

Лекція за темою «Елементи VI А групи»

Загальна характеристика елементів VIA групи

До елементів VI А групи (VI група головна підгрупа) відносяться елементи: Оксиген O, Сульфур S, Селен Se, Телур Te та радіоактивний метал Полоній Po. Усі вони, крім Полонію, об'єднані загальною назвою халькогени, що означає «рудонароджуючі»

Атоми елементів VI А групи на зовнішньому енергетичному рівні містять по 6 електронів. Атом Оксигену, на відміну від інших елементів підгрупи, не має *d*-підрівня, Атом не може розпаровувати електрони в збудженому стані. Як наслідок цього — максимальна валентність Оксигену дорівнює II.

В атомах інших елементів є вакантні *d*-орбіталі на зовнішньому енергетичному рівні. Тому в збудженому стані вони здатні виявляти позитивні ступені окиснення +2, +4 та +6.

В ряді O—S—Se—Te—Po закономірно зростають атомні радіуси, зменшується енергія іонізації та спорідненість до електрона, отже послаблюються неметалічні та посилюються металічні властивості. Починаючи з Телуру, радіус атома настільки зростає, що, незважаючи на велику кількість електронів на зовнішньому енергетичному рівні, прості речовини телур та полоній виявляють явно виражені металічні властивості (кристалічна структура, металічний блиск, відчутна електро- та теплопровідність).

До стійкої восьмиелектронної оболонки атомам халькогенів не вистачає двох електронів. За рахунок високої енергії спорідненості до електрона атоми можуть приєднувати два електрони, виявляючи мінімальний ступінь окиснення —2. Прикладом таких сполук є гідриди загальної формули H_2E . В молекулах гідридів елементів VI А групи спостерігається зростання енергії зв'язку у порівнянні з гідридами елементів V А групи. В межах кожного періоду причиною цього є більша електронегативність елементів VI А групи в порівнянні з елементами V А групи.

Оксиген

Перший типовий елемент VI групи — Оксиген — найбільш поширений. Маса Оксигену складає 23,1 % від загальної маси повітря (20,9 % за об'ємом). Однак вміст Оксигену в атмосфері складає всього лише 0,03 % від маси його в земній корі. Незважаючи на це, кисень в атмосфері відіграє дуже важливу роль: без нього

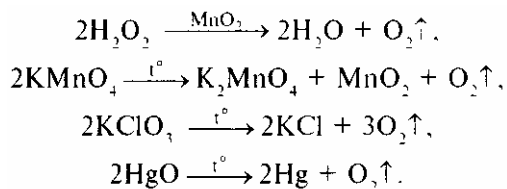
неможливе життя на Землі.

За величиною електронегативності Оксигену займає друге місце після Флуору, завдяки чому утворює сполуки майже з усіма елементами періодичної системи.

Оксиген в природі. Одержання кисню

Оксиген зустрічається як у вільному стані, так і у вигляді різноманітних сполук, він складає 89 % від маси води та входить до складу більш ніж 1400 мінералів. Найважливіші з них — карбонати та силікати Кальцію, Феруму, Алюмінію, а також оксиди Феруму, Алюмінію, Стануму та Мангану. Крім кисню повітря у верхніх шарах атмосфери знаходиться також алотропна видозміна Оксигену — озон. Кисень входить до складу найважливіших природних органічних сполук: білків, жирів та вуглеводів.

В промисловості кисень одержують фракційною перегонкою рідкого повітря та електролізом води (електроліт — розчин КОН з масовою часткою 30 %). У лабораторії кисень одержують за рахунок термічного або каталітичного розкладання сполук, багатих на Оксиген:



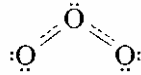
Фізичні та хімічні властивості кисню

Кисень — безбарвний газ, без запаху та смаку, грім важчий за повітря, температура плавлення дорівнює $-218,8$ СС, температура кипіння — $182,9$ °С. Рідкий кисень блакитного кольору, а твердий — утворює кристали синього. В усіх агрегатних станах кисень парамагнітний. Будова його молекули описується лише методом МО. Кисень слабо розчинний у воді: в 100 об'ємах води при 20 °С розчиняється 3 об'єми кисню. Однак навіть така мала його кількість забезпечує життєдіяльність водних організмів.

Оксиген виявляє широкий діапазон ступенів окиснення в сполуках. У зв'язку з тим, що атому Оксигену не вистачає двох електронів до завершення зовнішнього енергетичного рівня, він легко може приймати їх від менш електронегативних елементів, виявляючи мінімальний ступінь окиснення -2 (H_2O , H_2SO_4). У пероксидах

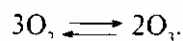
Оксиген має ступінь окиснення -1 (H_2O_2 , Na_2O_2), в надпероксидах: $-1/2$ у (KO_2), а в озонідах: $-1/3$ у (KO_3). Крім негативних, Оксиген утворює сполуки з Флуором із позитивним ступеням окиснення: $+2(\text{OF}_2)$.

Існує не лише молекулярний кисень O_2 , а ще й озон O_3 , його друга алотропна форма. Будову молекули озону можна представити такою схемою:



Міжатомна відстань $\text{O}-\text{O}$ в озоні дорівнює $0,128$ нм, це менше, ніж довжина одинарного зв'язку ($0,149$ нм), але більше, ніж довжина подвійного зв'язку в молекулі O_2 ($0,12$ нм), отже, кратність зв'язку в молекулі $1,5$.

