

# **Лекция 12**

## **Элементы VIA-группы (халькогены)**

## **Основные вопросы темы:**

- 1. Природные ресурсы и общая характеристика элементов VIA группы**
- 2. Кислород. Классификация кислородных соединений и их свойства**
- 3. Сера. Соединения серы и их свойства**
- 4. Медико-биологическая роль соединений элементов VIA группы**

# PERIODIC TABLE OF THE ELEMENTS

<http://www.ktf-split.hr/periodni/en/>

PERIOD	GROUP	1 IA	2 IIA	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8 VIII B	9 VIII B	10 VIII B	11 IB	12 IIB	13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIIIA
1		1 1.0079 <b>H</b> HYDROGEN																	2 4.0026 <b>He</b> HELIUM
2		3 6.941 <b>Li</b> LITHIUM	4 9.0122 <b>Be</b> BERYLLIUM											5 10.811 <b>B</b> BORON	6 12.011 <b>C</b> CARBON	7 14.007 <b>N</b> NITROGEN	8 15.999 <b>O</b> OXYGEN	9 18.998 <b>F</b> FLUORINE	10 20.180 <b>Ne</b> NEON
3		11 22.990 <b>Na</b> SODIUM	12 24.305 <b>Mg</b> MAGNESIUM											13 26.982 <b>Al</b> ALUMINIUM	14 28.086 <b>Si</b> SILICON	15 30.974 <b>P</b> PHOSPHORUS	16 32.065 <b>S</b> SULFUR	17 35.453 <b>Cl</b> CHLORINE	18 39.948 <b>Ar</b> ARGON
4		19 39.098 <b>K</b> POTASSIUM	20 40.078 <b>Ca</b> CALCIUM	21 44.956 <b>Sc</b> SCANDIUM	22 47.867 <b>Ti</b> TITANIUM	23 50.942 <b>V</b> VANADIUM	24 51.996 <b>Cr</b> CHROMIUM	25 54.938 <b>Mn</b> MANGANESE	26 55.845 <b>Fe</b> IRON	27 58.933 <b>Co</b> COBALT	28 58.693 <b>Ni</b> NICKEL	29 63.546 <b>Cu</b> COPPER	30 65.39 <b>Zn</b> ZINC	31 69.723 <b>Ga</b> GALLIUM	32 72.64 <b>Ge</b> GERMANIUM	33 74.922 <b>As</b> ARSENIC	34 78.96 <b>Se</b> SELENIUM	35 79.904 <b>Br</b> BROMINE	36 83.80 <b>Kr</b> KRYPTON
5		37 85.468 <b>Rb</b> RUBIDIUM	38 87.62 <b>Sr</b> STRONTIUM	39 88.906 <b>Y</b> YTTRIUM	40 91.224 <b>Zr</b> ZIRCONIUM	41 92.906 <b>Nb</b> NIOBIUM	42 95.94 <b>Mo</b> MOLYBDENUM	43 (98) <b>Tc</b> TECHNETIUM	44 101.07 <b>Ru</b> RUTHENIUM	45 102.91 <b>Rh</b> RHODIUM	46 106.42 <b>Pd</b> PALLADIUM	47 107.87 <b>Ag</b> SILVER	48 112.41 <b>Cd</b> CADMIUM	49 114.82 <b>In</b> INDIUM	50 118.71 <b>Sn</b> TIN	51 121.76 <b>Sb</b> ANTIMONY	52 127.60 <b>Te</b> TELLURIUM	53 126.90 <b>I</b> IODINE	54 131.29 <b>Xe</b> XENON
6		55 132.91 <b>Cs</b> CAESIUM	56 137.33 <b>Ba</b> BARIUM	57-71 <b>La-Lu</b> Lanthanide	72 178.49 <b>Hf</b> HAFNIUM	73 180.95 <b>Ta</b> TANTALUM	74 183.84 <b>W</b> TUNGSTEN	75 186.21 <b>Re</b> RHENIUM	76 190.23 <b>Os</b> OSMIUM	77 192.22 <b>Ir</b> IRIDIUM	78 195.08 <b>Pt</b> PLATINUM	79 196.97 <b>Au</b> GOLD	80 200.59 <b>Hg</b> MERCURY	81 204.38 <b>Tl</b> THALLIUM	82 207.2 <b>Pb</b> LEAD	83 208.98 <b>Bi</b> BISMUTH	84 (209) <b>Po</b> POLONIUM	85 (210) <b>At</b> ASTATINE	86 (222) <b>Rn</b> RADON
7		87 (223) <b>Fr</b> FRANCIUM	88 (226) <b>Ra</b> RADIUM	89-103 <b>Ac-Lr</b> Actinide	104 (261) <b>Rf</b> RUTHERFORDIUM	105 (262) <b>Db</b> DUBNIUM	106 (266) <b>Sg</b> SEABORGIUM	107 (264) <b>Bh</b> BOHRIUM	108 (277) <b>Hs</b> HASSIUM	109 (268) <b>Mt</b> MEITNERIUM	110 (281) <b>Uun</b> UNUNNIUM	111 (272) <b>Uuu</b> UNUNUNIUM	112 (285) <b>Uub</b> UNUNBIUM	114 (289) <b>Uuq</b> UNUNQUADIUM					

RELATIVE ATOMIC MASS (A)

GROUP IUPAC

GROUP CAS

ATOMIC NUMBER

SYMBOL

ELEMENT NAME

Metal  
 Alkali metal  
 Alkaline earth metal  
 Transition metals  
 Lanthanide  
 Actinide

Semimetal  
 Chalcogens element  
 Halogens element  
 Noble gas

STANDARD STATE (25 °C; 101 kPa)

**Ne** - gas  
**Fe** - solid  
**Ga** - liquid  
**Tc** - synthetic

(1) Pure Appl. Chem., 73, No. 4, 667-683 (2001)  
 Relative atomic mass is shown with five significant figures. For elements having no stable nuclides, the value enclosed in brackets indicates the mass number of the longest-lived isotope of the element.

However three such elements (Th, Pa, and U) do have a characteristic terrestrial isotopic composition, and for these an atomic weight is tabulated.

Editor: Aditya Vardhan (advir@netlinx.com)

LANTHANIDE

57 138.91 <b>La</b> LANTHANUM	58 140.12 <b>Ce</b> CERIUM	59 140.91 <b>Pr</b> PRASEODYMIUM	60 144.24 <b>Nd</b> NEODYMIUM	61 (145) <b>Pm</b> PROMETHIUM	62 150.36 <b>Sm</b> SAMARIUM	63 151.96 <b>Eu</b> EUROPIUM	64 157.25 <b>Gd</b> GADOLINIUM	65 158.93 <b>Tb</b> TERBIUM	66 162.50 <b>Dy</b> DYSPROSIUM	67 164.93 <b>Ho</b> HOLMIUM	68 167.26 <b>Er</b> ERBIUM	69 168.93 <b>Tm</b> THULIUM	70 173.04 <b>Yb</b> YTTERIUM	71 174.97 <b>Lu</b> LUTETIUM
-------------------------------------	----------------------------------	--	-------------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	------------------------------------	------------------------------------

ACTINIDE

89 (227) <b>Ac</b> ACTINIUM	90 232.04 <b>Th</b> THORIUM	91 231.04 <b>Pa</b> PROTACTINIUM	92 238.03 <b>U</b> URANIUM	93 (237) <b>Np</b> NEPTUNIUM	94 (244) <b>Pu</b> PLUTONIUM	95 (243) <b>Am</b> AMERICIUM	96 (247) <b>Cm</b> CURIUM	97 (247) <b>Bk</b> BERKELIUM	98 (251) <b>Cf</b> CALIFORNIUM	99 (252) <b>Es</b> EINSTEINIUM	100 (257) <b>Fm</b> FERMIUM	101 (258) <b>Md</b> MENDELEVIUM	102 (259) <b>No</b> NOBELIUM	103 (262) <b>Lr</b> LAWRENCIUM
-----------------------------------	-----------------------------------	--	----------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	---------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	---------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------

Copyright © 1998-2003 EniG (eni@ktf-split.hr)

# Природные ресурсы кислорода

Кислород – самый распространенный элемент в земной коре (46,6% масс.).

Содержится в минералах: кварц, карбонаты, силикаты, алюмосиликаты и др.

