**Тема р-Елементи VІ А групи**

***Теоретичний матеріал (4 год.)***

|  |
| --- |
| План1 Загальна характеристика елементів VI А групи2 Знаходження у природі3 Фізичні властивості та алотропія4 Методи добування простих речовин5 Хімічні властивості Оксигену та його сполук6. Алотропна модифікація Оксигену – озон. 7 Хімічні властивості сірки, селену телуру та полонію8 Оксигеновмісні сполуки халькогенів9 Застосування10 Біологічна роль та токсикологія |

**1 Загальна характеристика елементів VІ А групи**

До VІ А групи періодичної системи відносяться: Оксиген 8О, Сульфур 16S, Селен 34Se, Телур 52Те та радіоактивний Полоній 84Ро. Загальна назва цих елементів "халькогени" (в перекладі з грецької – ті, що народжують мідні руди) зумовлена тим, що в природі елементи цієї підгрупи (крім Оксигену) зустрічаються найчастіше у вигляді сполук міді: сульфідів, селенідів тощо.

Зі зменшенням енергії іонізації в ряду О – S – Se – Те – Ро властивості халькогенів змінюються від неметалічних до металічних: Оксиген та Сульфур – типові неметали, Селен та Телур – металоїди, Полоній – метал.

В основному стані атоми халькогенів мають електронну конфігурацію зовнішнього шару ns2nр4, з парним числом валентним електронів, з яких два неспарені. І це вже в простих сполуках призводить до альтернативної можливості утворення або кратного зв'язку між двома атомами в молекулі Е2, або одинарного зв'язку в ланцюгових структурах. Внаслідок високої електронної густини, сильного міжелектронного відштовхування спорідненість до електрона Оксигену та міцність одинарного зв'язку Е–Е виявляються меншими, ніж для Сульфуру, Селену та Телуру. Оксиген здатний утворювати міцні рπ–рπ зв'язки з іншими атомами, наприклад, з Оксигеном (О=О) (О2, О3), Карбоном, Нітрогеном, Фосфором. Для Сульфуру та його аналогів енергетично вигіднішими є одинарні зв'язки. Для них характерне явище катенації (здатність атомів елементів з'єднуватися в кільця або ланцюги).

Оксиген, як і інші елементи другого періоду, відрізняється за властивостями від елементів своєї підгрупи. Властивості Сульфуру більш подібні до властивостей Селену та Телуру, ніж Оксигену та Полонію.

Оксиген, який не має вакантної d-орбіталі, у більшості сполук двовалентний, тоді як інші халькогени здатні утворювати до шести валентних зв'язків. При переході від Оксигену до Полонію розмір атомів та їх можливі координаційні числа збільшуються, а значення енергії йонізації та електронегативність – зменшуються. Електронегативність Оксигену поступається лише Флуору. Сполуки, в яких Оксиген проявляє ступінь окиснення +2 – сильні окисники і дуже нестійкі. Всі інші халькогени проявляють вищий ступінь окиснення (+6). Стійкість Е+6 знижується від Сульфуру до Полонію, для якого стабільними є сполуки зі ступенем окиснення +4, +2 (що пояснюється збільшенням міцності зв'язку 6s2-електронів з ядром).

**2 Знаходження у природі**

Оксиген – найбільш розповсюджений елемент земної кори (його вміст складає 49% від її загальної маси). Оксиген входить до складу води, кремнезему, вапняків, мармуру, базальтів, бокситів, гематиту та багатьох інших мінералів та гірських порід. У земній атмосфері міститься близько 21% (за об'ємом) Оксигену у вигляді простої речовини – кисню О2. Кисень атмосфери має біологічне походження та утворюється в зелених рослинах під час фотосинтезу.

Інші халькогени розповсюджені значно менше. Їх вміст (мас.%) зменшується із збільшенням порядкового номера: S – 0,0048; Sе – 8·10-5; Те – 1·10-6; Ро – 2·10-14. Сульфур, Селен та Телур сконцентровані в рудних родовищах, де вони переважно з'єднані з металами. Значна частина Сульфуру знаходиться в самородному стані (вулканічна сірка), або у вигляді сульфідів та сульфатів. Найважливішими мінералами Сульфуру є: FeS2 (пірит або залізний колчедан); ZnS (цинкова обманка); HgS (кіновар); PbS (свинцевий блиск); CuFeS2 (халькопірит), СаSO4·2 H2O (гіпс), Nа2SO4·10H2O (мірабіліт) тощо. Багато Сульфуру міститься в нафті та нафтових газах, що створює техногенні (корозія трубопроводів) та екологічні проблеми. Сульфур входить до складу білків. Селен і телур малопоширені в природі елементи, зустрічаються у вигляді домішок до аналогічних природних сполук сірки. Полоній, як продукт розпаду урану, міститься в урановій руді (період напіврозпаду для 210Ро складає 138,4 доби).