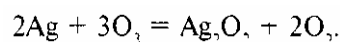
Озон одержують в приладах-озонаторах, які перетворюють O_2 на O_3 під дією тихого електричного розряду, створюваного високовольтним трансформатором. За допомогою озонатора лише 10% кисню перетворюється на озон:



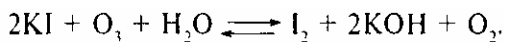
У природі озон утворюється з кисню повітря під час грози, а також у розрідженій атмосфері на висоті $20-30$ кілометрів під дією ультрафіолетових променів. Озоновий шар має неоціненне значення для розвитку життя на Землі: поглинаючи ультрафіолетові промені, він захищає все живе від згубної дії зовнішнього гамма-випромінювання, а також поглинає інфрачервоні промені, що йдуть від Землі, таким чином перешкоджаючи її охолодженню.

При повільному окисненні смоли хвойних дерев також утворюється озон. Тому в хвойних лісах відчувається такий самий запах, яку повітрі під час грози, коли теж утворюється деяка кількість озону.

Озон — важкий газ синього кольору (температура плавлення -193°C , температура кипіння -110°C), з різким запахом, отруйний. O_3 — один з дуже сильних окисників, окиснює золото та платину. При дії на метали утворює пероксидні сполуки. Навіть така стійка до окиснення речовина, як срібло, під дією озону перетворюється на пероксид срібла:



Якісною реакцією на озон є реакція з калій йодидом, в результаті якої виділяється молекулярний йод. При дії озону на вологий йодкрохмальний папір той набуває синього кольору:



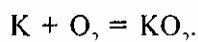
Озон використовують для знезараження питної води. На відміну від обробленої хлором води, яка містить шкідливі неорганічні та органічні сполуки, озонована вода абсолютно нешкідлива для використання в народному господарстві та побуті.

За хімічною активністю кисень поступається лише галогенам. Він утворює сполуки з усіма елементами за винятком легких інертних газів He, Ne, Ar. За звичайних умов кисень не є сильним окисником. Інакше ми б не змогли спостерігати за розмаїтістю квітів та кольорів, які нас оточують. Лише при підвищеній температурі зв'язок у молекулі O_2 руйнується і тоді кисень починає реагувати з усіма простими речовинами, за виключенням галогенів, інертних газів та благородних металів Ag, Au, Pt, Rh.,

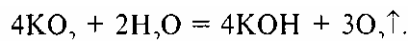
У залежності від умов перебігу реакції кисень утворює чотири типи сполук:

- оксиди, до складу яких кисень входить у ступені окиснення -2;
- пероксиди, які містять пероксидну групу $—O—O—$;
- надпероксиди. в структурі яких міститься надпероксид-іон O_2^- ;
- озоніди, що містять озонід-іон O_3^- .

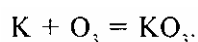
Приєднання молекулою кисню одного електрона дає радикал O_2^- ; речовини, до складу яких входить такий радикал, називаються надпероксидами. Відомі надпероксиди найбільш активних лужних металічних елементів (K, Rb, Cs). Одержують їх взаємодією простих речовин:



Надпероксиди дуже сильні окисники, активно окиснюють воду з виділенням кисню:



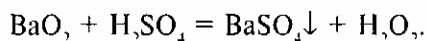
При взаємодії лужних металів з озоном утворюються озоніди:



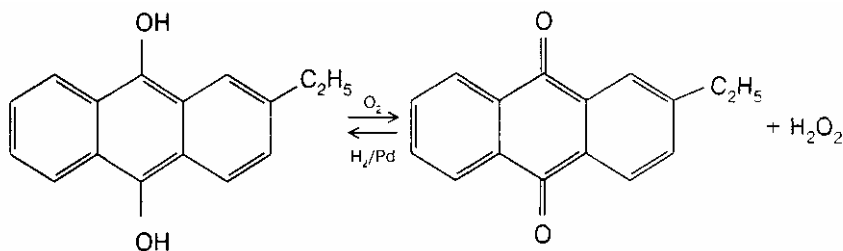
Озоніди — сполуки, до складу молекул яких входять катіони металів та озонід-іони O_3^- . Наявність в озонід-іоні неспареного електрона надає йому властивості радикала та обумовлює забарвлення і парамагнітні властивості.

Приєднуючи два електрони, молекула кисню перетворюється на пероксид-іон,

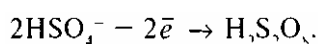
в якому атоми Оксигену зв'язані одним двоелектронним зв'язком. Найбільше значення в хіміко-фармацевтичній практиці має гідроген пероксид H_2O_2 . Він був вперше одержаний французьким хіміком Луї Жаком Іенаром у 1818 році дією сірчаної кислоти на барій пероксид:



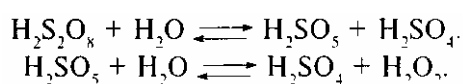
Існує два промислових методи одержання гідроген пероксиду. Перший — аутоокиснення дигідроксоантрахінонів:



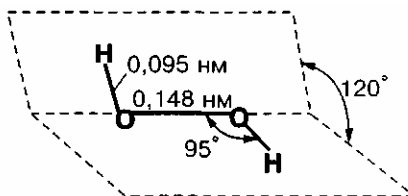
Одержаний хінон відновлюється воднем до антрахінону, який повторно використовується. За цією методикою одержують розчин H_2O_2 з масовою часткою 20 %. За другим методом гідроген пероксид одержують електрохімічним окисненням сульфатної кислоти або амоній сульфату на платиновому аноді при температурі $+5-8^\circ\text{C}$ з утворенням пероксодисірчаної кислоти:



