

## Лекция №7

### Тема: Общая характеристика р-элементов VIA-группы. Халькогены.

В VIA-группу периодической системы элементов Д.И. Менделеева входят кислород, сера, селен, теллур, полоний. Первые четыре из них имеют неметаллический характер. Общее название элементов этой группы *халькогены*, что в переводе с греческого означает «образующие руды», указывая на их нахождение в природе.

Электронная формула валентной оболочки атомов элементов VIA-группы –  $ns^2np^4$ .

Атомы этих элементов имеют по 6 валентных электронов на s- и p-орбиталях внешнего энергетического уровня. Из них две p-орбитали заполнены наполовину.

Атом кислорода отличается от атомов других халькогенов отсутствием низколежащего d-подуровня. Поэтому кислород, как правило, способен образовывать только две связи с атомами других элементов. Однако в некоторых случаях наличие неподеленных пар электронов на внешнем энергетическом уровне позволяет атому кислорода образовывать дополнительные связи по донорно-акцепторному механизму.

У атомов остальных халькогенов при поступлении энергии извне число неспаренных электронов может увеличиваться в результате перехода s- и p-электронов на d-подуровень. Поэтому атомы серы и других халькогенов способны образовывать не только 2, но также и 4, и 6 связей с атомами других элементов. Например, у атома серы в возбужденном состоянии электроны внешнего энергетического уровня могут приобретать электронную конфигурацию  $3s^23p^33d^1$  и  $3s^13p^33d^2$ .

В зависимости от состояния электронной оболочки проявляются разные степени окисления. В соединениях с металлами и водородом элементы этой группы проявляют  $CO = -2$ . В соединениях же с кислородом и неметаллами сера, селен и теллур могут иметь  $CO = +4$  и  $CO = +6$ . В некоторых соединениях они проявляют  $CO = +2$ .

Кислород уступает по электроотрицательности только фтору. Во фтороксиде  $F_2O$  степень окисления кислорода положительна и равна +2. С остальными элементами кислород проявляет обычно в соединениях степень окисления -2, за исключением пероксида водорода  $H_2O_2$  и его производных, в которых кислород имеет степень окисления -1.

С увеличением порядкового номера элементов VIA-группы окислительная активность нейтральных атомов понижается и увеличивается восстановительная активность отрицательных ионов. Все это приводит к ослаблению неметаллических свойств халькогенов при переходе от кислорода к теллуру.

С увеличением порядкового номера халькогенов возрастают характерные координационные числа. Это связано с тем, что при переходе от p-элементов четвертого периода к p-элементам пятого и шестого периодов в образовании  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей все большую роль начинают играть d- и даже f-орбитали. Так, если для серы и селена наиболее характерны координационные числа 3 и 4, то для теллура — 6 и даже 8.

В нормальных условиях водородные соединения  $H_2E$  элементов VIA-группы, за исключением воды, — газы с очень неприятным запахом. Термодинамическая стабильность этих соединений уменьшается от воды к водородтеллуриду  $H_2Te$ . В водных растворах они проявляют слабокислотные свойства. В ряду  $H_2O—H_2S—H_2Se—H_2Te$  сила кислот возрастает.

Это объясняется увеличением радиусов ионов  $E^{2-}$  и соответствующим ослаблением связей  $E—H$ . В том же направлении растет восстановительная способность  $H_2E$ .

Сера, селен, теллур образуют два ряда кислотных оксидов:  $EO_2$  и  $EO_3$ . Им соответствуют кислотные гидроксиды состава  $H_2EO_3$  и  $H_2EO_4$ . Кислоты  $H_2EO_3$  в свободном состоянии неустойчивы. Соли этих кислот и сами кислоты проявляют окислительно-

восстановительную двойственность, так как элементы S, Se и Te имеют в этих соединениях промежуточную степень окисления + 4.

Кислоты состава  $H_2EO_4$  более устойчивы и в реакциях ведут себя как окислители (высшая степень окисления элемента +6).

**Химические свойства соединений кислорода.** Кислород — самый распространенный элемент в земной коре (49,4%). Высокое содержание и большая химическая активность кислорода определяют преобладающую форму существования большинства элементов Земли в виде кислородсодержащих соединений. Кислород входит в состав всех жизненно важных органических веществ — белков, жиров, углеводов.

Без кислорода невозможны многочисленные чрезвычайно важные жизненные процессы, например дыхание, окисление аминокислот, жиров, углеводов. Только немногие растения, называемые анаэробными, могут обходиться без кислорода.