**3 Фізичні властивості та алотропія**

Елемент Оксиген існує у вільному вигляді двох алотропних модифікацій – кисню O2 та менш стійкого озону O3. Кисень – безбарвний газ, без запаху та смаку, трохи важчий за повітря. Температури плавлення та кипіння становлять відповідно -183 оС та -219 оС. Розчинність у воді при 0 оС – 4,89 об'ємів на 100 об'ємів води. Озон утворюється у верхніх шарах атмосфери під дією ультрафіолетового випромінювання та при грозових розрядах. Озон – газ без кольору, Тпл. =-193 оС, Ткип. =-112 оС, малорозчинний у воді (при 0оС – 1,82 об'ємів на 100 об'ємів води. На відміну від кисню озон має характерний різкий запах.

|  |  |
| --- | --- |
| https://cpo.stu.cn.ua/Oksana/neorg_him_konspekt/img/img_10.jpg |  Для Сірки відомі кілька алотропних модифікацій. Найбільш стабільні ромбічна (α-сірка) та моноклинна (β-сірка), які складаються з циклічних молекул S8, розміщених у вузлах ромбічної та моноклинної кристалічних ґраток. Стійка при кімнатній температурі ромбічна сірка – тверда легкоплавка кристалічна речовина, світло-жовтого кольору, практично нерозчинна у воді, розчиняється в органічних розчинниках. При нагріванні приблизно до 96оС вона перетворюється в моноклинну (довгі світло-жовті кристали). Якщо розплавлену сірку влити в холодну воду, утворюється темно-коричнева пластична сірка (молекули з відкритими ланцюгами, замкнені молекули S4, S6). |
| https://cpo.stu.cn.ua/Oksana/neorg_him_konspekt/img/img_11.jpg | Поліморфізм селену та телуру пов'язаний зі способом пакування молекулярних ланцюгів та циклів у кристалах. Червоні моноклинні модифікації селену (α, β, γ), що утворюються під час кристалізації розчинів селену в сірковуглеці, складаються із циклічних молекул Sе8. Аморфний червоний селен осаджується з його водних розчинів під дією відновників. Найбільш термодинамічно стійка сіра гексагональна модифікація селену, що має металевий блиск (Тпл. = 200 оС). Вона утворюється при нагріванні всіх інших модифікацій та складається із нерозгалужених спіральних полімерних ланцюгів Sеn. |
| https://cpo.stu.cn.ua/Oksana/neorg_him_konspekt/img/img_12.jpg | Для телуру відома лише одна гексагональна модифікація (Тпл. = 452 оС), аналогічна селену. Між ланцюгами діють слабкі міжмолекулярні зв'язки, тому селен та телур плавляться за відносно низьких температур. Завдяки подібній будові, селен та телур утворюють безперервний ряд твердих розчинів із випадковим чергуванням атомів Sе та Те в спіральних ланцюгах. |

Металевий полоній існує у вигляді двох кристалічних модифікацій: низькотемпературної кубічної та високотемпературної гексагональної. Для обох модифікацій спостерігається типове для металів збільшення електричного опору при нагріванні.

У ряду О – S – Se – Те – Ро із збільшенням радіуса атомів зростає міжмолекулярна взаємодія, що призводить до збільшення температур плавлення та кипіння. Кисень та сірка – типові діелектрики, селен та телур – напівпровідники, а полоній – провідник.

**4 Методи добування**

У промисловості кисень добувають електролізом води, а також багатоступінчастою дистиляцією зрідженого повітря (оскільки температура кипіння кисню (-183оС) вища, ніж температура кипіння азоту (-195,8 оС).

Кисень дуже високого ступеня чистоти отримують за реакціями:

               2BaO + O2 2BaO2;

               2BaO22BaO + О2↑

У лабораторних умовах кисень одержують:

       2KMnO4 K2MnO4 + MnO2 + O2↑

       2KClO3  2KCl + 3O2↑

       2NaNO32NaNO2 + O2↑

       2 Н2О2  2 Н2О + О2↑

       2 НgО  2 Нg + О2↑.

Сірку у промисловості найлегше добувати з підземних родовищ шахтним способом або виплавлянням її з породи під дією гарячої водяної пари.

Із природних газів, що містять гідрогенсульфід, сірку добувають шляхом окиснення його до сульфур (ІV) оксиду (сірчистого газу) SO2 та взаємодії SO2  з Н2S в присутності каталізаторів ферум або алюміній оксидів:

SO2  + Н2S→3S + H2O.

Важливішим джерелом добування сірки є також пірит:

FeS2 → FеS + S.

Основним джерелом селену та телуру є залишки (шлами) після електролітичної очистки міді, відходи сірчанокислого та целюлозно-паперового виробництва, руди, в яких ці елементи знаходяться у вигляді халькогенідів.

У промисловості шлам, який містить селен та телур, піддають окисному випалюванню із содою при 650 оС:

Аg2Sе + Nа2СО3 +О2→ 2Аg + Nа2SеО3 +СО2;

Сu2Те + Nа2СО3 +2О2→ 2СuО + Nа2ТеО3 +СО2.

Розділення селену та телуру досягається обробкою розчином сульфатної кислоти, при цьому телур осаджується у вигляді гідратованого оксиду (який розчиняють в лугах та електролітично відновлюють до телуру), а селениста кислота Н2SеО3 залишається в розчині, з якого під дією SO2 осаджують червоний селен.

Металічний полоній отримують термічним розкладанням полоній сульфіду чи полоній оксиду у вакуумі з наступною возгонкою металу, а також відновленням РоО2 воднем (або відновленням РоВr2 сухим амоніаком при 2000С).

**5. Хімічні властивості Оксигену та його сполук**

Більшість металів та неметалів реагують з киснем з утворенням оксидів:

4Fe + 3O2 → 2Fe2O3;

4P+5O2 → P4O10;

S+O2 → SO2.