Остання гідролізується у водному розчині при температурі $+70^\circ\text{C}$, утворюючи H_2O_2 та H_2SO_4 :

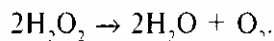


Методом перегонки у вакуумі можна одержати H_2O_2 з виходом 90-98 %. Схема будови молекули H_2O_2 , наведена нижче:



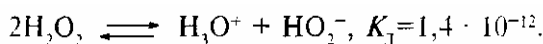
Енергія зв'язку $\text{O}-\text{O}$ (210 кДж/моль) значно менша, ніж у молекулі кисню (494 кДж/моль). Між молекулами H_2O_2 існує міцний міжмолекулярний водневий зв'язок. У зв'язку з цим гідроген пероксид за нормальних умов — сиропоподібна в'язка рідина з високою температурою кипіння $150,2^\circ\text{C}$. З водою змішується у будь-яких співвідношеннях завдяки утворенню нових водневих зв'язків.

У лабораторній практиці та в медицині використовують розчини H_2O_2 з масовою часткою 30 % (пергідроль) або 3 %. Гідроген пероксид — нестійка сполука, повільно розкладається під дією світла:

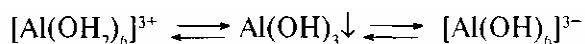


Реакцію розкладу каталізують MnO_2 та катіони важких металів (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+}). З цієї причини до розчинів H_2O_2 , які виготовляються промисловістю, додають стабілізатори.

Водний розчин ідродген пероксиде — слабка кислота:

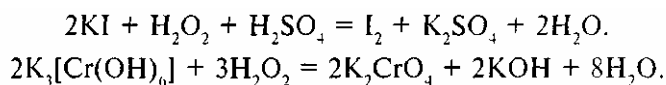


Кислотні властивості H_2O_2 можна виявити, додаючи до натрію гексагідроксоалюмінату гідроген пероксид. При цьому в розчині зростає концентрація катіонів Гідрогену, внаслідок чого, у відповідності з принципом Ле-Шательє, спряжена рівновага реакції дисоціації

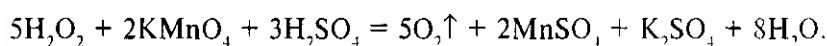


зміщується ліворуч, а гексагідроксокомплекс руйнується і випадає осад $\text{Al}(\text{OH})_3$. У разі використання замість H_2O_2 більш сильної кислоти, рівновага зміщується у бік утворення гексааквакомплексу і осад $\text{Al}(\text{OH})_3$ не утворюється.

Гідроген пероксид — сильний окисник як у кислому, так і в лужному середовищі. У кислому середовищі він відновлюється до H_2O , а в лужному — до OH^- , наприклад:



Під дією досить сильних окисників H_2O_2 виявляє відновні властивості, а продуктом його окиснення є вільний кисень:

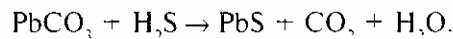


Наведену реакцію використовують у хімічному аналізі для кількісного визначення H_2O_2 .

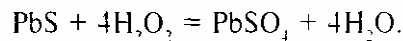
Використання кисню та сполук Оксигену

Кисень використовують для інтенсифікації технологічних процесів у металургії та в хімічній промисловості (доменний процес. виробництво азотної та сірчаної кислот). Рідкий кисень використовують як окиснювач ракетного палива. Гідроген пероксид застосовують реставратори для відновлення старовинних картин.

Художники тих часів використовували свинцеві білила як білу фарбу. З часом ці білила потемніли, бо під дією гідроген сульфід, який завжди є в повітрі промислових міст, карбонат Плюмбуму (II) перетворився на чорний сульфід:

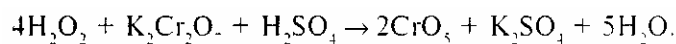


Після обробки картин гідроген пероксидом білі кольори відновлюються внаслідок окиснення сульфід-іона до сульфат-іона:

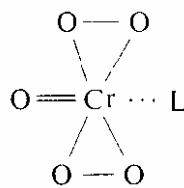


Реакція якісного виявлення H_2O_2

Для встановлення тотожності гідроген пероксиду використовують реакцію утворення хрому (VI) оксиду-дипероксиду, який забарвлює ефірний шар у синій колір. До розчину гідроген пероксиду, підкисленого сульфатною кислотою, додають діетиловий ефір та декілька крапель розчину калій дихромату:



Синє забарвлення обумовлене оксидом-дипероксидом Хрому:



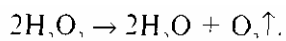
Він легко розкладається, але може екстраїватися ефіром, в якому він більш стійкий завдяки утворенню комплексної частинки біспероксокомплексу, в якому лігандом виступає молекула ефіру

Біологічна роль та використання кисню в медицині

Оксиген — обов'язкова складова частина тваринних та рослинних організмів. Так, масова частка Оксигену в організмі людини складає більше 63 %. Організм дорослої людини в стані спокою споживає 265 см^3 кисню за хвилину. Кисень має виключно важливе біологічне значення: за його участю перебігають життєво важливі процеси в організмі, в тому числі дихання. Кисень — будівельний матеріал для білків, жирів, вуглеводів, вітамінів, гормонів та ферментів.