◆ Кислород существует:

в виде простого вещества (в воздухе 21%)

ВХОДИТ В СОСТАВ ВОДЫ

**Кислород – ОРГАНОГЕН!!!**

# Природные ресурсы серы



Сера

Самородная сера

Минералы – сульфиды:

- ◆ Пирит  $\text{FeS}_2$
- ◆ Халькопирит  $\text{CuFeS}_2$
- ◆ Сфалерит (цинковая обманка)  $\text{ZnS}$
- ◆ Галенит (свинцовый блеск)  $\text{PbS}$

Минералы – сульфаты:

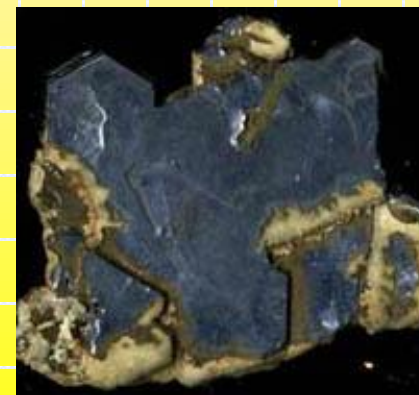
- ◆ Гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- ◆ Мирабилит  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$



Пирит

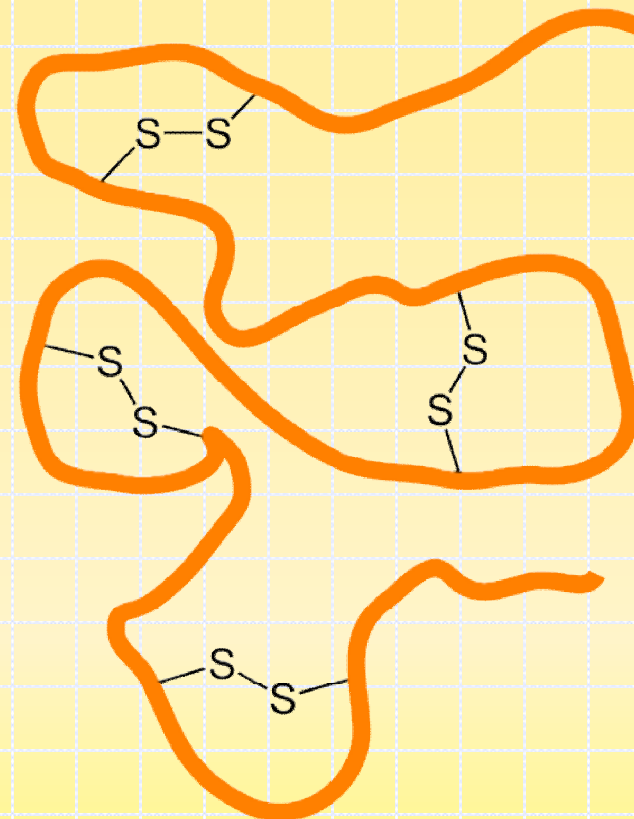
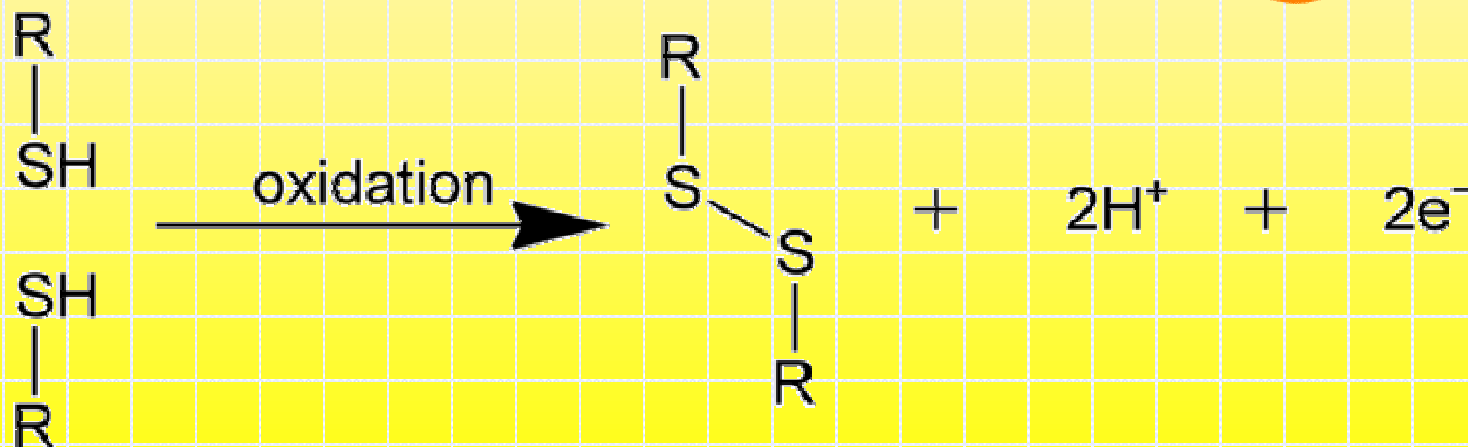
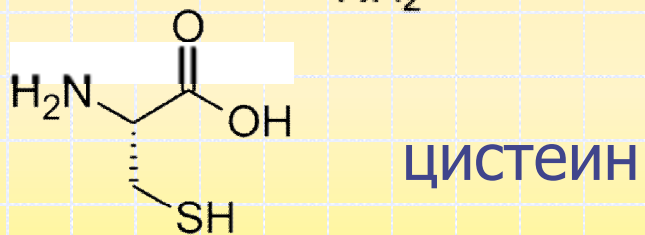
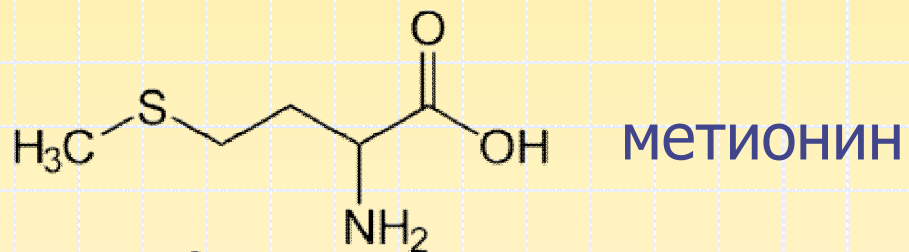