Кисень безпосередньо не реагує тільки з інертними газами, галогенами (крім фтору), сріблом, золотом та платиновими металами (за винятком осмію). Реакційна здатність кисню дуже залежить від температури, наявності води. В деяких випадках швидкість взаємодії настільки велика, що відбувається вибух (наприклад, з Н2, СН4, СО). Вибухонебезпечними є суміші повітря з вугільним пилом, борошном, цукровою пудрою та іншими дрібнодисперсними речовинами.

|  |  |
| --- | --- |
| https://cpo.stu.cn.ua/Oksana/neorg_him_konspekt/img/img_20.jpg | Озон – сильний окисник, завдяки атомарному кисню, що утворюється при його розкладанні:       О3 → О2 + О∙.В атмосфері озону самозаймаються багато органічних речовин, він легко окиснює мідь, срібло, ртуть; під дією озону сульфіди перетворюються у сульфати. В лабораторії його отримують пропусканням тихих електричних розрядів через кисень. Характерна реакція на озон – посиніння йодокрохмального папірця:O3 + 2KI + → I2 + O2 + 2KOH. |

У сполуках Оксиген проявляє ступені окиснення +2, +1, -1, -2.

Найхарактерніша ступінь окиснення: -2. Важливими сполуками оксиґену зі ступенем окиснення -2 є оксиди. Відомі оксиди всіх елементів крім трьох інертних газів – Не, Nе, Аr.

У періодах відбувається поступовий перехід від основних оксидів до кислотних. Так для елементів третього періоду:

               Na2O, MgO                        Al2O3                        SiO2, P2O5, SO3, Cl2O7

             Основні оксиди        Амфотерний оксид             Кислотні оксиди

       Основні оксиди з водою утворюють основи:

               MgO + H2O → Mg(OH)2;

       кислотні – кислоти:

               SO3 + H2O → H2SO4.

       Основні та кислотні оксиди реагують між собою з утворенням солей:

               MgO + SO3 → MgSO4.

При взаємодії лужних металів з киснем утворюються пероксиди, в яких оксиген має ступінь окиснення -1:

               2Na + O2 → Na2O2.

       Серед пероксидів найбільше практичне значення має гідроген пероксид Н2О2. З водою Н2О2 змішується у будь-яких співвідношеннях. На практиці застосовують 3% та 30% розчин Н2О2 (30% гідроген пероксид називається пергідролем). 80% гідроген пероксид отримують електролізом розчину Н2SO4з концентрацією не менше 50% або дією розбавленої сульфатної кислоти на барій пероксид при 00С.

       Н2О2у водних розчинах існує у вигляді дигідрату, це слабка кислота, сполука нестійка, розкладається при нагріванні та на світлі з виділенням кисню: 2 Н2О2 → 2 Н2О + О2.

       Гідроген пероксид характеризується окисно-відновними властивостями, але окисні властивості переважають.

Наприклад, KNO2 + H2O2-1 → KNO3 + H2O-2

                         окисник

               Ag2O + H2O2-1 → 2Ag + O2+ H2O

                         відновник

       Властивість пероксидів взаємодіяти з вуглекислим газом використовується в протигазах та підводних човнах:

2Na2O2 + 2CO2 → 2Na2CO3 + O2

розчин гідроген пероксиду можна одержати при дії розведеної сульфатної кислоти на барій пероксид при 0°С. Продукт реакції фільтрують, щоб видалити барій сульфат. Часто використовують так званий «20 –об-ємний » розчин гідроген пероксиду. Один об’єм такого розчину при нагріванні утворює 20 об-ємів кисню. Це приблизно 6% за масою розчин Н2О2.

Забруднення атмосфери призводить до почорніння картин, які написані масляними фарбами, до складу яких входять свинцеві білила. Вони є білим пігментом – їх хімічний склад – це плюмбум карбонат. При взаємодії з гідрогенсульфідом забрудненого повітря плюмбум карбонат перетворюється на плюмбум сульфід чорного кольору. Почорнілі картини можливо реставрувати, обробляючи поверхню розчином гідроген пероксиду. При цьому чорний плюмбум сульфід окиснюється до білого плюмбум сульфату.

При взаємодії з лужними металами, а саме: калієм, рубідієм, цезієм, утворюються надпероксиди (наприклад К2O4), де оксиген має ступінь окиснення -1/2. При взаємодії лужних металів з озоном утворюються озоніди (наприклад КО3), де оксиген має ступінь окиснення -1/3.

Позитивні ступені окиснення +1 та +2 оксиген виявляє тільки при взаємодії з фтором та фторидами (F2O2, OF2).

