

**Общая и неорганическая химия**  
**ЛЕКЦИИ**

**Лекция 9. Сера, селен, теллур**

Свойства простых веществ				
	O <sub>2</sub>	S	Se	Te
Температура плавления, °C	-219	113	221	450
Температура кипения, °C	-183	444,6	688	1390
Радиус атома, пм	45	81	92	111

**Демонстрация:**

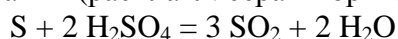
образцы минералов с самородной серой, пирита и халькопирита, искрение пирита  
плавление серы, получение пластической серы

Кроме самородной серы, важнейшие минералы: пирит FeS<sub>2</sub>, медный колчедан (халькопирит) CuFeS<sub>2</sub>. Многие сульфиды тяжелых металлов очень плохо растворимы, поэтому выделяются из кислых растворов.

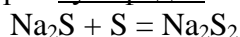
Сера растворима в щелочах (диспропорционирование, как у галогенов):



Сера растворяется и в концентрированной серной кислоте, но только при нагревании (расплавл. сера в горячей кислоте):



Способность серы образовывать цепочки (S<sub>8</sub> в ромбической и моноклинной сере) сохраняется и в соединениях с водородом: H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. Выделены персульфиды водорода (сульфаны) до H<sub>2</sub>S<sub>23</sub>. Поэтому сера растворяется в насыщенных растворах сульфидов:

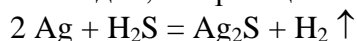


Сера также растворяется в хлориде S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> с образованием цепочек до S<sub>100</sub>Cl<sub>2</sub>. Сероводород и сульфиды – сильные восстановители.

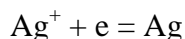
В атмосфере сероводорода серебро чернеет из-за реакции образования Ag<sub>2</sub>S (ПР = 2\*10<sup>-50</sup>). При взаимодействии простых веществ (серы и ртути) легко образуется сульфид ртути HgS (ПР = 1,6\*10<sup>-52</sup>), поэтому пролитую ртуть, особенно попавшие в щели мелкие капли, нужно посыпать растертой серой.

**Вспоминаем термодинамику**

Очевидно, что реакция:



противоречит “ряду активности” или, правильнее, ряду стандартных электрохимических потенциалов. Ведь потенциал серебра в реакции:



равен +0,80 В, серебро стоит правее водорода и не может выделять его из растворов кислот. Но... это справедливо для растворов с концентрацией [Ag<sup>+</sup>] 1 М. В нашем случае нужно пользоваться уравнением Нернста (см. лекцию 4) в виде:

$$E = E^0 + 0,058 \lg [Ag^+]$$

Реакция растворения металла идет, если E < 0 (не путать со стандартным E<sup>0</sup>).

При ПР<sub>Ag<sub>2</sub>S</sub> = 2\*10<sup>-50</sup> → [Ag<sup>+</sup>] = 1,7\*10<sup>-17</sup> ≈ 10<sup>-17</sup>.

Тогда E = 0,8 - 0,058\*17 = 0,8 - 0,986 = -0,186 В

В результате получается, что очень слабая кислота  $\text{H}_2\text{S}$  ( $K_1 = 1 \cdot 10^{-7}$ ) растворяет благородный металл.

### Демонстрация:

"Горение"  $\text{PbO}_2$  в атмосфере сероводорода

### Вспоминаем способы определения геометрии молекул:

Строение  $\text{SF}_4$  (дисфеноид) и  $\text{SF}_6$  (тетрагональная бипирамида)

### Круговорот серы в природе [1]

В природе сера существует в виде соединений, в которых она проявляет степени окисления -2, 0, +4, +6. Важнейшее значение во взаимных превращениях соединений серы имеют простейшие микроорганизмы (бактерии и археи), лишенные ядра. Их называют *прокариотами* (prokaryota). Это древнейшие живые объекты, которые появились на Земле более 2,5 млрд лет назад. Более сложные организмы с ядром – эукариоты (eukaryota) появились примерно 1,4 млрд лет назад. Во многих растениях сера ассимилируется в виде сульфат-иона  $\text{SO}_4^{2-}$  и восстанавливается далее до сульфидных и дисульфидных групп в аминокислотах цистине, цистеине, метионине.

Но некоторые *анаэробные бактерии* используют сульфаты фактически в качестве альтернативы кислороду, получая в процессе восстановления их до сульфидов  $\text{S}^{2-}$  энергию и синтезируя АТФ.

Полная цепочка восстановления выглядит так:



В простейшем случае в роли кислорода выступает молекулярная сера, восстанавливаемая до сероводорода (аналог воды).

Существуют также анаэробные фототрофные бактерии, которые используют “серный аналог” фотосинтеза, получая из сероводорода серу. Обычно эти бактерии окрашены. Полная окислительная цепочка:



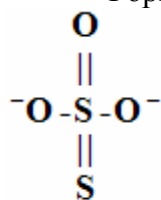
Источником энергии могут быть и реакции диспропорционирования:



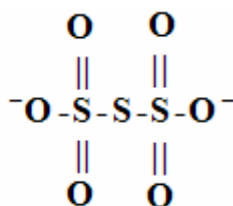
Рассмотрим основные **кислородные соединения серы**, участвующие в приведенных цепочках.