Халькопирит

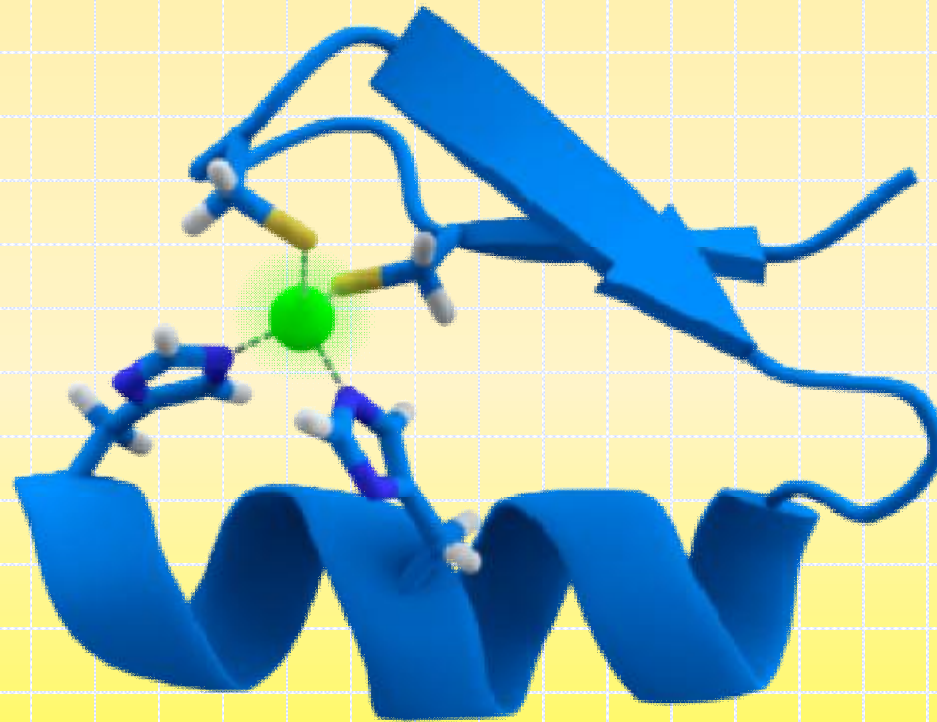


Галенит

# Сера – органоген



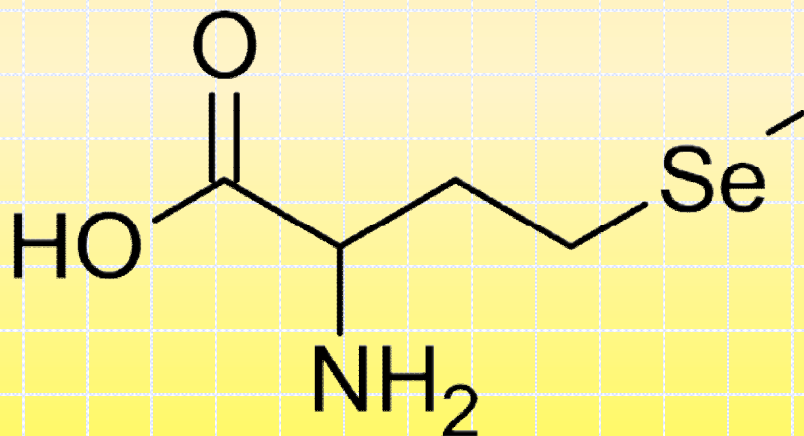
# Zinc finger domain



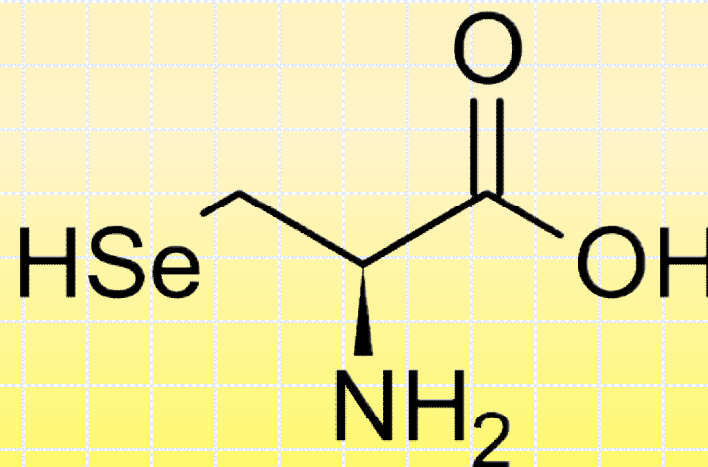
$X_2$ -Cys- $X_{2,4}$ -Cys- $X_{12}$ -His- $X_{3,4,5}$ -His

# Природные ресурсы селена

Чаще всего селен присутствует в сульфидных и сульфатных породах – частично замещает в них атомы серы



селенометионин



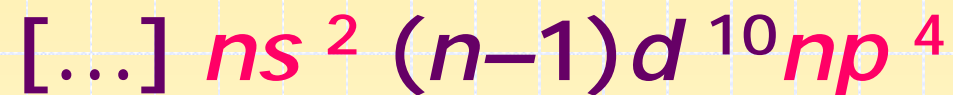
селеноцистеин



## Общая характеристика элементов VIA группы

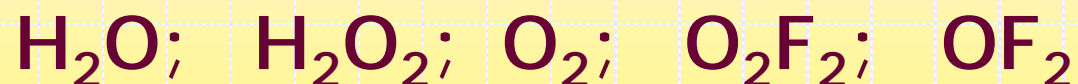
Свойства	O	S	Se	Te
Содержание в земной коре, %	46,6	$5 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Атомный радиус, нм	0,066	0,102	0,116	0,135
Температура плавления, °C	-218,75	118,9	220,4	452,0
Температура кипения, °C	-182,97	444,6	958,1	1087,0
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,27(тв.)	2,06	4,82	6,25
ЭО	3,5	2,6	2,5	2,0

◆ **Общая электронная формула:**



◆ **Степени окисления:**

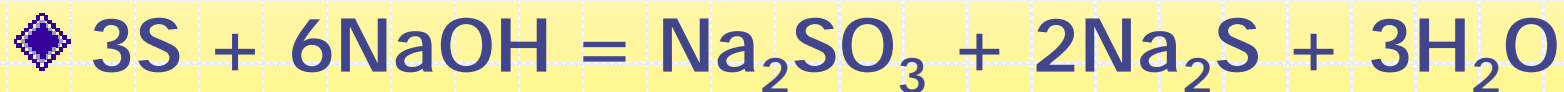
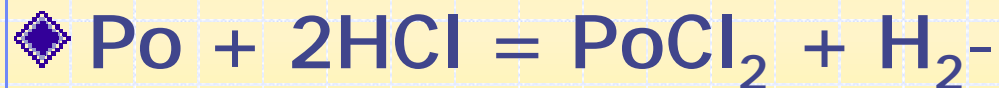
**O:** -2, -1, 0, +1, +2



**S, Se, Te (Po):** -2, 0, +4, +6



## Взаимодействие с водой, кислотами и щелочами



(Se, Te)

## ГИДРИДЫ

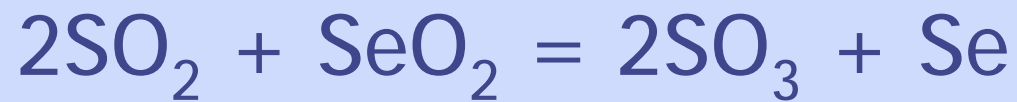
	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{H}_2\text{Se}$	$\text{H}_2\text{Te}$
$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	0	-85,5	-65,7	-51,0
$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	100	-60,3	-41,3	-4,0
$\Delta H^0$ , кДж/моль	-241,8	-20,2	73,0	99,6
$d$ (H-Э), пм	96	134	146	169
$\angle$ (H-Э-H)	104,5	92	91	90
$pK_1$	14	7,05	4,0	3,0
Особые свойства	P-ритель	Легко окисл.	Горит на Возд.	Разл. при $0^\circ\text{C}$

# Соединения Э<sup>+4</sup>



восст. св-ва уменьш.

кислотные св-ва уменьш.



В-ль

ОК-ль

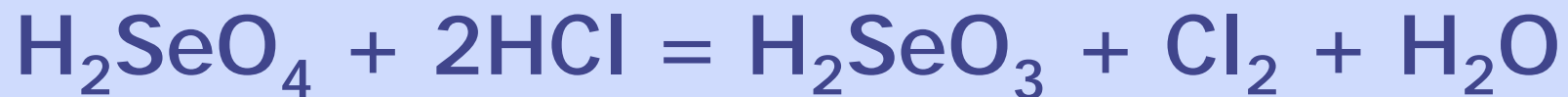
## Соединения Э<sup>+6</sup>



ВОССТ. СВ-ВА УМЕНЬШ.



КИСЛОТНЫЕ СВ-ВА УМЕНЬШ.





# Кислород

# Получение кислорода

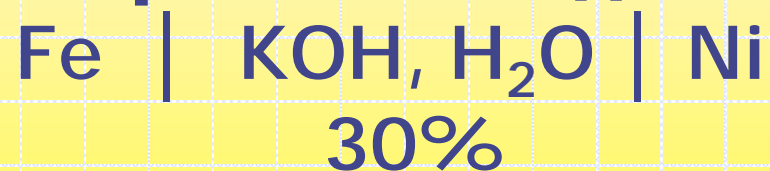
## *В промышленности:*

∅ перегонкой жидкого воздуха

т. кип.  $O_2 = -183 \text{ }^\circ\text{C}$

т. кип.  $N_2 = -196 \text{ }^\circ\text{C}$

∅ электролизом водного раствора KOH:



на аноде (Fe):  $4\text{OH}^- - 4e = \text{O}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$

на катоде (Ni):  $2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2^- + 2\text{OH}^-$



***В лаборатории:***



***При термическом разложении:***



# Физические и химические свойства $O_2$

Ø  $O_2$  – газ без цвета, запаха и вкуса

## Растворимость кислорода

- Ø Хорошо растворим в неполярных,
- Ø плохо растворим в полярных растворителях:  
в воде: 3,15 мл  $O_2$  в 100 мл  $H_2O$  при  $20^\circ C$
- Ø растворим в металлах, с которыми не реагирует:  
при  $450^\circ C$  1 см<sup>3</sup> золота растворяет 77, а платины 48 см<sup>3</sup> кислорода

**Молекула  $O_2$  неполярна и парамагнитна**

## **Кислород не реагирует:**

**∅ с инертными газами**

**∅ галогенами (кроме фтора)**

**∅ серебром**

**∅ золотом**

**∅ платиновыми металлами (кроме осмия).**

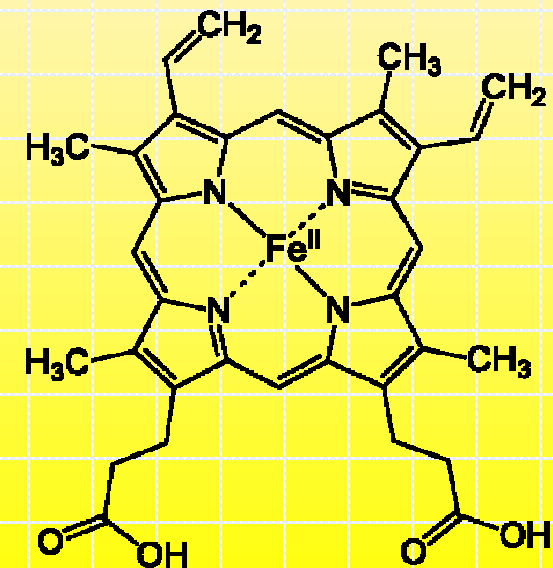
## ***Применение кислорода в медицине***