**6. Алотропна модифікація Оксигену – озон.**

Молекула озону складається з трьох атомів оксигену. Молекула озону діамагнітна. На відміну від кисню озон характеризується більшою молекулярною масою, поляризованістю і полярністю. У звичайному стані озон – блакитний газ, у рідкому стані –темно-синя рідина, у твердому стані –темно-фіолетові кристали. Озон має характерний запах, який відчувається при вмісті його в повітрі 1·10-7-1·10-8 %. Температура кипіння озону (-111,9 °С),температура плавлення (-192,7°С).Він розчиняється у воді значно краще, ніж кисень, у 100 об’ємах води при 0°С розчиняється 49 об’ємів озону. Гранично допустимий вміст озону в повітрі промислових підприємств 0,1 мг/м3 (4,7·10-6 об.% )

У звичайних умовах озон утворюється з кисню при грозових розрядах, а на висоті 10-30 км при дії ультрафіолетових променів Сонця. Він затримує шкідливе для всього живого короткохвильове ультрафіолетове проміння. Крім того, озон поглинає інфрачервоні промені, які випромінює Земля – це перешкоджає її охолодженню. Таким чином, озон відіграє дуже велику роль у збереженні життя на Землі. Питання про озоновий екран, прогнозування його виснаження та наслідки цього стосується перспектив науково-технічного прогресу, стабільності існування екосистеми та всього живого на Землі.

Озон у перекладі з грецької означає – пахучий. Його запах ми відчуваємо після грози, бо в нижніх шарах атмосфери він утворюється під час розряду блискавок. Озону в атмосфері дуже мало – мільйонні частки відсотка. Найбільша концентрація озону на висоті від 20-25 км – 0,001%. Автори багатьох підручників наводять такий приклад – якщо сконцентрувати весь озон цього шару атмосфери, то це буде плівка лише у декілька міліметрів. Але насправді це дуже розріджений шар повітря, де молекули озону знаходяться на великих відстанях.

Механізм захисної дії озонового «щита» наступний: хвилі короткого ультрафіолету, довжина яких менше 185 нм поглинаються молекулами озону. Енергія цих променів витрачається на руйнування зв’язків: О3 → О2 + О·. Це означає, що енергія квантів світла стає меншою і перестає бути згубною для всього живого. Відповідно довжина світлових хвиль зменшується до 200-310 нм. Тобто молекули озону «відбирають» із загального потоку сонячного світла найбільш небезпечні кванти і знижують їх енергію. В невеликих концентраціях озон дуже корисний для живих організмів. Ми відчуваємо поліпшення самопочуття при диханні озонованим повітрям після грози. Але коли кількість озону збільшується, зростає ризик захворювання людей.

В той же час зменшення концентрації озонового шару –призводить до ризику захворювання на рак шкіри. За останні десятиліття вчені виявили як велике значення захисної дії «озонового» шару для живого на Землі, так і достатню вразливість цього природного бар’єру. Було виявлено шкідливу дію на озоновий шар викидів хлору та хлорорганічних сполук, фреонів, оксидів нітрогену. Екологічна громадськість намагається зменшити вплив промислових викидів на озоновий шар. Наприклад, уряди багатьох країн прийняли заборону на застосування фреонів як розпилювачів в парфумерній промисловості.

Озон надзвичайно сильний окисник. Його окислювальна дія виявляється по-різному:

1) окиснення, в якому приймає участь один атом оксигену з молекули озону,

2) окиснення за рахунок всіх трьох атомів оксигену.

Озон за звичайних умов не діє на водень та азот. Калій йодид окислюється озоном до вільного йоду. Це якісна реакція для виявлення озону. Молекулярний кисень з калій йодидом не взаємодіє. На відміну від кисню озон на холоді окиснює органічні речовини: гумові шланги швидко руйнуються озоном, ефір , спирт, змочена скипидаром вата спалахують в озонованому повітрі. За своїми окислювальними властивостями озон поступається лише фтору та деяким нестабільним радікалам. Це сприяє широкому застосуванню озону. Зручністю при цьому є те, що озон можливо одержати там, де його потрібно застосовувати. Озон є дешевим продуктом. На його одержання витрати менше, ніж на одержання хлорного вапна, або гідроген пероксиду.

Ще однією перевагою є те, що озон екологічно безпечний реагент, але при дотриманні безпечних концентрацій. Найбільш широко використовується озон для озонування питної води для її очищення. Цей метод набагато ефективніший, ніж хлорування, яке застосовували багато років. При цьому озонування виключає загрозу утворення зверх токсичних діоксинів, які утворюються при хлоруванні. Озон широко застосовують в медицині для обеззараження як приміщень, так і продуктів (це так зване «кварцування»). В той же час озон в нижніх шарах атмосфери в великих концентраціях вважається токсичним забруднювачем.

**7. Хімічні властивості сірки, селену, телуру та полонію**

В ряду від S до Ро підсилюються металеві властивості, збільшується відновлювальна активність.

При кімнатній температурі сірка реагує лише з ртуттю, але її хімічна активність значно збільшується при нагріванні (полегшується розрив S-S зв'язків). За цих умов вона безпосередньо реагує із багатьма простими речовинами. Сірка достатньо сильний окисник, але може виявляти і відновні властивості (по відношенню до елементів із більшою електронегативністю – кисень, галогени).

Розлиту ртуть можна зібрати дрібно розтертою сіркою: Hg + S → HgS.

При нагріванні селен, телур і полоній легко сполучаються з киснем, воднем, галоґенами, а також з металами, аналогічно сірці:

       Se + H2 → H2Se                  Se + Na → Na2Se

Te + O2 → TeO2                  Te +2 Cl2 → TeCl4

В атмосфері фтору S, Sе, Те згорають з утворенням гексафторидів ЕF6. У результаті взаємодії сірки з хлором, що значно прискорюється при нагріванні, утворюються S2Сl2, SСl2. Для брому відомий тільки S2Вr2, сульфур йодиди нестійкі. Селен та телур в цих умовах утворюють ЕСl4.