Кисень використовують у медицині при лікуванні захворювань, які супроводжуються кисневою недостатністю (гіпоксія), при захворюванні дихальних шляхів (набряк легень, пневмонія), при отруєнні гідроген сульфідом, карбон (II) оксидом, синільною кислотою.

Гідроген пероксид. Розчин з масовою часткою 3 % використовують при запальних захворюваннях слизових оболонок (стоматит, ангіна), як кровоупиняючий та обеззаражуючий засіб при кровотечах. Під дією ферменту каталази, який міститься в крові, гідроген пероксид розкладається:



Численні бульбашки кисню, що виділяються при цьому, вбивають хвороботворні бактерії та виносять на поверхню рани забруднення.

Спиртовий розчин з масовою часткою H_2O_2 1,5 % використовують при гнійному отиті (вушні краплі).

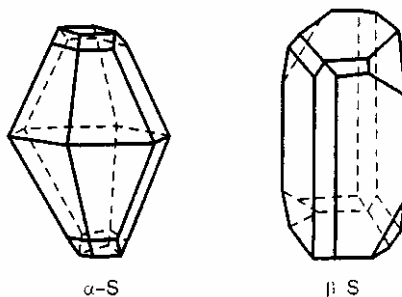
Сульфур. Поширення Сульфуру в природі та одержання сірки

Вміст Сульфуру в земній корі складає 0,05 %. Вона може знаходитися як у самородному стані, так і у вигляді сполук: сульфідів (FeS_2 — *пирит*, PbS — *галеніт* тощо), сульфатів (CaSO_4 — *ангідрит*, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — мірабіліт).

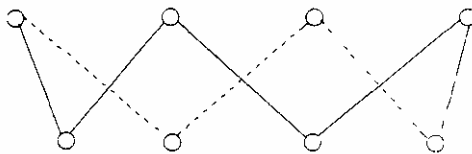
З підземних родовищ самородну сірку вилучають гарячою водою. При підвищеному тиску перегріту воду закачують у сірконосний шар, і розплавлена сірка ($t_{\text{пл}} = 119,8 \text{ }^\circ\text{C}$) під тиском гарячого повітря піднімається на поверхню. В країнах, які не мають самородної сірки, її одержують із H_2S і SO_2 (природний газ, гази випалювання сульфідних руд). Сірку високого ступеня чистоти одержують перекристалізацією з сірковуглецю CS_2 .

Фізичні і хімічні властивості

Чиста сірка — крихка кристалічна речовина жовтого кольору, добре розчинна в бензені та сірковуглеці, погано розчинна у воді. Сірка утворює кілька алотропних модифікацій: ромбічна, моноклінна, пластична. На рисунку показана геометрична форма кристалів ромбічної та моноклінної сірки.

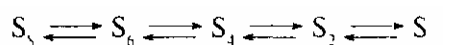


За нормальних умов сірка утворює восьмиатомну молекулу, атоми зв'язані між собою зигзагоподібне ковалентними зв'язками:



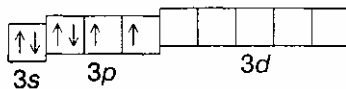
При кімнатній температурі стійка ромбічна сірка. Поступове нагрівання до $94,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ перетворює її на моноклінну. Кристали ромбічної та моноклінної сірки відрізняються взаємною орієнтацією в просторі кільцевих молекул S_8 . Одже у випадку з сіркою бую б вірніше говорити не про алотропію, а про поліморфізм. В інтервалі температур від $+94,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ до плавлення $+119,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ стійка моноклінна сірка. Подальше нагрівання перетворює сірку на жовту легкорухливу рідину. При $t > 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ кільцеві молекули S_8 починають розмикатись і виникають відкриті ланцюги з вільними зв'язками на кінцях — так звані довголанцюгові радикали. При подальшому нагріванні ці радикали взаємодіють між собою, утворюючи подовжені ланцюги. При цьому рідина стає більш темнішою та більш в'язкою. При нагріванні до $+250\text{ }^{\circ}\text{C}$ в'язкість знову зменшується, оскільки гомогенна структура молекул руйнується. Нагріту до $+250\text{ }^{\circ}\text{C}$ можна повільно охолодити, при цьому знову утворюється моноклінна модифікація, яка повільно перетворюється на ромбічну. Якщо розплавлену сірку вилити в холодну воду, утворюється чорна липка та тягуча маса — пластична сірка. Приблизно за годину шматки гомоланцюгів знов перетворюються на восьмиатомні молекули. Пластична сірка світлішає і перетворюється на ромбічну.

При нагріванні пара сірки набуває змін, які можна описати рівновагою:



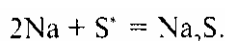
Близько $+900\text{ }^{\circ}\text{C}$ молекули S_2 мають хімічну будову, аналогічну будові O_2 і характеризуються парамагнітними властивостями на відміну від усіх інших станів сірки, які є діамагнітними. Вживаються різні торгові назви сірки. Так, черешкова сірка — це ромбічна сірка, відлита у вигляді паличок — черешків. Для очищення від домішок технічну сірку переганяють у спеціальних печах. При цьому сірка осідає на стінках у вигляді дрібних пилинок — «сірчаного квіту». Це порошок все тієї ж ромбічної сірки.

Конфігурація зовнішнього електронного рівня атома Сульфуру в незбудженому стані $3s^2 3p^4$ що відповідає електронно-графічній формулі:

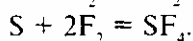
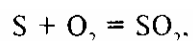


Приєднуючи два електрони, Сульфур утворює сполуки зі ступенем окиснення -2 (H_2S , Na_2S , CS_2). Завдяки наявності d -орбіталей, електрони в атомі Сульфуру можуть переходити у збуджений стан. При цьому утворюються сполуки з позитивними ступенями окиснення: +4 та +6.