- Ø **Искусственная вентиляция лёгких**
- Ø **Энтеральная оксигенотерапия – «кислородные коктейли»**
- Ø **Гипербарическая оксигенация – применение кислорода под повышенным давлением при отравлениях угарным газом, при инфарктах миокарда и др.**

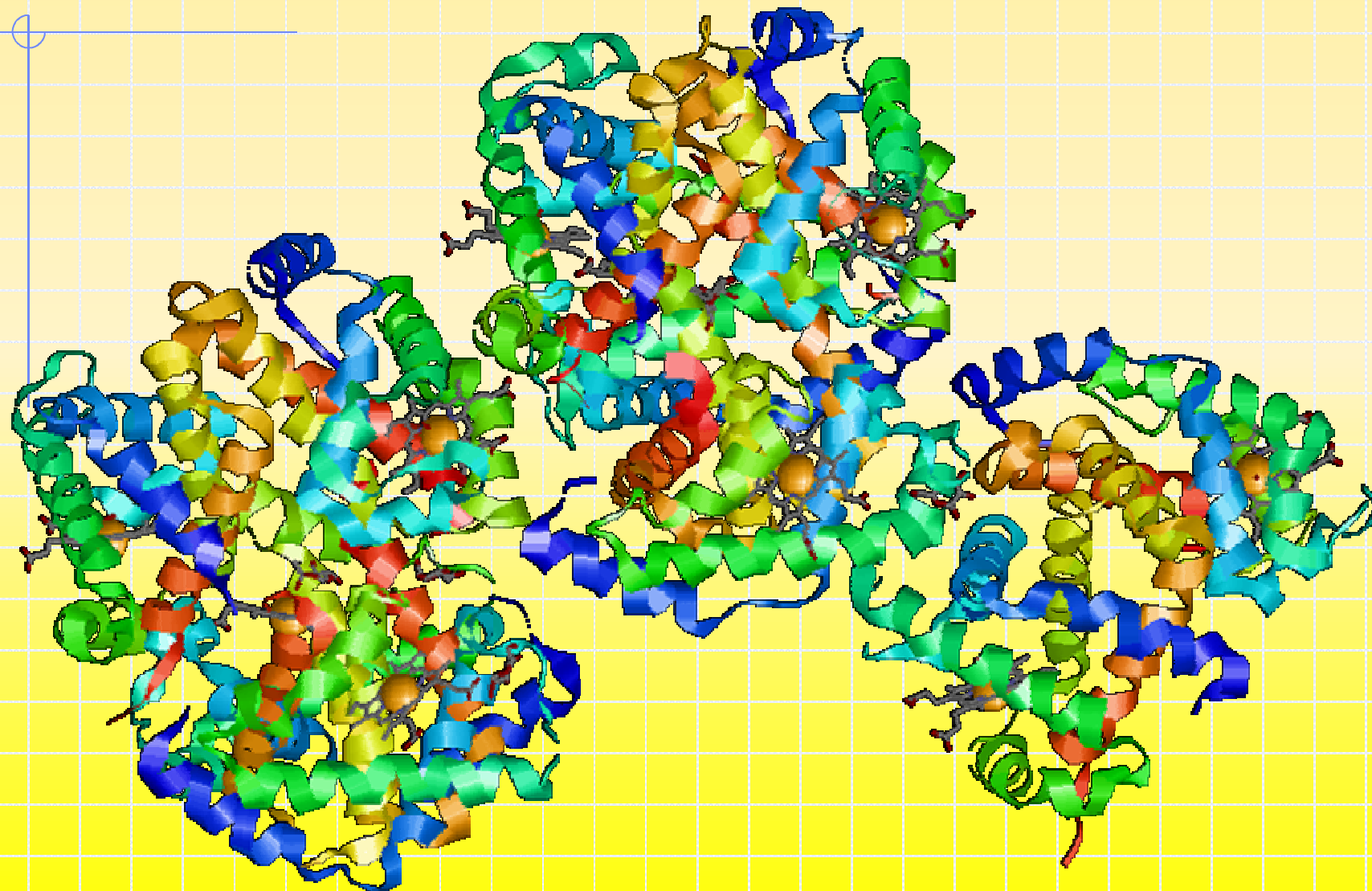
# Молекула кислорода в качестве лиганда в оксигемоглобине

Молекулярный кислород плохо растворяется в воде и, соответственно, в плазме крови.

При присоединении кислорода к гему образуется оксигемоглобин ( $\text{Hb-O}_2$ ), способный переносить и отдавать кислород тканям.



# Гемоглобин



# Озон

∅  $O_3$  – газ светло-синий,

т. пл.  $-192,7\text{ }^\circ\text{C}$ ; т. кип.  $-111,9\text{ }^\circ\text{C}$

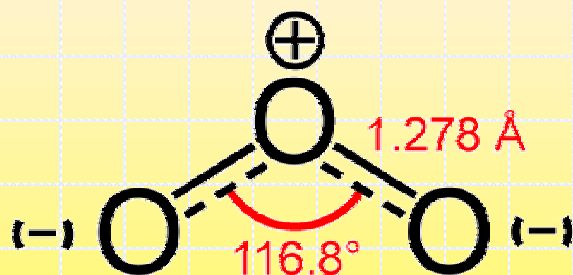
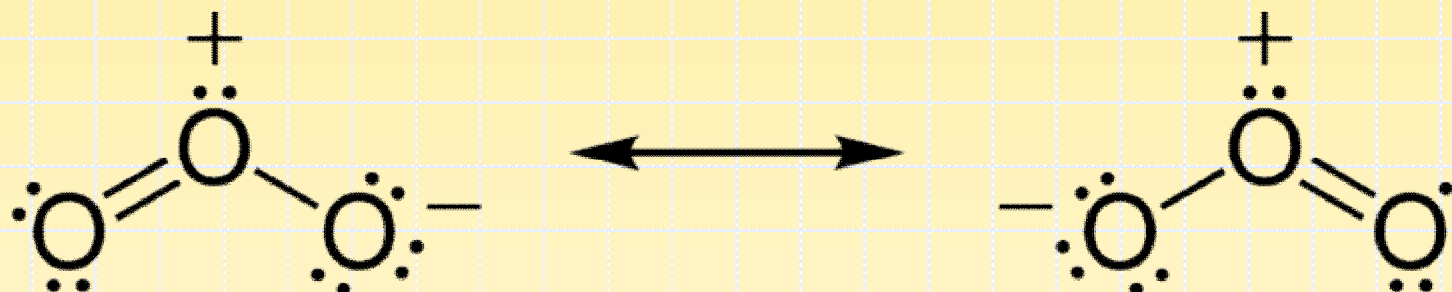
∅ взрывоопасен

∅ ядовит

**Озоновый слой:**



# Молекула $O_3$ полярна и диамагнитна



$sp^2$  – гибридизация  
Получение:

электр. разряд



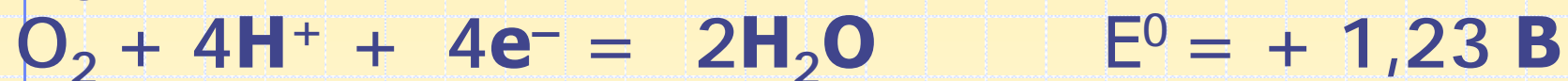
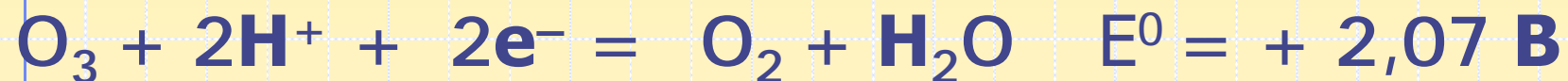
**Растворимость:**

46 мл  $O_3$  в 100 мл  $H_2O$  при  $20^\circ C$

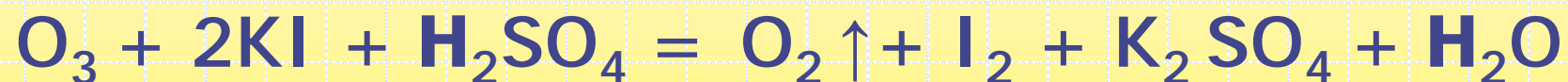
(в 15 раз выше, чем у кислорода)