Взаємодія з водою:

Сірка та селен з водою не взаємодіють, телур реагує з водою при температурі 100-1600С:

       Te + 2H2O → TeO2 + 2H2↑

Взаємодія з лугами:

Сірка, селен, телур взаємодіють при кип'ятінні з лугами (реакція диспропорціонування):

3Е + 6 KOH→ 2К2Е+ К2ЕО3 + 3H2O.

У розплавах лугів вони окиснюються до вищих ступенів окиснення:

2Sе + 4 KOH +3 О2→ 2 К2SеО4 + 2H2O.

Взаємодія з кислотами:

Сірка та селен не реагують з водними розчинами кислот, хоча розчиняються в концентрованих сульфатній та нітратній кислотах:

3 S + 4 HNО3 (конц.)→ 3 SО2 + 4 NО + 2H2O;

Sе + 4 HNО3 (конц.)→ 2 Н2SеО3 +4NО2 + 2H2O.

Телур також інертний до кислот-неокисників.

Полоній легко розчиняється в кислотах з утворенням двовалентних солей (мають рожевий колір), які швидко окислюються до чотиривалентних сполук полонію (мають жовте забарвлення).

Характерні ступені окиснення в сполуках: -2, +2, +4, +6.

Ступінь окиснення -2 характерний для водневих сполук халькоґенів, а також їх безкисневих солей.

Відомі гідриди всіх халькогенів, за винятком полоній гідриду, який отриманий лише в залишкових кількостях і практично не охарактеризований.

У ряду H2S–H2Sе–H2Те внаслідок збільшення розміру атомів халькогенів, довжина зв'язку Н–Е зростає, енергія зв'язку, енергія утворення та термодинамічна стабільність молекул H2Е зменшується, збільшується міжмолекулярна взаємодія, і відповідно збільшуються температури плавлення та кипіння.

Всі гідриди H2Е – отруйні гази з неприємним запахом.

На практиці H2S одержують дією розбавлених кислот на сульфіди металів. Наприклад:

FeS + HCl→FeCl2 + H2S↑.

H2S – дуже сильний відновник.

Срібні і мідні речі в повітрі або у воді, де міститься гідроген сульфід, тьмяніють через утворення відповідних сульфідів:

       4Ag + 2H2S + O2 → 2Ag2S + 2H2O

Селенід і телурід (H2Se, H2Те) водню можна також отримати дією води або кислот на селеніди і телуріди деяких металів:

Al2Te3 + 6H2O → 2Al(OH)3 + 3H2Te.

У водних розчинах вони швидко окиснюються киснем повітря:

2H2E + O2 → 2H2O + 2E (де Е – Sе або Те).

Халькогеноводні згорають на повітрі з утворенням діоксидів, а за нестачі окисника можливе утворення і простих речовин.

2H2E + O2 → 2H2O + 2 ЕО2.

При розчиненні у воді H2Е утворюють відповідні слабкі двоосновні кислоти. Здатність до дисоціації, сила кислот та відновні властивості збільшуються в ряду H2S, H2Sе, Н2Те.

Сульфідна кислота та її солі поводять себе як відновники, окиснюючись, до вільної сірки, сульфур (ІV) оксиду, політіонатів, сульфатної кислоти.

       I2 + H2S → 2HI + S;

       Н2S + 4 Cl2 + 4 H2O → H2SО4 +8 НСl.

Для сірки характерне утворення полісульфанів H2Sn (n=2–8), вони є  нестійкими та легко окиснюються та диспропорціонують на H2S та S.

Серед сульфідів розчинними є лише солі лужних, лужноземельних металів та амонію. Сульфіди MnS, FeS, CoS, NiS, ZnS – погано розчинні у воді, розчинні в сильних кислотах-неокисниках; CdS, CuS, PbS, Sb2S3, As2S3, SnS, SnS2 (сусальне золото) – нерозчинні зовсім. Багато сульфідів мають забарвлення. Отримують сульфіди при безпосередній взаємодії простих речовин, дії на метали сірководню або відновленням оксикислот.

       Нерозчинні сульфіди можна отримати за реакцією обміну:

       СdSO4 + H2S → CdS↓ + H2SO4.

       Сульфіди, особливо розчинні, є сильними відновниками.

Крім того, сірка, селен та телур здатні утворювати полісульфіди, поліселеніди та політелуриди.

**8. Оксигенвмісні сполуки халькогенів**

Ступінь окиснення +4

Сульфур (IV) оксид SO2 – сірчистий газ, без кольору, з дуже задушливим запахом. SеО2, ТеО2, РоО2 – тверді речовини. При цьому, SO2, SеО2 – кислотні оксиди, ТеО2 – амфотерний  оксид, РоО2 – основний оксид.

SO2, ТеО2, SеО2 проявляють окисно-відновні властивості:

2SO2 + О2 → 2 SO3 (SO2 – відновник);

2Н2S + SO2 → 2H2O + S (SO2 – окисник).

Найбільше промислове значення має SO2, який добувають за реакцією:

       4FeS2 + 11O2 → 2Fe2O3 + 8SO2.

SO2  можна також отримати під час спалювання сірки S + O2 → SO2.