У высших животных (рис. 8.7) кислород проникает в кровь, соединяется с гемоглобином, образуя легко диссоциирующее соединение оксигемоглобин. С потоком крови это соединение поступает в капилляры различных органов. Здесь кислород отщепляется от гемоглобина и через стенки капилляров диффундирует в ткани. Связь между гемоглобином и кислородом непрочная и осуществляется за счет донорно-акцепторного взаимодействия с ионом  $Fe^{2+}$ .

В состоянии покоя человек вдыхает примерно  $0,5 м^3$  воздуха в час. Но лишь  $1/5$  ч. вдыхаемого с воздухом кислорода удерживается в организме. Однако избыток кислорода ( $4/5$ ) необходим для создания высокой его концентрации в крови. Это в соответствии с законом Фика обеспечивает достаточную скорость диффузии кислорода через стенки капилляров. Таким образом, за сутки человек фактически использует около  $0,1 м^3$  кислорода.

В тканях кислород расходуется на окисление различных веществ. Эти реакции в конечном счете приводят к образованию углерода диоксида, воды и созданию запаса энергии.

Кислород расходуется не только в процессе дыхания, но и в процессе гниения растительных и животных остатков. В результате процесса гниения сложных органических веществ образуются их продукты окисления:  $CO_2$ ,  $H_2O$  и др. Регенерация кислорода совершается в растениях.

Элемент кислород существует в виде двух простых веществ (аллотропные модификации): *диоксида* (кислорода)  $O_2$  и *триоксида* (озона)  $O_3$ . В атмосфере практически весь кислород содержится в виде кислорода  $O_2$ , содержание же озона очень мало. Максимальная объемная доля озона на высоте 22 км составляет всего лишь  $10^{-6}\%$ .

Молекула кислорода  $O_2$  в отсутствие других веществ очень стабильна. Наличие в молекуле двух неспаренных электронов обуславливает ее высокую реакционную способность. Кислород — один из самых активных неметаллов. С большинством простых веществ он реагирует непосредственно, образуя оксиды  $Э_xO_y$ . Степень окисления кислорода в них равна —2. В соответствии с изменением структуры электронных оболочек атомов характер химической связи, а следовательно, структура и свойства оксидов в периодах и группах системы элементов изменяются закономерно. Так, в ряду оксидов элементов второго периода  $Li_2O—BeO—B_2O_3—CO_2—N_2O_5$  полярность химической связи  $Э—O$  от I к V группе постепенно уменьшается. В соответствии с этим ослабевают основные и усиливаются кислотные свойства:  $Li_2O$  — типичный основной оксид,  $BeO$  — амфотерный, а  $B_2O_3$ ,  $CO_2$  и  $N_2O_5$  — кислотные оксиды. Аналогично изменяются кислотно-основные свойства и в других периодах.

В главных подгруппах (А-группах) с увеличением порядкового номера элемента ионность связи  $Э—O$  в оксидах обычно увеличивается.

Соответственно основные свойства оксидов в группе  $Li—Na—K—Rb—Cs$  и других А-группах возрастают.

Свойства оксидов, обусловленные изменением характера химической связи, представляют собой периодическую функцию заряда ядра атома элемента. Об этом свидетельствует, например, изменение по периодам и группам температур плавления, энтальпий образования оксидов в зависимости от заряда ядра.

Полярность связи Э—ОН в гидроксидах Э(ОН)<sub>n</sub>, а следовательно, и свойства гидроксидов закономерно изменяются по группам и периодам системы элементов.

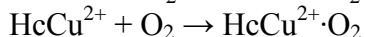
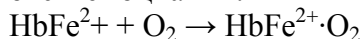
Например, в IA-, IIА- и IIIА-группах сверху вниз с увеличением радиусов ионов полярность связи Э—ОН возрастает. В результате в воде легче идет ионизация Э—ОН → Э<sup>+</sup> + ОН<sup>-</sup>. Соответственно усиливаются основные свойства гидроксидов. Так, в группе IA основные свойства гидроксидов щелочных металлов усиливаются в ряду Li—Na—K—Rb—Cs.

В периодах слева направо с уменьшением ионных радиусов и увеличением заряда иона полярность связи Э—ОН уменьшается. В результате в воде легче идет ионизация ЭОН ⇌ ЭО<sup>-</sup> + Н<sup>+</sup>. Соответственно в этом направлении усиливаются кислотные свойства. Так, в пятом периоде гидроксиды RbОН и Sr(ОН)<sub>2</sub> являются основаниями, In(ОН)<sub>3</sub> и Sn(ОН)<sub>4</sub> — амфотерными соединениями, а H[Sb(ОН)<sub>6</sub>] и H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub> — кислотами.