**Озон – более сильный окислитель, чем кислород:**



**В отличие от кислорода:**



# ***Применение озона***

∅ **обеззараживание воды  
(озонирование)**

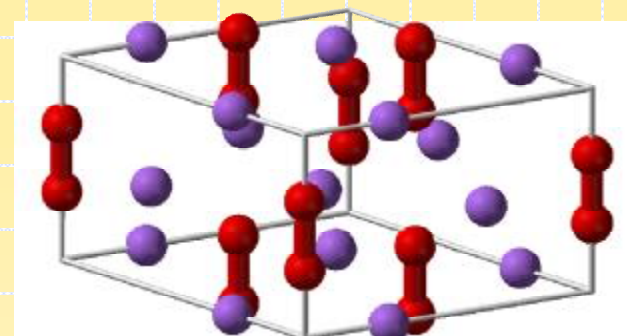
∅ **дезинфекция**

∅ **отбеливание**

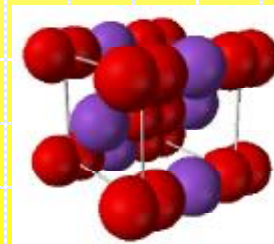
∅ **окислитель в органической химии**

∅ **озонотерапия**

## Типы бинарных соединений кислорода:

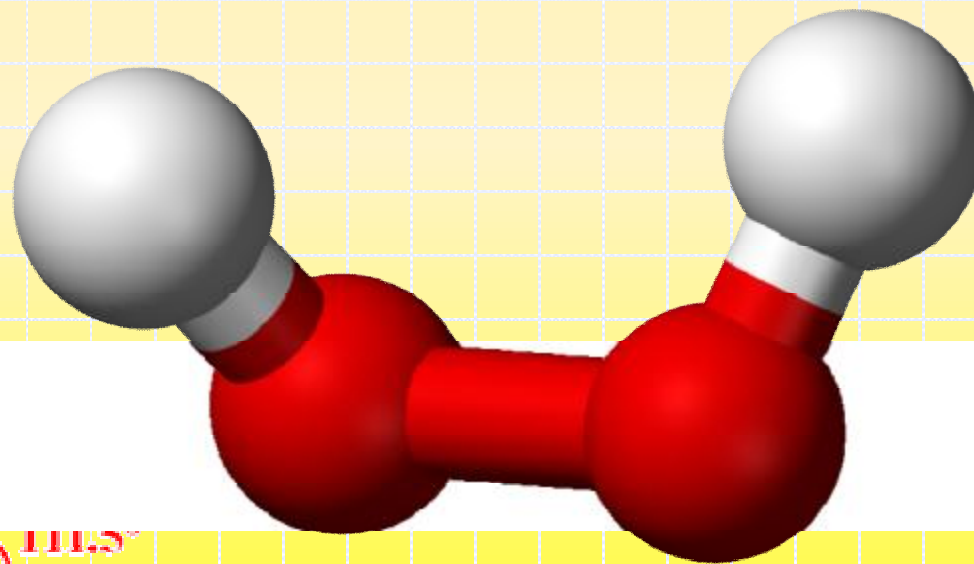
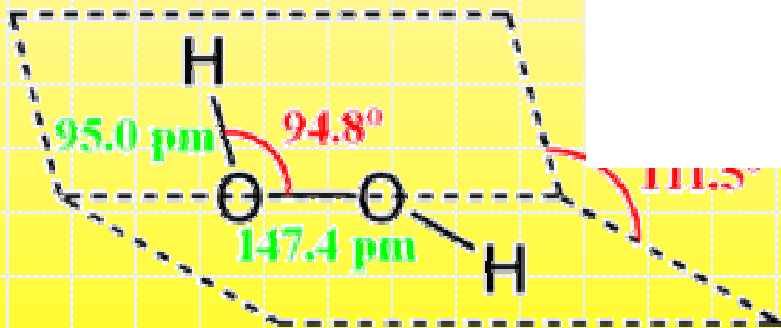


- а) оксиды, содержащие  $O^{2-}$  ( $ZnO$ ,  $Cu_2O$ ,  $HgO$ );
- б) пероксиды, содержащие  $O^-$ , ( $H_2O_2$ ,  $Na_2O_2$ );
- в) надпероксиды или супероксиды, в структуре которых имеется ион  $O_2^-$  ( $KO_2$ ,  $CsO_2$ );
- г) озониды, содержащие группу  $O_3^-$  ( $NaO_3$ ).



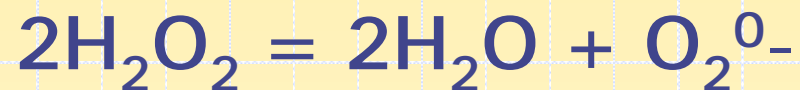
# Пероксид водорода $\text{H}_2\text{O}_2$

- ◆  $\text{H}_2\text{O}_2$  – бесцветная вязкая жидкость (в толстом слое – светло-голубая).
- ◆ Молекула  $\text{H}_2\text{O}_2$  полярна



# Пероксид водорода $\text{H}_2\text{O}_2$

**Диспропорционирование:**



**Окислительные св-ва:**



**Восстановительные св – ва:**



# Получение $\text{H}_2\text{O}_2$

**В лаборатории:**



**или**



# ***Применение пероксида водорода***

**∅ антисептик**

**∅ для дезинфекции**

**∅ в качестве окислителя**

**∅ в реактивной технике**



**Сера**



a-S (ромбическая)

$E$  95 °C

b-S (моноклинная)

$E$  119 °C

S (ж)

$E$  445 °C

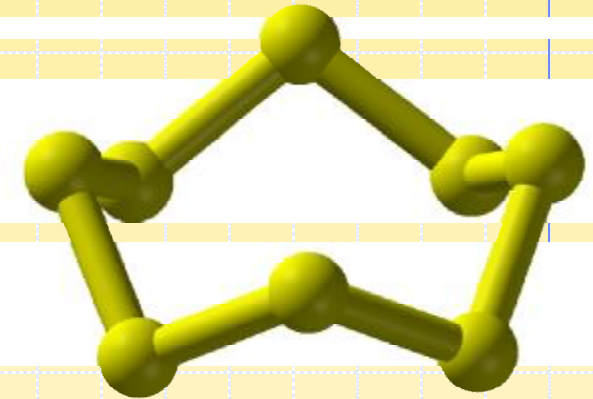
кипение

S (г)

1500 °C  $E$

S<sub>1</sub>

Сера S<sub>8</sub>



S (аморфная)  
«пластическая»

S<sub>8</sub> – 54%

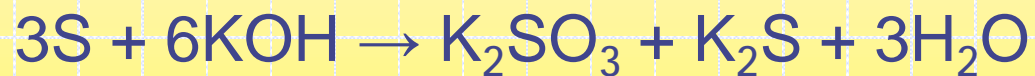
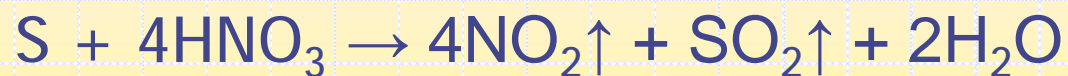
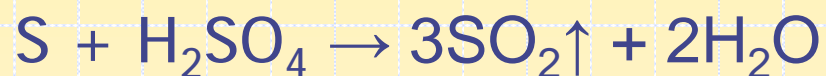
S<sub>6</sub> – 37%

S<sub>4</sub> – 5%

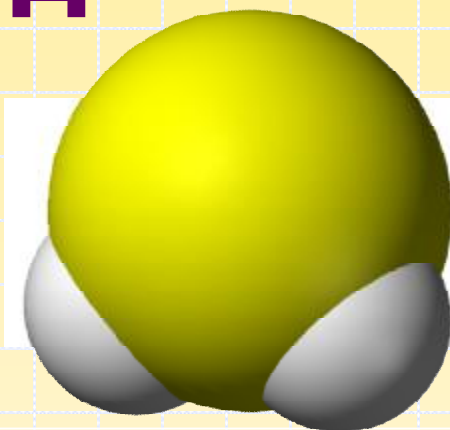
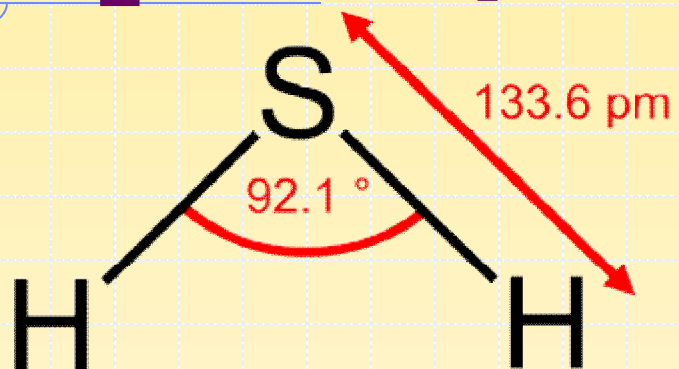
S<sub>2</sub> – 4%

цепи

# Взаимодействие серы с кислотами и щелочами



# $\text{H}_2\text{S}$ - сероводород



- ◆ Сероводород – бесцветный, ядовитый газ с неприятным запахом
- ◆ Молекула  $\text{H}_2\text{S}$  полярна

