о последних достижениях по лечению бериллиоза и по объяснению форм болезней и другие аспекты заболевания опубликованы в работе⁴⁶, которая издана по материалам недавно состоявшегося симпозиума. Осторожное обращение с бериллием является одним из необходимых мероприятий для предостережения от заболевания^{46, 47}. В настоящее время самое высокое его содержание на заводах не должно превышать в среднем 2 μg на 1 m^3 , а при временном пребывании не выше 25 μg на 1 m^3 . В окрестностях производств, связанных с бериллием, назначена месячная доза в 0,01 μg на 1 m^3 . Такой порог был установлен потому, что встречались некоторые случаи бериллиоза у людей, которые никогда не работали с бериллием, но жили за три километра от бериллиевого производства. Лечение от отравления бериллием удалением его из организма не распространено.

Из исследований⁴⁸ по обмену веществ было найдено, что предпочтительно подавлять химическую активность бериллия в ткани путем применения красителей, которые с бериллием дают нерастворимые соединения, или наносить лаковое покрытие. Этим бериллий не будет изъят, но он будет намного менее активным. Были найдены внутрекомплексообразующие красители, которые в опытах по лечению активного бериллиоза оказались очень действенными. Эти работы были подробно освещены^{49, 50}. Также наблюдалось, что сравнительно неядовитый краситель — ауритрикарбоновая кислота, соединение, подобное салициловой кислоте, уменьшает токсичность бериллия или совсем ликвидирует ее.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 D. W. White, I. E. Burke, The Metall Beryllium, The American Society for Metals, Cleveland (Ohio), 1955.
2. Materials Survey Beryllium, U. S. Department of the Interior, Bureau of Mines (IX. 1953).

3. G. A. Meyerson, Technology of Manufacturing Items of Pure Beryllium and Beryllium Oxide for Use in Nuclear Reactors, Proceedings of the First International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol. 8, Gent 1955, стр. 587.
4. A. R. Kaufmann, R. F. Kjellgren, Status of Beryllium Technology in the USA, там же, Vol. 8, Gent 1955, стр. 590.
5. M. C. Udy, H. L. Shaw, F. W. Bouoger, Nucleonics, II 52, (1953).
6. G. Jäger, Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, W. Foerst, Band 4, München-Berlin, 1953, стр. 319.
7. B. R. F. Kjellgren, Encyclopedia Chemical Technology, R. E. Kirk, D. F. Othmer, Interscience Publishers, New York, 1948, стр. 490.
8. P. Silber, Nouveau Traité de Chemie Minerale, Band 4, Masson, Paris, 1958, стр. 7.
9. A. I. Forward (издатель), Pneumoconiosis, Hoeber, New York, 1950.
10. N. V. Sidgwick, Chemical Elements and their Compounds, Vol. I Clarendon Press, Oxford, 1950.
11. M. E. Weeks, Discovery of the Elements, 6 Auflage, J. of Chemical Education, Easton (1956).
12. H. L. Hardy, J. R. Tabershaw, J. Ind. Hyd. Toxicol., 28, 197 (1946).
13. V. M. Goldschmidt, Geochemistry, Oxford University Press, New York, 1956.
14. H. E. Suess, H. C. Urey, Rev. Mod. Physics, 28, 53 (1956).
15. I. R. Arnold, H. A. Al-Salih, Science, 121, 451 (1955).
16. M. I. Nurima, R. W. Fink, Physic. Rev., (Шрифт), I, 23, (1958).
17. P. A. Benioff, Physic. Rev., 104, 1122 (1956).
18. A. I. Cruikshank, G. Cowper, W. E. Brummitt, Can. J. Chem., 34, 214 (1956).
19. R. Nilsson, K. Siegbahn, A. Berggren, B. Ingelman, Ark. Fysik, II, 445 (1957).
20. J. R. Arnold, Science, 124, 584 (1956).
21. B. Peters, Ztschr. Physik, 148, 93 (1957).
22. J. R. Merrill, M. Honda, I. R. Arnold, Beryllium-10 Age Determination, Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Paper Number 412, Gent, 1958.
23. G. Friedlander, J. W. Kennedy, Nuclear and Radiochemistry, John Wiley, New York, 1955.
24. R. E. Tate, A. S. Coffinberry, Plutonium-Beryllium Neutron Sources, Their Fabrication and Neutron Yield, Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Paper Number A/Conf. 15/p/700, Gent, 1958.
25. А. К. Красин, В. Г. Дубовский, Атомная энергия, I, 147 (1956); в английском переводе в J. Nuclear Energy, 4, 520 (1957).
26. S. Glassstone, Sourcebook on Atomic Energy, D. Van Nostrand, Princeton, 1958.
27. Report of the Panel of the Materials Advisory Board, Report No. NA MAB-129-M, National Research Council (США), Вашингтон, 25 (Д. С.) иень, 25, 1958.
28. A. C. Wahl (издатель), Radioactivity Applied to Chemistry, John Wiley, New York, 1951.
29. E. G. Rochow, D. T. Hurd, R. N. Lewis, The Chemistry of Organometallic Compounds, John Wiley, New York, 1957.
30. H. Kakihana, L. G. Sillen, Acta Chem. Scand., 10, 985 (1956).
31. K. Rankama, Th. G. Sahama, Geochemistry, The University of Chicago Press, Chicago, 1950.
32. C. S. Marvel, M. M. Martin, J. Amer. Soc., 80, 619 (1958).
33. H. V. Meek, C. V. Banks, Anal. Chem., 22, 1512 (1950).
34. M. N. Nadkarni, M. S. Varde, T. A. Athaule, Anal. Chim. Acta, 16, 421 (1957).
35. G. K. Schweitzer, J. W. Nehls, J. Am. Chem. Soc., 75, 4354 (1953).
36. H. K. Haymond, W. M. Garrison, J. G. Hamilton, J. Chem. Physics, 18, 1685 (1950).
37. R. M. Diamond, J. Am. Chem. Soc., 31, 2978 (1958).
38. H. Ohtaki, K. Yamasaki, Bull. Chem. Soc. Japan, 31, 6 (1958).
39. J. Feldman, I. K. Havill, J. Am. Chem. Soc., 74, 2337 (1952).
40. J. Feldman, T. Y. Toribara, I. R. Havill, W. F. Neuman, там же, 77, 878 (1955).
41. J. Schubert, A. Lindenbaum, W. Westfall, J. Physic. Chem., 62, 390 (1958).
42. J. Schubert, A. Lindenbaum, J. Biol. Chem., 208, 359 (1954).
43. A. Lindenbaum, M. R. White, J. Schubert, Arch. Biochem. Biophysics, 52, 110 (1954).
44. E. Campbell, A. Meirowsky, W. Tomkins, Ann. Surg., 116, 763 (1942).
45. J. Schubert, Scient. American, 199, 27 (1958).
46. Amer. Med. Assoc., Arch. Ind. Health, 19 февраль, (1959).
47. A. I. Breslin, W. B. Harris, Health Protection in Beryllium Facilities, Report Number HASL-36, Health and Safety Laboratory, United States Atomic Energy Commission, New York Operations office, сентябрь, 1958.
48. J. Schubert, M. R. White, J. Lab. Clin. Med., 35, 854 (1950).
49. J. Schubert, Chimia, II, 113 (1957).
50. J. Schubert, M. W. Rosenthal, Amer. Med. Assoc., Arch. Ind. Health, 1959, 167.