Знаходячись у проміжному ступені окиснення, сірка виявляє окиснювально-відновну двоїстість. Вона інтенсивно окиснює метали та водень, утворюючи сульфід:

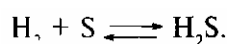


З сильними окисниками сірка виступає відновником, наприклад:

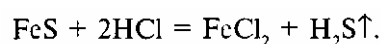


Сульфід водню. Сульфід

Однією з найважливіших сполук Сульфуру є гідроген сульфід H_2S (сірководень). Він утворюється при взаємодії сірки з воднем при високій температурі:



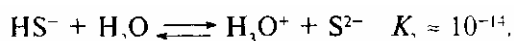
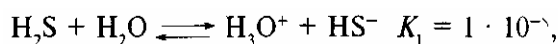
Однак ця реакція оборотна, тому незручна для практичного використання. У лабораторії для одержання гідроген сульфід застосовують реакцію витіснення гідроген сульфід із ферум (II) сульфід хлоридною кислотою:



Гідроген сульфід — це безбарвний газ, трохи важчий за повітря, з неприємним запахом тухлих яєць. Він дуже токсичний. Молекула H_2S має кутову будову. У зв'язку з тим, що величина відносної електронегативності Сульфуру в 1,4 раза менша, ніж Оксигену, між молекулами гідроген сульфід виникають слабкі міжмолекулярні водневі зв'язки. Гідроген сульфід легко скраплюється у безбарвну рідину з $t_{\text{кип}} = -60,35$ °C.

У воді H_2S добре розчинний: при 20 °C в одному об'ємі води розчиняється 2,58 об'ємів H_2S , при цьому утворюється $\approx 0,1$ М розчин, який називають сірководневою водою.

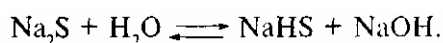
Гідроген сульфід в розчині поводить як слабка двоосновна кислота:



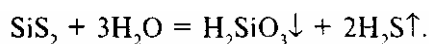
Оскільки друга константа дисоціації сульфідної кислоти (K_2) мала, в розчинах іонних сульфідів присутні, в основному, HS^- -іони: S^{2-} -іони існують лише в дуже лужних розчинах з концентрацією 8 М NaOH .

Водний розчин гідроген сульфїду утворює два ряди солей: середні — сульфїди та кислі — гідрогенсульфїди. У воді розчинні лише сульфїди лужних та лужноземельних металічних елементів, а також амонію.

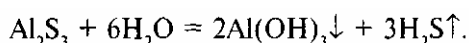
У розчині сульфїди гідролізуються як солі, утворені сильною основою та слабкою двоосновною кислотою з утворенням лужного середовища:



Сульфїди неметалічних елементів гідролізуються незворотно, утворюючи відповідні кислоти:



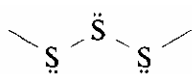
Деякі сульфїди (Al_2S_3 , Cr_2S_3 , Fe_2S_3) також гідролізуються незворотно з утворенням слабкої нерозчинної у воді основи та слабкої, нестійкої у водному розчині кислоти:



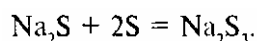
Такі сульфїди можна одержати лише «сухим» шляхом при сплавленні металічних ошурок із сіркою, утворення їх у водному розчині неможливе.

Більшість сульфїдів металічних елементів — малорозчинні сполуки, добуток розчинності яких знаходиться у межах 10^{-10} — 10^{-52} . Низьку розчинність та характерне індивідуальне забарвлення, а також різну розчинність у кислотах використовують в хімічному аналізі.

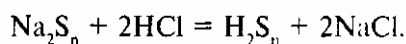
Прагнення сірки до утворення гомоланцюгів проявляється в існуванні полісульфїдів Гідрогену (сульфанів) H_2S_n та полісульфїдів активних металів, наприклад Na_2S_n . В структурі цих сполук існують ланцюги атомів Сульфуру:



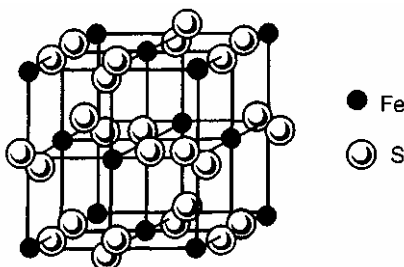
Одержують полісульфїди взаємодією сірки з сульфїдами лужних металічних елементів сплавленням або в концентрованому розчині:



Суміш сульфанів у вигляді жовтої маслянистої рідини утворюється взаємодією хлоридної кислоти з полісульфідами:



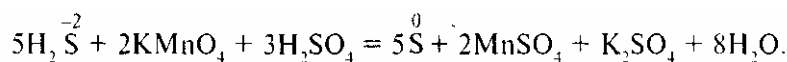
В молекулах полісульфідів число атомів Сульфуру складає 2-9, частіше $n = 2$. Наприклад, досить поширений мінерал пірит FeS_2 є персульфідом Феруму (II)



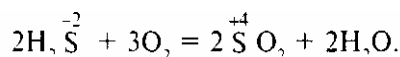
Сульфіди, як похідні найнижчого ступеня окиснення Сульфуру, виявляють лише відновні властивості. Продуктами їх окиснення, в залежності від умов, можуть бути S , SO_2 , H_2SO_4 .