# Получение

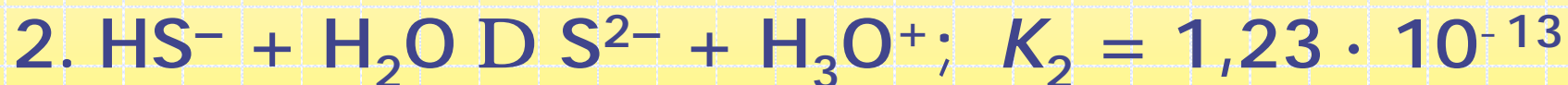
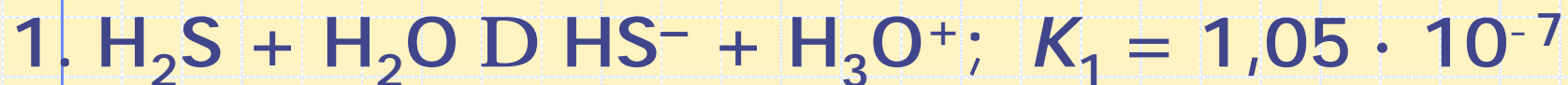
◆ В промышленности:  $\text{H}_2 + \text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$

◆ В лаборатории:  $\text{FeS} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$

# Восстановительные свойства сероводорода

- ◆ 
$$\text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 = 2\text{HI} + \text{S}$$
$$\text{H}_2\text{S} + 4\text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = 8\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$$
- ◆ 
$$2\text{H}_2\text{S} (\text{изб.}) + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{S}$$
$$2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 (\text{изб.}) = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2$$

# Водный раствор $\text{H}_2\text{S}$ (сероводородная кислота; сероводородная вода)



# Сульфиды

1. Растворимые в воде (катионы щелочных, щёлочноземельных элементов, аммония):

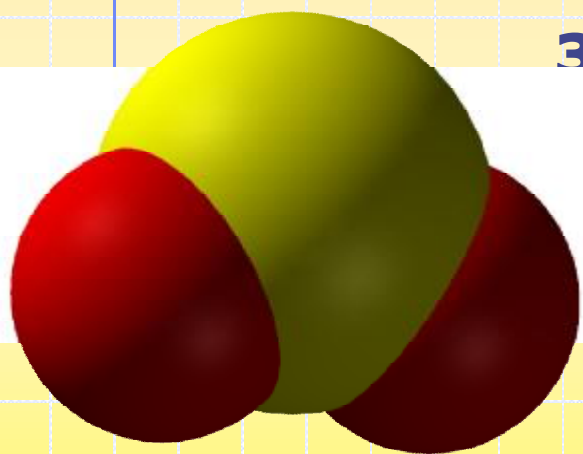


2. Разлагающиеся в воде:

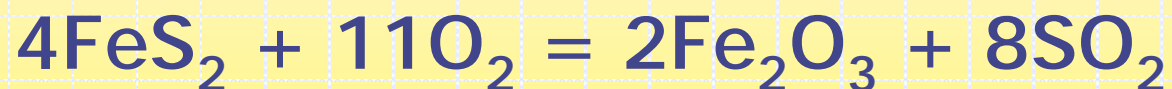


# Кислородные соединения: $\text{SO}_2$

∅  $\text{SO}_2$  – бесцветный газ с резким запахом, термически устойчив



◆ Получение: обжиг пирита



◆ В лаборатории:





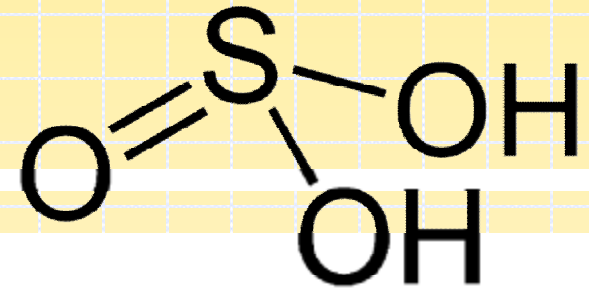
## В водном растворе:



$$K_1 = 1,54 \cdot 10^{-2}$$



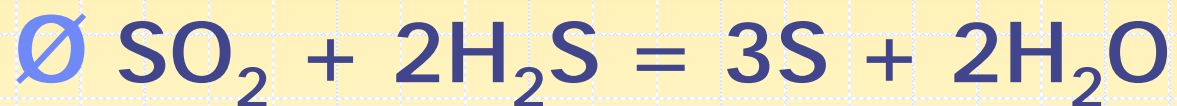
$$K_2 = 6,31 \cdot 10^{-8}$$



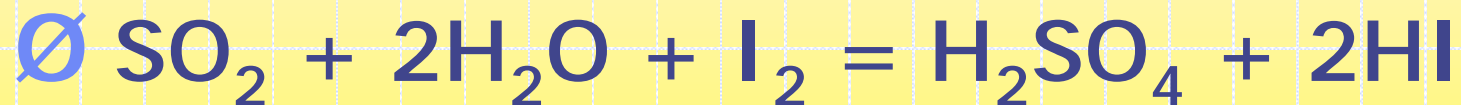
- ◆  $2\text{NaOH}$  (избыток) +  $\text{SO}_2 = \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- ◆  $2\text{NaOH} + 2\text{SO}_2$  (избыток) =  $2\text{NaHSO}_3$

**Сульфит и гидросульфит натрия – консерванты при изготовлении напитков и копчёностей**

# Окислительно- восстановительные свойства $\text{SO}_2$



**ОК-ль**



**В-ль**

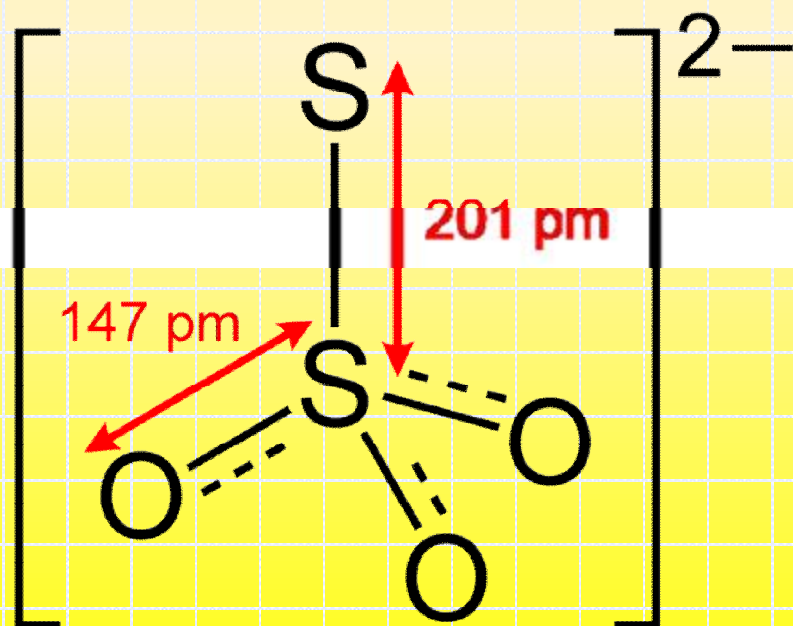
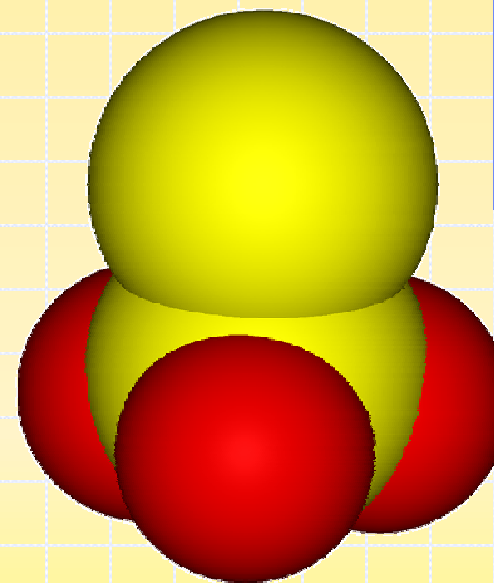
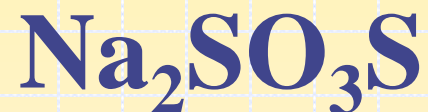
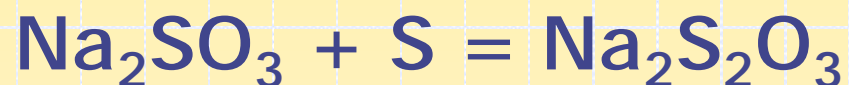
## *Применение $SO_2$*