У лабораторії – при дії концентрованої Н2SO4 на мідні ошурки:

Cu + 2H2SO4 → CuSO4 + SO2 + 2H2O.

SO2 – типовий кислотний оксид: взаємодіє з основними оксидами і гідроксидами з утворенням сульфітів: Na2O + SO2.→ Na2SO3.

При розчиненні SO2 у воді утворюється сульфатна (ІV) (або сірчиста) кислота:

SO2 + Н2О → Н2SO3.

Це двоосновна кислота середньої сили, яка існує лише у розбавлених розчинах, на повітрі окиснюється до Н2SO4.

       2Н2SO3  + О2 → 2Н2SO4.

       Сульфітна кислота проявляє окисно-відновні властивості (але більш характерними для неї є відновні властивості):

       відновні властивості: Н2SO3 + Cl2 + H2O → Н2SO4 + 2HCl;

       окисні властивості: Н2SO3 + 2 Н2S → 3S + 3Н2O.

Н2SO3 утворює середні солі – сульфати (ІV) та кислі – гідросульфати (ІV). Сульфати (ІV) активних металів при нагріванні розкладаються з утворенням сульфідів і сульфатів: 4Na2SO3 → Na2S + 3Na2SO4.

Сульфати (ІV) здатні відновлювати вільну сірку:

Na2SO3 +S →Na2S2O3.

               натрій тіосульфат

У ряду Н2SO3 → Н2SеO3 →Н2ТеO3 сила кислот зменшується, також зменшуються відновні властивості. Окисні властивості більше за всіх виражені у Н2SеO3.

Ступінь окиснення +6

Серед триоксидів найбільше значення має сульфур (VІ) оксид SO3 – сірчаний ангідрид – прозора рідина, яку одержують окисненням SO2 при температурі 400-6000С у присутності каталізатора (V2O5):

2SO2 + O2 → 2SO3.

Також він утворюється при термічному розкладанні сульфатів та піросульфатів:

Nа2S2O7 → SO3 + Nа2SO4.

SO3 – одна з найбільш реакційно здатних сполук сірки. Виявляє окисні властивості, наприклад:

SO3 + С → 2SO2 +СО2.

При розчиненні SO3 у воді утворюється сильна сульфатна (сірчана) кислота.

Безводна сульфатна кислота. H2SO4 – один з найважливіших продуктів хімічної індустрії. Це безбарвна оліїста речовина з густиною 1,84 г/см3. Сульфатна кислота змішується з водою в будь яких співвідношеннях, цей процес супроводжується виділенням великої кількості теплоти, суміш навіть може закипіти, розбризкатися (тому необхідно додавати кислоту до води, а не навпаки). Концентрована сульфатна кислота використовується як осушувач газів, водовіднімаючий засіб. Гігроскопічність концентрованої сульфатної кислоти настільки сильно виражена, що вона здатна віднімати воду від деревини (дерев’яна паличка занурена в кислоту обвуглюється), при попаданні сульфатної кислоти на шкіру утворюються хімічні опіки від почервоніння шкіри до обвуглювання.

Добувають її контактним та нітрозним способами. Під час виробництва сульфатної кислоти SO3 розчиняють не у воді, а в концентрованому розчині сульфатної кислоти, оскільки газоподібний SO3при розчиненні у воді реагує з водяною парою над поверхнею води, утворюючи значну частину H2SO4 у вигляді туману, який дуже важко сконденсувати. Розчин SO3 у H2SO4 носить технічну назву „олеум”. У промисловості добувають олеум, що містить 20-65% SO3. Для добування концентрованої H2SO4 олеум змішують із сульфатною кислотою, що містить деяку кількість води.

При контактному способі виробництва сірчаної кислоти відбуваються наступні процеси:

І стадія: 4FeS2 + 11O2 → 2Fe2O3 + 8SO2;

ІІ стадія: 2SO2 + O2 → 2SO3 (каталізатор V2O5); (Гетерогенний каталіз)

ІІІ стадія: SO3 + H2SO4 → H2S2O7 (олеум);

IV стадія: H2S2O7 + H2O → 2H2SO4.

Нітрозний спосіб:

SO2 + NO2 → SO3 + NO; (Гомогенний каталіз)

SO3 + H2O → H2SO4 (≈75%)

2NO + O2 → 2NO2 (повертають у реакцію).

Концентрована сульфатна кислота – досить сильний окисник.

Активні метали (Mg, Zn) здатні відновлювати концентровану H2SO4 до H2S, S або SO2.

4Zn + 5H2SO4 → 4ZnSO4 + H2S↑ + 4H2O

Cu, Ag, Hg відновлюють H2SO4 до SO2:

Cu + 2H2SO4→ CuSO4 + SO2↑ + 2H2O.

При дії концентрованої кислоти на Fе, Мn, Ті, V, Cr, Al тощо відбувається пасивація – утворюються оксидні плівки металів із високим ступенем окиснення.

Концентрована H2SO4 здатна окиснювати C, P, S:

2 H2SO4 + C → CO2 + 2SO2↑ + 2H2O;

5 H2SO4 + 2P → 2H3PO4 + 5SO2↑ + 2H2O.

Гідроген бромід та гідроген йодид під дією концентрованої H2SO4 окиснюються до вільних галоґенів:

8HI + H2SO4 → 4I2 + H2S↑ + 4H2O.

Розбавлена сульфатна кислота не виявляє помітних окислювальних властивостей.