Для визначення продуктів окиснення сульфідів слід пам'ятати такі закономірності:

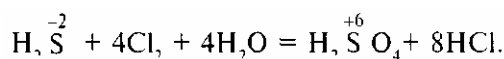
Дією на H_2S водних розчинів більшості окисників (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4 (конц.), HNO_3 (конц.)) він окиснюється до вільної сірки:



Спалюванням сірководню в надлишку кисню утворюється SO_2 :

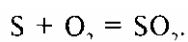


Дуже сильні окисники (Cl_2 , Br_2 , PbO_2 , NaClO , HNO_3 (дим.)) окиснюють гідроген сульфід до сульфатної кислоти:

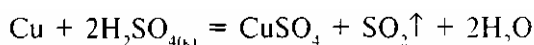


Оксигеновмісні сполуки Сульфуру (IV)

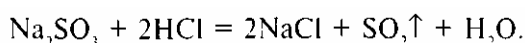
Сульфур (IV) оксид SO_2 утворюється при спалюванні сірки у повітрі:



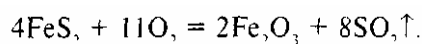
У лабораторії SO_2 одержують дією концентрованої сульфатної кислоти на мідь:



або дією хлоридної кислоти на сульфіти:

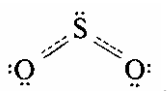


У процесі промислового виробництва сульфатної кислоти SO_2 одержують випалюванням піриту:



SO_2 — безбарвний газ у 2,2 раза важчий за повітря з запахом палених кісток, легко скраплюється.

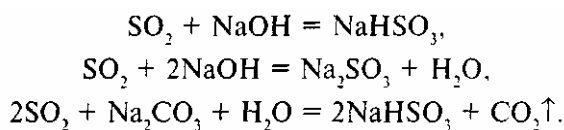
Молекула SO_2 має кутову будову:



У цьому оксиді атомні орбіталі Сульфуру знаходяться у стані sp^2 -гібридизації, про що свідчить величина валентного кута, близька до 120° .

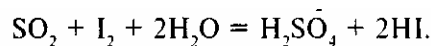
Сульфур (IV) оксид добре розчиняється у воді: при 0°C в одному об'ємі води міститься 80 об'ємів SO_2 , а при кімнатній температурі — 40 об'ємів SO_2 . При цьому утворюється сульфїтна кислота H_2SO_3 середньої сили, яка існує лише в розчині.

Солі сульфїтної кислоти — сульфїти та гідрогенсульфїти — одержують взаємодією SO_2 з розчинами лугів або розчинними карбонатами:

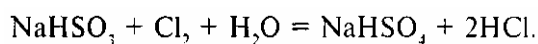


Оскільки Сульфур в SO_2 та сульфїтах знаходиться у проміжному ступені окиснення (+4), ці сполуки виявляють окисно-відновну двоїстість з більш вираженими відновними властивостями.

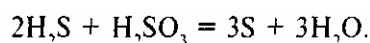
Якщо пропускати SO_2 через йодну воду, то вона миттєво знебарвлюється внаслідок відновлення I_2 до I^- :



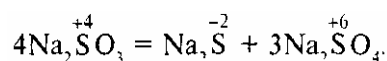
Натрій гідрогенсульфїт під назвою «антихлор» використовують для видалення залишків хлору після використання його як відбілювача:



З сильними відновниками сульфїтна кислота виступає окисником і відновлюється до елементної сірки:

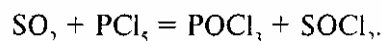


При нагріванні сульфїти диспропорціонують:



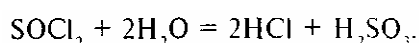
Продукти цієї реакції легко виявити за допомогою якісних реакцій на сульфід- та сульфат-іони.

Похідне Сульфуру (IV) — SOCl_2 одержують за реакцією:



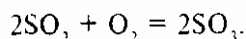
SOCl_2 — безбарвна рідина з різким запахом, подразнює слизові оболонки очей та носоглотки. Тіонілхлорид використовують в органічній хімії для одержання хлорангідридів карбонових кислот.

Він активно реагує з водою, утворюючи суміш хлоридної та сульфатної кислот:

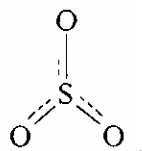


Оксигеновмісні сполуки Сульфуру (VI)

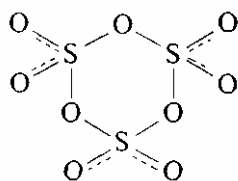
При підвищеній температурі в присутності каталізатора V_2O_5 сульфур (IV) оксид окиснюється киснем до сульфур (VI) оксиду:



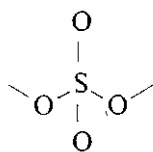
Сульфур (VI) оксид у вигляді молекули перебуває лише в газоподібному стані. Атомні орбіталі Сульфуру в ній знаходять в стані sp^2 -гібридизації:



У рідкому стані сульфур (VI) оксид існує у вигляді тримера (sp^2 -гібридизація АО Сульфуру):

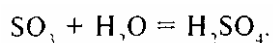


У твердому стані SO_3 утворює полімерні зигзагоподібні ланцюги:



Твердий сульфур (VI) оксид — це білі шовковисті кристали.

Сульфур (VI) оксид активно реагує з водою, утворюючи сульфатну кислоту.