Наиболее распространенный на земле оксид — водород оксид или вода. Достаточно сказать, что она составляет 50—99% массы любого живого существа. В организме человека содержится 70—80% воды. За 70 лет жизни человек выпивает около 25 000 кг воды.

Благодаря своей структуре вода обладает уникальными свойствами. В живом организме она является растворителем органических и неорганических соединений, участвует в процессах ионизации молекул растворенных веществ. Вода является не только средой, в которой протекают биохимические реакции, но и сама интенсивно участвует в гидролитических процессах.

Жизненно важна способность кислорода к образованию *оксигенильных* комплексов с различными веществами. Ранее рассмотрены примеры оксигенильных комплексов О<sub>2</sub> с ионами металлов — переносчиков кислорода в живых организмах — оксигемоглобин и оксигемоцианин:

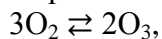


где Hb — гемоглобин, Hc — гемоцианин.

Имея две неподеленные пары электронов, кислород выступает в качестве донора в этих координационных соединениях с ионами металлов. В других соединениях кислород образует различные водородные связи.

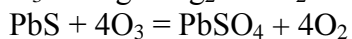
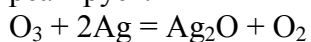
Одной из аллотропных модификаций кислорода является *озон* О<sub>3</sub>. По своим свойствам озон сильно отличается от кислорода О<sub>2</sub> — имеет более высокие температуры плавления и кипения, обладает резким запахом (отсюда его название).

Образование озона из кислорода сопровождается поглощением энергии:

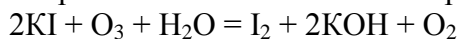


Озон получают при действии электрического разряда в кислороде. Образуется озон из О<sub>2</sub> и под действием ультрафиолетового излучения. Поэтому при работе бактерицидных и физиотерапевтических ультрафиолетовых ламп чувствуется запах озона.

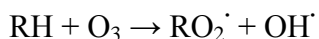
Озон — сильнейший окислитель. Окисляет металлы, бурно реагирует с органическими веществами, при низкой температуре окисляет соединения, с которыми кислород не реагирует:



Широко известна качественная реакция:



Окислительное действие озона на органические вещества связано с образованием радикалов:

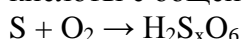


Радикалы инициируют радикально-цепные реакции с биоорганическими молекулами — липидами, белками, ДНК. Такие реакции приводят к повреждению и гибели клеток. В частности, озон убивает микроорганизмы, содержащиеся в воздухе и воде. На этом основано применение озона для стерилизации питьевой воды и воды плавательных бассейнов.

**Химические свойства соединений серы.** По своим свойствам сера близка к кислороду. Но в отличие от него она проявляет в соединениях не только степень окисления —2, но и положительные степени окисления +2, +4 и +6. Для серы, как и для кислорода, характерна аллотропия — существование нескольких элементных веществ — ромбической, моноклинной, пластической серы. Вследствие меньшей электроотрицательности, по сравнению с кислородом, способность к образованию водородных связей у серы выражена слабее. Для серы характерно образование устойчивых полимерных гомоцепей, имеющих зигзагообразную форму.

Образование гомоцепей из атомов серы характерно и для ее соединений, выполняющих существенную биологическую роль в процессах жизнедеятельности. Так, в молекулах аминокислоты — цистина имеется дисульфидный мостик —S—S—:

Сера довольно широко распространена на Земле (0,03%). В природе присутствует в виде сульфидных (ZnS, HgS, PbS и др.) и сульфатных ( $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ ,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  и др.) минералов, а также в самородном состоянии. Порошок «серы осажденной» применяют наружно в виде мазей (5—10—20%) и присыпок при лечении кожных заболеваний (себореи, псориаза). В организме образуются продукты окисления серы — полиотионовые кислоты с общей формулой  $H_2S_xO_6$  ( $x = 3—6$ )



Эти продукты обладают противомикробной и противопаразитарной активностью. Таков же механизм действия серы очищенной, применяемой в качестве противоглистного средства.

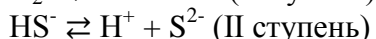
Сера — довольно активный неметалл. Даже при небольшом нагревании она окисляет многие простые вещества, однако и сама легко окисляется кислородом и галогенами (окислительно-восстановительная двойственность).

Степень окисления —2 сера проявляет в сероводороде и его производных — сульфидах.