∅ отбеливание соломы, шерсти, шёлка

∅ обеззараживание овощехранилищ

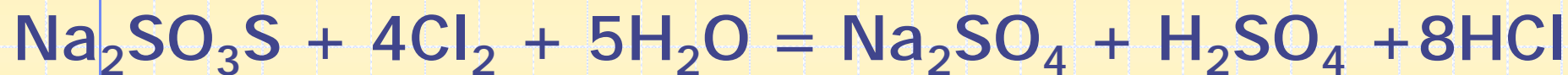
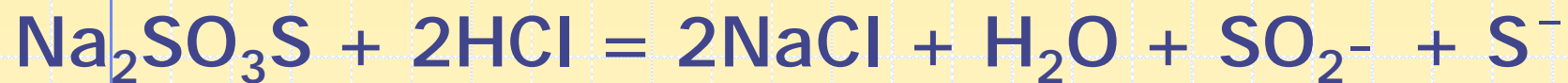
∅ производство серной кислоты

# Тиосульфаты

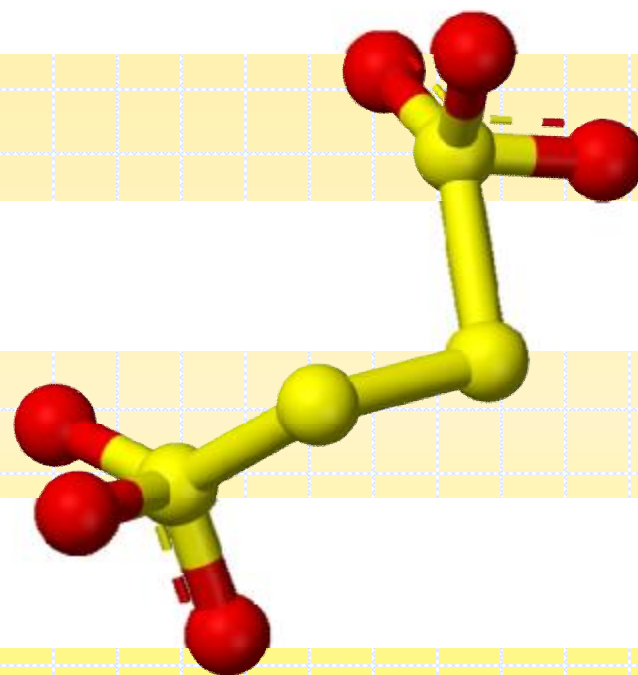
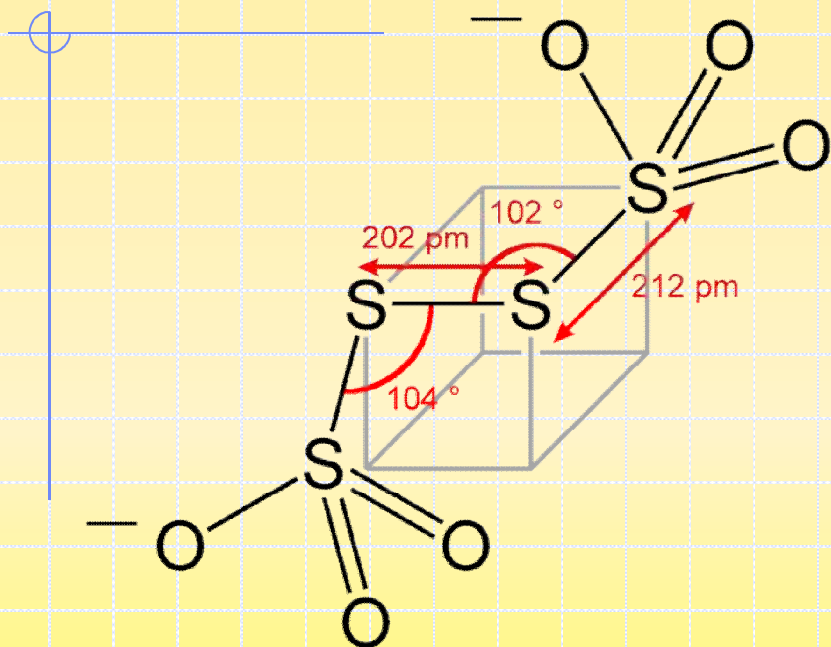


Тиосульфат-ион  
 $\text{SO}_3\text{S}^{2-}$

# Химические свойства тиосульфатов



## Строение тетрационат-иона: цепочка из 4-х атомов серы:



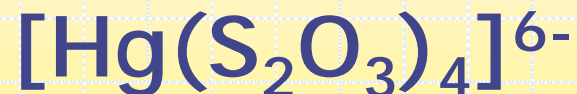
**Полиитионаты – соли полиитионовых кислот  $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$  ( $n = 4 - 6$ )**

**Оказывают противомикробное и противопаразитарное действие**

# **Применение тиосульфатов**

**∅ в химическом анализе**

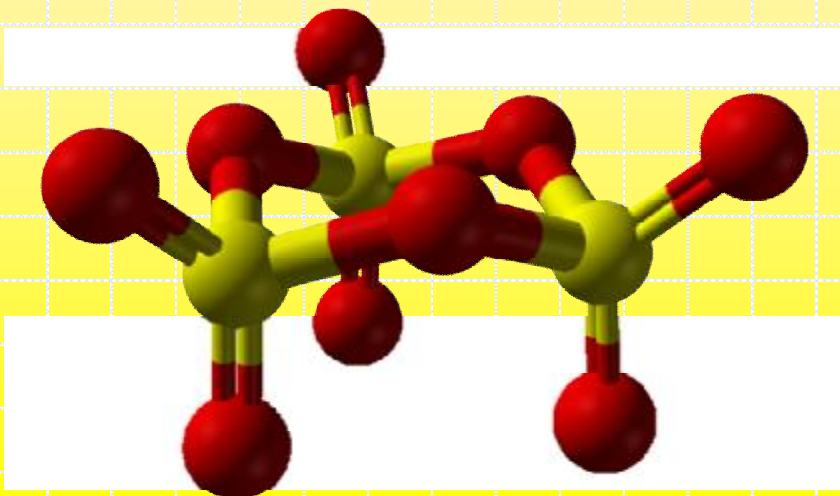
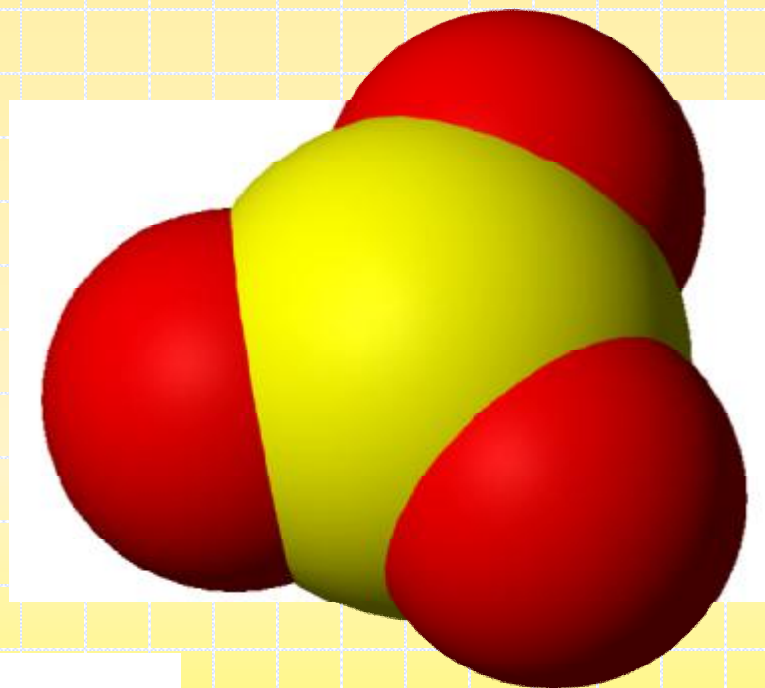
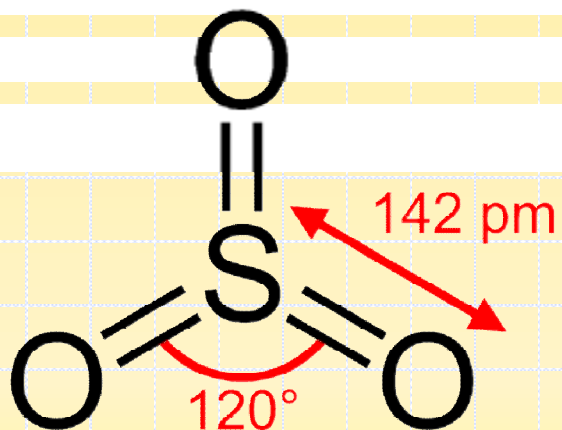
**∅ в медицине в качестве антидотов**