На відміну від концентрованої H2SO4, розбавлена реагує лише з металами, що знаходяться в ряду напруги до водню:

H2SO4 + Zn → ZnSO4+ H2↑.

Солі сульфатної кислоти – сульфати, добре розчиняються у воді. Мають схильність до утворення гідратів. Погано розчинними є BaSO4, SrSO4, PbSO4. Сульфати характеризуються високою термічною стійкістю, при сильному нагріванні розкладаються з виділенням оксиду металу, SO2 та O2.

Гідроґенсульфати під час нагрівання утворюють піросульфати або дисульфати, солі дисульфатної кислоти:

2NaHSO4 → Na2S2O7 + H2O;

Na2S2O7 → Na2SO4 + SO3.

Селеновий ангідрид SеO3 – біла гігроскопічна речовина, подібна за багатьма властивостями до SO3. SеO3  – дуже сильний окисник. При розчиненні у воді утворює селенову кислоту H2SеO4. Її добувають окисненням селенистої кислоти концентрованим розчином гідроген пероксиду:

Сульфур утворює велику кількість оксигенвмісних кислот, де формальна ступінь окиснення Сульфуру складає +2, +6 тощо. Крім розглянутих вище кислот, необхідно відзначити тіосульфатну кислоту Н2S2O3, дітіонову та політіонові кислоти Н2S2O6 та Н2SnOn, пероксодісірчану Н2S2O8, пероксомоносірчану Н2SO5, галогенсульфонові кислоти НSO3Х. Всі ці кислоти зручно розглядати як результат формального заміщення в Н2SO4 кінцевого атому оксигену чи гідроксильної групи на ізоелектронні групи.

Наприклад,  тіосульфатна кислота нестійка сполука, яка розкладається за реакцією:

Н2S2O3 → S↓ + SO2↑ + H2O

Її солі – тіосульфати – сильні відновники:

Na2S2O3 + 4Cl2 + 5H2O → 2NaHSO4 + 8HCl.

На цій реакції засновано використання натрій тіосульфату в промисловості для зменшення надлишку хлору в процесі відбілювання тканин („антихлор”). Тіосульфат натрію застосовується в йодометричному титруванні:

I2 + 2Na2SO3 → 2NaI + Na2S4O6

                       натрій тетратіонат.

Тіосульфат розкладається кислотами:

Na2S2O3 + H2SO4 → Na2SO4 + S↓ + SO2↑ + H2O

**9. Застосування**

Халькогени та їхні сполуки  широко використовуються в промисловості, сільському господарстві, побуті. Основні сфери застосування халькогенів та їхніх сполук наведені в таблиці 1.

Таблиця 1 – Застосування халькогенів та їхніх сполук\*

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Сфера застосування | Оксиген | Сульфур | Селен | Телур |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Металургія, обробка металів | для інтенсифікації процесів; випалювання вуглецю при виплавці сталі; зварювання та різання металів (киснево-ацети-ленові пальники) | сульфіди – сировина для одержання металів; у збагаченні металевих руд відокремленням їх від пустої породи флотацією; Н2SO4 – для травлення сталей; виплавляння кольорових металів електрохімічним способом | для створення дрібно-зернистої структури сталі | для легування сплавів свинцю та міді, сталей; для від-білювання чавуну |
| Хімічна промисловість | для інтенсифікації процесів окиснення; виробництво сульфатної та нітратної кислот тощо | у першу чергу – виробництво сульфатної кислоти, яка використовується для отримання синтетичних волокон, фарбників, вибухових речовин, миючих засобів тощо | у якості каталізатору процесів гідрогенізації та дегідрогенізації |  |
| Легка промисловість (текстильна, паперова, шкіряна тощо) | Н2О2, О3 – для відбілювання тканин, деревини, шкіри тощо | сірка – вулканізатор каучуку; SO2 – для відбілювання вовни; Н2SO4 – у виробництві синтетичних волокон, віскози; сульфіди, полісульфіди, мідний купорос; алюмокалієві галуни KAl(SO4)2·12H2O – у шкіряній промисловості для протравлювання; сульфіти та піросульфіти – у якості відбілювачів паперової маси; Ca(HSO4)2 – у переробці деревини в сульфатну целюлозу, з якої потім отримують папір |  | у процесі вулканізації каучуку |
| Медицина | O2 – в дихальних апаратах; "кисневі коктейлі" – для покращення процесів обміну; підшкірно вводять при трофічних виразках, гангрені;3% розчин H2O2 – антисептик | сірка входить до складу протимікробних засобів, використовується для лікування захворювань шкіри (псоріаз, себорея та ін.); входить до складу антибіотиків, радіозахисних засобів; MgSO4· 7H2O – седативна, спазмалітична, діуретична дія; Na2S2O3 ·5H2O – проти-запальна, протиалергічна, дезінфікуюча дія | як мікродобавки в складі вітамінних препаратів, лікарських засобів; перспективні препарати для лікування онкологічних захворювань |  |
| Харчова промисловість | О3 для знезара-жування питної води; як бактери-цидний засіб | SO2 – для знешкодження пліснявих грибків у підвалах, винних діжках, бродильних чанах; для відбілювання борошна, цукру; як консервант;натрію тіосульфат – харчова добавка Е 539 | у складі біологічно активних добавок |  |
| Будівництво та силікатна промисловість |  | для отримання сірко- бетону; глауберова сіль Na2SO4·10H2O – для виробництва скла;в’яжучі матеріали – гіпс CaSO4·2H2O, алебастр 2CaSO4·H2O – у будівництві | у силікатній промисловості, забарвлює скло у червоний колір | в процесах варки спеціального скла (ТеО2);для забарвлення скла і емалей. |
| Енергетика, атомна енергетика, хімічні джерела енергії | окисник палива, в тому числі ракетного  | сульфіди – в сухих батареях Lі/S, Nа/S;сульфатна кислота – як електроліт у свинцевих акумуляторах | телуриди лантаноїдів, їхніх сплавів та сплавів з селенідами металів – виробництво термоелектро-генераторів з високим ККД |
|  | При виробництві свинцево-кислотних акумуляторів (телур збільшує строк служби та питомі характеристики акумуляторів); СdТе – у сонячних батареях |
| Сільське господарство |  | Н2SO4 – для отримання добрив; отрутохімікатів, наприклад, CuSO4·5H2O;мідний купоросFeSO4·7H2O залізний купорос – для консервації деревини | у складі біологічно активних добавок |  |