*Сероводород (дисульфид)* часто встречается в природе. Содержится в так называемых серных минеральных водах. Это бесцветный газ с неприятным запахом. Образуется при гниении растительных и, в особенности, животных остатков под действием микроорганизмов. Некоторые фотосинтезирующие бактерии, например зеленые серные бактерии, в качестве донора водорода используют дигидросульфид. Эти бактерии вместо кислорода  $O_2$  выделяют элементную серу — продукт окисления  $H_2S$ .

Дигидросульфид — весьма токсичное вещество, так как является ингибитором фермента цитохромоксидазы — переносчика электронов в дыхательной цепи. Он блокирует перенос электронов с цитохромоксидазы на кислород  $O_2$ .

Водные растворы  $H_2S$  дают слабоокислую реакцию по лакмусу. Происходит ионизация по двум ступеням:

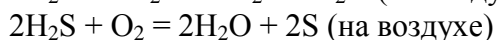
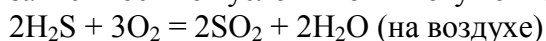


Сероводородная кислота очень слабая. Поэтому ионизация по второй ступени протекает только в очень разбавленных растворах.

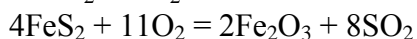
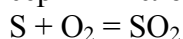
Соли сероводородной кислоты называются *сульфидами*. В воде растворимы сульфиды только щелочных, щелочноземельных металлов и аммония. Кислые соли — гидросульфиды  $\overset{+}{E}HS$  и  $\overset{2+}{E}(HS)_2$  — известны только для щелочных и щелочноземельных металлов

Являясь солями слабой кислоты, сульфиды подвергаются гидролизу. Гидролиз сульфидов многозарядных катионов металлов ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и др.) часто доходит до конца, он практически необратим.

Сульфиды, в особенности сероводород, являются сильными восстановителями. В зависимости от условий они могут окисляться до S,  $\text{SO}_2$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

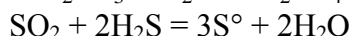
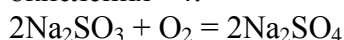


Оксид серы (IV)  $\text{SO}_2$  является кислотным оксидом. Его получают сжиганием элементарной серы в кислороде или обжигом пирита  $\text{FeS}_2$ :



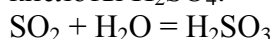
$\text{SO}_2$  — газ с удушливым запахом; весьма ядовит. При растворении  $\text{SO}_2$  в воде образуется *сернистая кислота*  $\text{H}_2\text{SO}_3$ . Эта кислота средней силы. Сернистая кислота, будучи двухосновной, образует соли двух типов: средние — *сульфиты* ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_3$  и др.) и кислые — *гидросульфиты* ( $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{KHSO}_3$  и др.). В воде растворимы лишь соли щелочных металлов и гидросульфиты типа  $\text{Э}^{2+}(\text{HSO}_3)_2$ , где Э — элементы различных групп.

Для оксида  $\text{SO}_2$ , кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_3$  и ее солей характерна окислительно-восстановительная двойственность, так как сера имеет в этих соединениях промежуточную степень окисления +4:



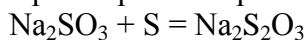
Однако восстановительные свойства у соединений серы (IV) преобладают. Так, сульфиты в растворах окисляются даже дикислородом воздуха при комнатной температуре.

На высших животных оксид  $\text{SO}_2$  действует прежде всего как раздражитель слизистой оболочки дыхательных путей. Токсичен этот газ и для растений. В промышленных районах, где сжигается много угля, содержащего небольшое количество соединений серы, в атмосферу выделяется сера диоксид. Растворяясь во влаге, находящейся на листьях,  $\text{SO}_2$  образует раствор сернистой кислоты, который, в свою очередь, окисляется до серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



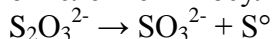
Атмосферная влага с растворенными  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  выпадает нередко в виде кислотных дождей, приводящих к гибели растительности.

При нагревании раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  с порошком серы образуется *натрий тиосульфат*:

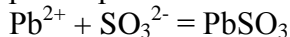


Из раствора выделяется кристаллогидрат  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Натрий тиосульфат — соль *тиосерной кислоты*  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

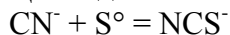
Тиосерная кислота очень неустойчива и разлагается на  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$  и S. Натрий тиосульфат  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  применяют в медицинской практике как противотоксическое, противовоспалительное и десенсибилизирующее средство. Как противотоксическое средство, натрий тиосульфат используют при отравлениях соединениями ртути, свинца, синильной кислотой и ее солями. Механизм действия препарата, очевидно, связан с окислением тиосульфат-иона до сульфит-иона и элементарной серы:



Ионы свинца и ртути, попадающие в организм с пищей или воздухом, образуют плохо растворимые нетоксичные сульфиты:



Цианид-ионы взаимодействуют с элементарной серой, образуя менее ядовитые тиоцианаты:



Применяют натрий тиосульфат и для лечения чесотки. После втирания в кожу раствора делают повторные втирания 6%-ного раствора HCl. В результате реакции с HCl натрий тиосульфат распадается на серу и диоксид серы:



которые и оказывают губительное действие на чесоточных клещей.