**∅ для лечения чесотки**

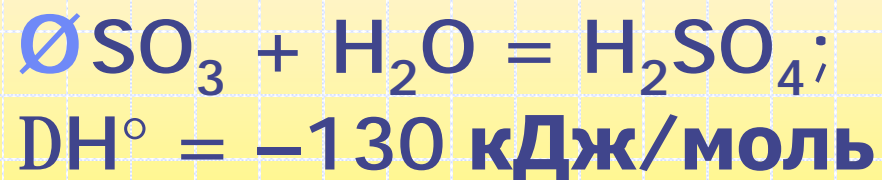
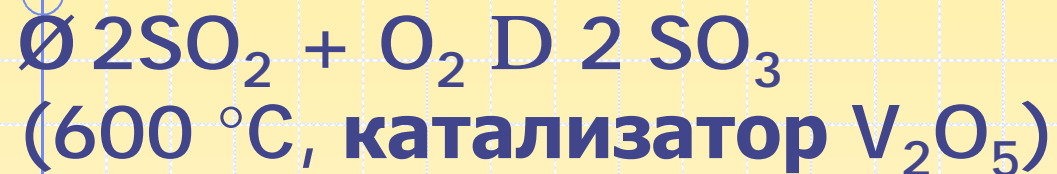


# Молекула $\text{SO}_3$ – неполярная

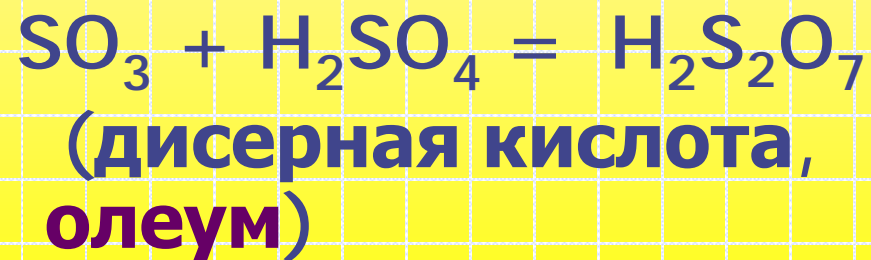




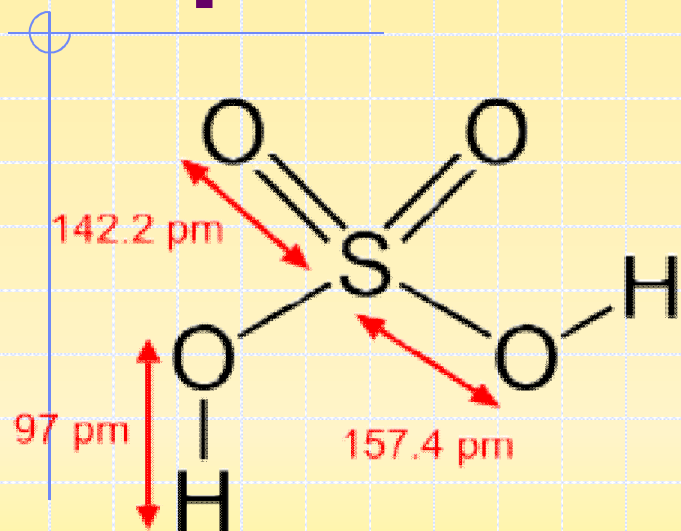
## Получение:



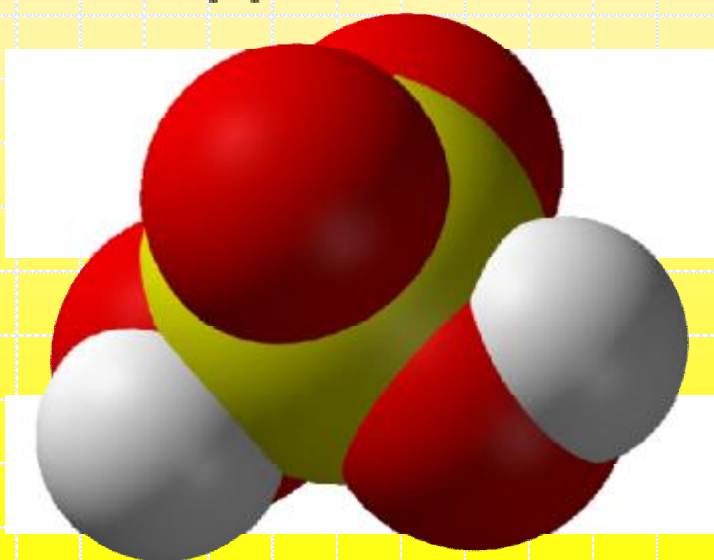
Ø в промышленности:



# Серная кислота

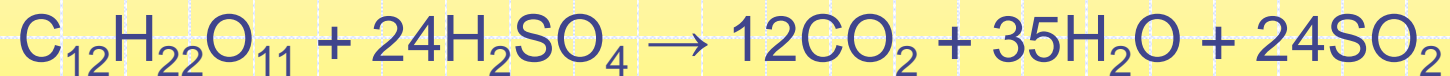
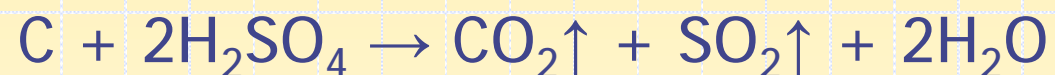


Ø  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – бесцветная  
вязкая жидкость,  
плотность  $1,84 \text{ г/см}^3$ ,  
т. пл.  $10,4 \text{ }^\circ\text{C}$ .

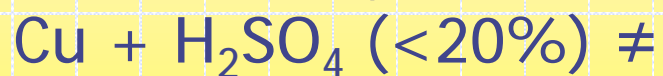
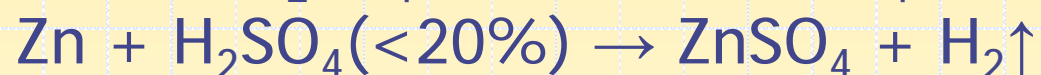
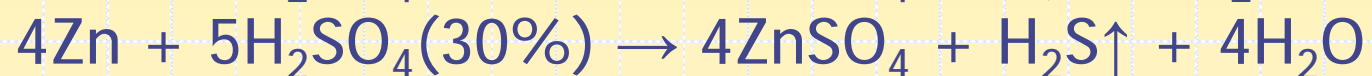


Ø Причина аномальных  
свойств –  
водородные связи

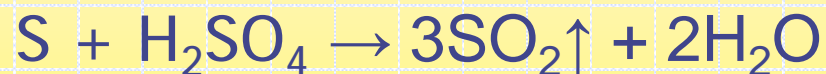
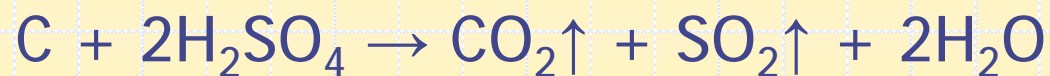
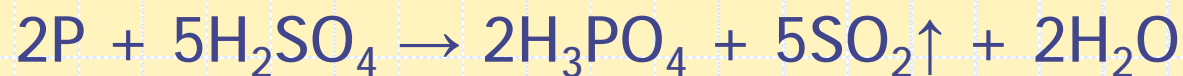
# $\text{H}_2\text{SO}_4$ + сакар



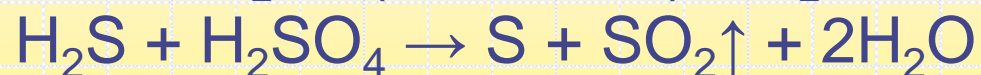
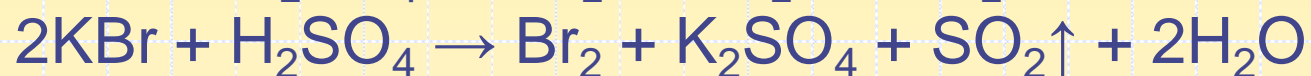
# Взаимодействие $\text{H}_2\text{SO}_4$ с металлами



# Взаимодействие концентрированной $\text{H}_2\text{SO}_4$ с неметаллами



# Концентрированная $\text{H}_2\text{SO}_4$ как окислитель





**Купоросы**  
 $\text{MeSO}_4 \cdot 5(7)\text{H}_2\text{O}$  (Me – Cu,  
Fe, Ni, Mg ...)

**Медный купорос**

**Квасцы  $\text{Me}^{+1}\text{Me}^{+3}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$**   
( $\text{Me}^{+1}$  – Na, K, b или  $\text{NH}_4 \dots$ ,  
 $\text{Me}^{+3}$  – Al, Ga, Cr...)



**Алюмокалиевые и хромокалиевые квасцы**

## ***Применение серной кислоты и её солей***

- ∅ Сульфат натрия – слабительное ср-во**
- ∅ Карловарская соль (сульфат калия и натрия) – желчегонное ср-во**
- ∅ В органическом синтезе**
- ∅ В производстве минеральных удобрений: сульфат аммония; суперфосфат**
- ∅ В производстве ядохимикатов**
- ∅ Водоотнимающее ср-во**





**СПАСИБО**

**ЗА**

**ВНИМАНИЕ!!!**