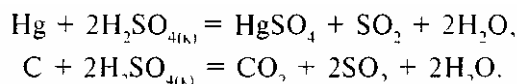


Промисловий спосіб одержання H_2SO_4 базується на поглинанні SO_3 концентрованою сульфатною кислотою (ні в якому разі не водою), при цьому утворюється суміш полісірчаних кислот, яку називають олеум. Склад олеуму можна представити формулою $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$ ($n = 1-6$). Олеум (у перекладі з латинської «масло») — це в'язка важка рідина. При розведенні олеуму розчином сульфатної кислоти одержують концентровану (96 %) H_2SO_4 . Інколи використовують також сульфатну кислоту з масовою часткою 100 %, яка має назву *моногідрат* ($\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Моногідрат практично не проводить електричний струм, оскільки молекули H_2SO_4 не можуть дисоціювати у відсутності розчинника (H_2O зв'язана).

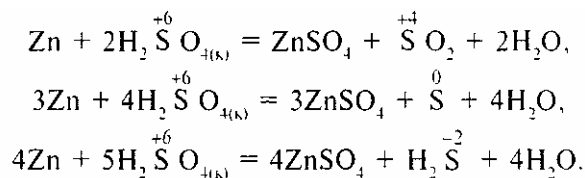
Концентрована сульфатна кислота — в'язка, важка, нелетка рідина. Для приготування розчину H_2SO_4 її слід обережно лити тонким струменем у воду (не навпаки!) при інтенсивному перемішуванні розчину, який розігрівається й закипає, тому розведення необхідно здійснювати лише в термостійкому посуді.

H_2SO_4 — сильна двохосновна кислота, для якої характерні дегідратуючі властивості. Спорідненість H_2SO_4 з водою настільки велика, що концентрована кислота не тільки зв'язує вільну воду, але й відбирає її у різних сполук, внаслідок чого вони обвуглюються. Наприклад, цукор під дією H_2SO_4 (конц.) чорніє, при цьому відчувається запах паленого цукру. Причиною цього є його часткова карамелізація.

Концентрована сульфатна кислота — сильний окисник. За нормальних умов вона не взаємодіє лише з платиновими металами та золотом, а також із залізом, алюмінієм, хромом та деякими іншими металами (пасивує їх). Концентрована кислота окиснює метали, що стоять правіше водню в електрохімічному ряді напруг (мідь, срібло, ртуть), а також багато неметалів, відновлюючись при цьому до SO_2 :

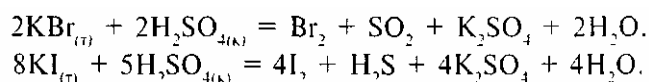


Взаємодією з активними металами Сульфур (+6) відновлюється до SO_2 , S або H_2S . Так, в залежності від кількісних співвідношень, H_2SO_4 (конц.) відновлюється цинком до різноманітних продуктів:

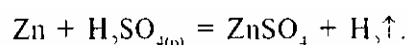


З галогенід-іонами H_2SO_4 (конц.) реагує по-різному. Хлорид-іон нею не

окиснюється, а бромід- та йодид-іони окиснюються до вільних Br_2 та I_2 , при цьому SO_4^{2-} відновлюється відповідно до SO_2 та H_2S :

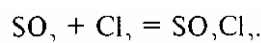


Розведена сульфатна кислота виявляє характерні властивості сильних кислот. Вона реагує з основними та амфотерними оксидами, гідроксидами, основами, деякими солями, розчиняє метали, розмішені в електрохімічному ряді напруг лівіше водню, утворюючи сульфати металічних елементів та водень:

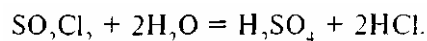


Сульфатна кислота утворює два ряди солей: сульфати та гідрогенсульфати, більшість з яких добре розчинні у воді. Малорозчинні лише сульфати Барію, Стронцію, Кальцію та Плюмбуму (II).

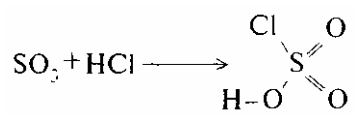
Сульфур (VI) оксид на світлі легко окиснюється хлором, це окиснення супроводжується приєднанням хлору:



Внаслідок реакції утворюється безбарвна рідина, яка димить на повітрі — сульфурил хлорид. Останній використовують як хлоруючий агент органічних сполук. В гарячій воді він розкладається на дві кислоти:

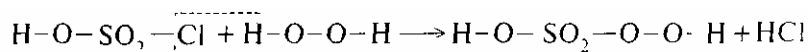


Взаємодією сульфур (VI) оксиду з гідоген хлоридом одержують хлорсульфонову кислоту.



HSO_3Cl — рідина, яка димить на повітрі. Використовують її у синтезі лікарських препаратів сульфаніламідного ряду (стрептоцид, норсульфазол та ін.).

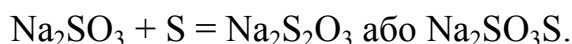
Взаємодією хлорсульфонової кислоти з гідроген пероксидом одержують пероксомоносульфатну кислоту (кислоту Каро) — H_2SO_5 :



Пероксодисульфатну кислоту H_2SO_5 одержують у промисловості анодним окисненням гідросульфат-іона. Пероксодисульфатна кислота та її солі пероксосульфати — дуже сильні окисники, але лише в присутності каталізатора Ag^+ .