Головна сфера застосування селену і телуру – радіотехніка, де вони використовуються як напівпровідники (плюмбуму, бісмуту, сурми, цезію та ін. селеніди та телуриди). На основі селену виготовляють фотоелементи, фоторезистори. Сплави кадмію-меркурію-телуру – вузькозонні напівпровідники, застосовуються для виявлення старту ракет, для спостереження з космосу (одні з найбільш дорогих матеріалів у радіоелектроніці).

Полоній -210 в сплавах з берилієм та бором використовується для виготовлення компактних та дуже потужних нейронних джерел. Самостійно, а також у сплавах зі свинцем, ітрієм – для виробництва потужних та компактних джерел тепла для автономних установок. Його застосовують у медицині як джерело нейтронів для опромінення ракових пухлин. Полоній  як ядерний детонатор у сплаві з ізотопом літію є стратегічним матеріалом, його зберігання повинне бути під контролем держави у зв'язку із загрозою ядерного тероризму.

**10 Біологічна роль та токсикологія**

Кисень необхідний для життя – він бере участь у процесах дихання живих організмів. Озон – отруйний газ, має різку подразнюючу дію, може викликати набряк легенів. Пероксиди при утворенні в організмі викликають оксидативний стрес.

Сульфур – важливий біогенний елемент, входить до складу амінокислот, коферментів, вітамінів, приймає участь в окисно-відновних процесах у клітинах. Серед неорганічних сполук сульфуру дуже токсичним є гідроген сульфід – сильна нервова отрута. Вдихання викликає запаморочення, головний біль, нудоту, а значні концентрації призводять до коми, судом, набряку легенів і навіть до летального результату. За невеликих концентрацій досить швидко виникає адаптація до неприємного запаху "тухлих яєць", і він перестає відчуватися. Сульфуру оксиди мають подразнюючу, загальнотоксичну дію, порушують вуглеводний і білковий обмін, інгібують ферменти.

Селен входить до складу білків у вигляді амінокислоти селеноцистеїна. Виконує роль каталізатору ряду ферментативних процесів, регулює окисно-відновні процеси, є стабілізатором мембран. Біологічна роль Телуру не з'ясована. Більшість неорганічних сполук селену та телуру є токсичними, в результаті потрапляння в організм викликають нудоту, бронхіти, пневмонію; мають загальнотоксичну дію, в першу чергу призводять до ураження нирок, печінки, центральної нервової системи.

Полоній-210 – високотоксичний, його не можна брати руками – це викличе променеве ураження шкіри і, можливо, всього організму. Він накопичується у тютюні, завдаючи шкоди здоров'ю курця. Подібно гомологам селену та телуру, полоній накопичується в печінці, нирках, кістковому мозку.

Контрольні питання

1. Як змінюються радіуси, йонізаційні потенціали, спорідненість до електрона та електронегативність у ряду Оксиген – Полоній?

2. Розгляньте будову атомів та валентні стани елементів VІ А групи.

3. Як і чому змінюється агрегатний стан та склад простих молекул у ряду О – Ро?

4. Проілюструйте за допомогою відповідних рівнянь реакцій характер зміни окисно-відновних властивостей у ряду Оксиген – Полоній.

5. Дайте порівняльну характеристику зміни фізичних та хімічних властивостей водневих сполук елементів VІ А групи.

6. Охарактеризуйте властивості Оксигену. Чому вони відрізняються від властивостей інших елементів підгрупи?

7. Проілюструйте за допомогою відповідних рівнянь реакцій окисно-відновні властивості Н2O2. На чому ґрунтується його застосування в медицині?

8. Як змінюється стійкість, кислотні властивості та окисно-відновна здатність у ряду Н2SO3 → Н2SеO3 →Н2ТеO3?

9. Охарактеризуйте властивості сульфатної кислоти. Наведіть методи її добування. Де в промисловості застосовують сульфатну кислоту?

10. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити перетворення:

S → H2S → Nа2S → SO2 → S;

SO2 → NаНSO3 → Nа2SO3 → Nа2SO4 → NаНSO4 → Nа2S2O7;

KMnO4 → O2→ Nа2O2→ Н2O2→ І2.