*Оксид серы (VI)*  $\text{SO}_3$  — летучая жидкость. При взаимодействии с водой  $\text{SO}_3$  образует серную кислоту:



Структура молекул серной кислоты соответствует сере в  $sp^3$ -гибридном состоянии.

Серная кислота — сильная двухосновная кислота. По первой ступени она ионизирована практически полностью:



Ионизация по второй ступени протекает в меньшей степени:



Концентрированная серная кислота — сильный окислитель. Она окисляет металлы и неметаллы. Обычно продуктом ее восстановления является  $\text{SO}_2$ , хотя в зависимости от условий проведения реакции (активности металла, температуры, концентрации кислоты) могут получаться и другие продукты ( $\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ).

Будучи двухосновной кислотой,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  образует два типа солей: средние — *сульфаты* ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и др.) и кислые — *гидросульфаты* ( $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{KHSO}_4$  и др.). Большинство сульфатов хорошо растворимы в воде. Многие сульфаты выделяются из растворов в виде кристаллогидратов:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . К практически нерастворимым относятся сульфаты  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$  и  $\text{PbSO}_4$ . Малорастворим кальций сульфат  $\text{CaSO}_4$ . Барий сульфат нерастворим не только в воде, но и в разбавленных кислотах.

В медицинской практике сульфаты многих металлов применяют в качестве лекарственных средств.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  — как слабительное,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  — при гипертонии, как слабительное и как желчегонное средство, медный купорос  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  — как антисептические, вяжущие, рвотные средства, барий сульфат  $\text{BaSO}_4$  — как контрастное вещество при рентгенологическом исследовании пищевода и желудка.

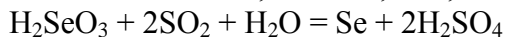
**Соединения селена и теллура.** По химическим свойствам теллур и в особенности селен похожи на серу. Однако усиление металлических свойств у Se и Te повышает их склонность к образованию более прочных ионных связей. Сходство физико-химических характеристик: радиусов ионов  $\text{Э}^{2-}$ , координационных чисел (3, 4) — обуславливает взаимозамещаемость селена и серы в соединениях. Так, селен может замещать серу в активных центрах ферментов. Замена водородсульфидной группы —SH на водородселенидную группу —SeH изменяет течение биохимических процессов в организме. Селен может выступать как синергистом, так и антагонистом серы.

С водородом Se и Te образуют аналогичные  $\text{H}_2\text{S}$  очень ядовитые газы  $\text{H}_2\text{Se}$  и  $\text{H}_2\text{Te}$ . Диводородселенид и диводородтеллурид являются сильными восстановителями. В ряду  $\text{H}_2\text{S} \text{—} \text{H}_2\text{Se} \text{—} \text{H}_2\text{Te}$  восстановительная активность растет.

Для  $\text{H}_2\text{Se}$  выделены как средние соли — *селениды* ( $\text{Na}_2\text{Se}$  и др.), так и кислые соли — *гидроселениды* ( $\text{NaHSe}$  и др.). Для  $\text{H}_2\text{Te}$  известны только средние соли — *теллуриды*.

Соединения Se (IV) и Te (IV) с кислородом в отличие от  $\text{SO}_2$  — твердые кристаллические вещества  $\text{SeO}_2$  и  $\text{TeO}_2$ .

*Селенистая кислота*  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  и ее соли *селениты*, например  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ , — окислители средней силы. Так, в водных растворах они восстанавливаются до селена такими восстановителями, как  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , HI и др.:



Очевидно, что легкость восстановления селенитов до элементного состояния обуславливает образование в организме биологически активных селенсодержащих соединений, например селеноцистеина.

$\text{SeO}_3$  и  $\text{TeO}_3$  — кислотные оксиды. Кислородные кислоты Se (VI) и Te (VI) — *селеновая*  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  и *теллуровая*  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  — кристаллические вещества с сильными окислительными свойствами. Соли этих кислот называются соответственно *селенатами* и *теллуратами*. В живых организмах селенаты и сульфаты — антагонисты. Так, введение сульфатов приводит к выведению из организма избыточных селенсодержащих соединений.