Тіосульфатна кислота. Тіосульфати

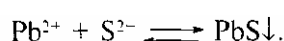
При кип'ятінні розчину Na_2SO_3 з подрібненою сіркою утворюється натрій тіосульфат:



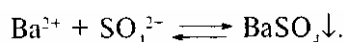
який виділяється з розчину у вигляді пентагідрату $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S}$ — сіль тіосульфатної кислоти.

Реакції якісного виявлення сульфід-, сульфат-, сульфит-та тіосульфат-іонів

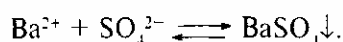
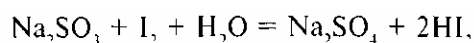
◆ Виявлення малорозчинних сульфідів. Розчин, який містить сульфід-іони, утворює з плюмбум (II) ацетатом (або нітратом) чорний осад:



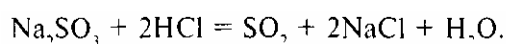
◆ Утворення малорозчинного барій сульфату. Розчин, який містить сульфат-іони, утворює з барій хлоридом білий кристалічний осад:



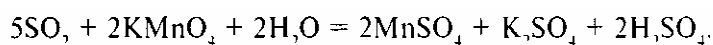
◆ Окиснення сульфит-іонів йодом. Розчин йоду окиснює сульфит-іони до сульфат-іонів, які виявляють за допомогою BaCl_2 :



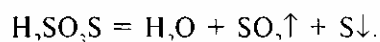
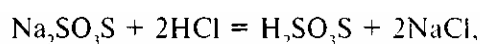
◆ Утворення сульфур (IV) оксиду при дії сильних кислот на сульфіти:



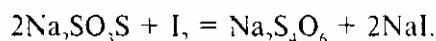
Сульфур (IV) оксид виявляють за запахом «палених кісток» або знебарвленням папірця, змоченого розчином KMnO_4 :



◆ Дія кислот на тіосульфати. Розведена сульфатна або хлоридна кислота витісняє з тіосульфату нестійку тіосульфатну кислоту, яка розкладається з виділенням сірки:



◆ Окиснення тіосульфату йодом. Розчин йоду окиснює тіосульфат-іон до безбарвного тетратіонат-іона:



Застосування сірки та її сполук Сульфур у промисловості

Більше половини добутої сірки застосовують у виробництві сульфатної кислоти. Сірку та сульфур (IV) оксид використовують у сільському господарстві для боротьби з хворобами рослин, а у виноробній промисловості — для обкурювання бочок та винних погребів, у виробництві сірників та чорного пороху, при вулканізації каучуку. Сульфур (IV) оксид та сульфіти використовують у текстильній, паперово- та цукровиробничій промисловості як відбілювачі.

Сульфатна кислота — один із найважливіших продуктів хімічної промисловості, її застосовують для одержання ортофосфатної кислот та фосфорних добрив, барвників, вибухових речовин та лікарських препаратів.

Біологічна роль і використання в медицині сполук Сульфур

Масова частка Сульфур у організмі людини складає 0,16 %. Добова потреба дорослого організму — 4,5. Сульфур входить до складу білків та амінокислот (цистеїн, метіонін), які приймають участь у процесах тканинного дихання. Гормон інсулін, вітамін В, містять сульфгідрильні (HS^-) та місткові (—S—S—) групи.

В елементному стані сірка не токсична, але деякі її сполуки дуже токсичні. Наприклад, вдихання гідроген сульфід, концентрація якого в повітрі становить $5 \cdot 10^{-4} \%$, приводить до непритомності й навіть до смерті. Цей газ токсичніший за гідроген ціанід. H_2S — дуже підступний: через декілька хвилин після його вдихання настає притуплення нюху, людина перестає відчувати неприємний запах гідроген сульфід і продовжує отруюватися,

За дві тисячі років до н.е. у Давньому Єгипті застосовували сірку для виготовлення косметичних засобів для лікування захворювань шкіри. В арсеналі сучасної медицини теж є декілька лікарських препаратів неорганічного ряду, які містять Сульфур:

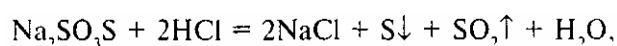
- *Сірка осаджена* у вигляді мазей використовується для лікування таких захворювань шкіри як себорея, псоріаз та інші.
- *Сірка очищена* застосовується як протиглистний засіб при пероральному прийомі та зовнішньо при деяких захворюваннях шкіри.

Розчин з масовою часткою сірки 1 % у соняшниковій олії викликає пірогенну реакцію. Його використовують у вигляді ін'єкцій при лікуванні деяких форм

шизофренії.

Натрій тіосульфат у вигляді розчину з масовою часткою 30 % використовують для внутрішньовенних ін'єкцій при тяжких алергічних захворюваннях, отруєннях хлором, сполуками Арсену, Меркурію, Плюмбуму, синильною кислотою та ціанідами.

Для лікування корости натрій тіосульфат використовують зовнішньо у вигляді розчину з масовою часткою 60 %. При взаємодії його з хлоридною кислотою виділяється сірка та оксид сірки (IV):



дія яких обумовлює антипаразитарні властивості Na_2SO_3 .

Загальновідомо, що Селен збільшує еластичність тканин та надходження кисню до серцевого м'яза. Але надлишок Селену приводить до підвищеної втоми, випадіння волосся та розхитування зубів. Цей елемент організм людини одержує з м'ясом, рибою, хлібом грубого помолу, молочними продуктами.

Вчені Гарвардського університету встановили, що використання Селену дає позитивні результати при лікуванні раку простати.