Кислородные кислоты серы				
Кислота	тиосерная	Тритионовая	сернистая	Серная
Соль	тиосульфаты	Тритионаты	сульфиты	Сульфаты
Формула	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$	$\text{H}_2\text{SO}_3$	$\text{H}_2\text{SO}_4$
Степени окисл. серы	+6, -2	+6, -2	+4	+6

Формальные структуры:

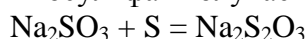


тиосульфат

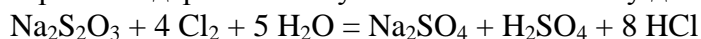


тритионат

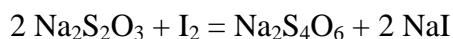
Тиосульфат получается при кипячении серы в растворе сульфита:



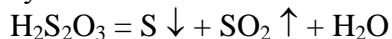
В противогазах времени первой мировой войны раствор тиосульфата использовался как “антихлор” благодаря сильному восстановительному действию:



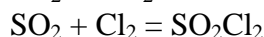
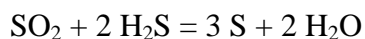
С менее сильным окислителем иодом количественно идет реакция образования тетраионата:



Тиосерная кислота неустойчива и диспропорционирует (вспомним задачу практикума по химической кинетике):



**Сернистый газ  $\text{SO}_2$**  и соли сернистой кислоты проявляют свойства окислителя и восстановителя:



Возможно и диспропорционирование:

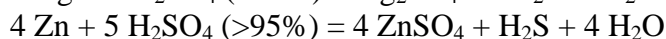
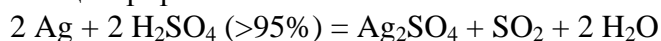


### Демонстрация:

Окисление сульфита перманганатом

**Серная кислота** – важнейший промышленный продукт.

Концентрированная – сильный окислитель:



Максимум температуры кипения серной кислоты равен  $338^\circ\text{C}$ , при этом ее состав соответствует 98,3%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 1,7% воды. В серной кислоте хорошо растворим серный ангидрид  $\text{SO}_3$ ; полученные растворы называют олеумом. Из олеума удастся выделить *пиросерные кислоты*  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  и  $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_{13}$ .

При электролизе растворов серной кислоты с высокими плотностями тока получается пероксосерная кислота  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (соли – персульфаты), в ней есть пероксидный мостик.

Селен и теллур образуют аналогичные кислоты, причем селеновая  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  и теллуровая  $\text{H}_2\text{TeO}_4$  кислоты являются сильными окислителями. Селеновая кислота гораздо сильнее теллуровой.

### Применение в технике

Серную кислоту из-за широкого применения называют “хлебом химической промышленности”. В 1990 г. в мире произведено 136 млн. т. серной кислоты. Это самый крупнотоннажный продукт химического синтеза.

Широко используется сульфат кальция в виде полуводного алебастра  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  для получения гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Квасцы  $\text{K}[\text{Al}(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  применяются для дубления кожи и при крашении тканей.

Сульфат натрия используется в производстве стекла и бумаги.

Тиосульфат натрия – растворитель галогенидов серебра в фотографии (“фиксаж”).

Гидросульфит кальция  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$  используется в производстве целлюлозы.

В производстве синтетических моющих средств (сульфохлорирование углеводов) используют смесь сернистого газа и хлора.

На основе сульфидов стронция и бария готовят светящиеся краски.

Сульфиды, селениды и теллуриды (кадмия, свинца) – перспективные полупроводники. Теллуриды висмута и сурьмы ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) применяются в качестве термопар в термогенераторах.

Основное применение элементарной серы – вулканизация каучуков.

**Селен** используется в активных фотоэлементах и в качестве светочувствительного материала в фотокопировальной технике (лазерные принтеры и ксероксы).

## Содержание в живом организме и биологическое действие

В организме человека 0,16% серы. Суточная потребность 4-5 г серы (1 г). В земной коре 0,026% серы.

В аминокислотах:

Цистеин  $\text{HS-CH}_2\text{-C(NH}_2\text{)-}$

Цистин  $\text{-(NH}_2\text{)C-CH}_2\text{-S-S-CH}_2\text{-C(NH}_2\text{)-}$

Метионин  $\text{CH}_3\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(NH}_2\text{)-}$

В земной коре серы

В организме человека  $10^{-5} - 10^{-7}$  % селена. (В земной коре  $0,5 \cdot 10^{-5}$  % .)

Известно, что спектральная чувствительность человеческого глаза и селенового фотоэлемента совпадают. В сетчатке человеческого глаза селена около 7 мкг, а в глазе орла 780 мкг. В опытах на кроликах была установлена прямая зависимость между остротой зрения и содержанием селена в глазах [2].

Сера входит в состав важнейших антибиотиков – **пенициллинов** в структуре аминопенициллановой кислоты.

Официально пенициллин открыл в 1928 г. Александер Флеминг (1881-1955), Нобелевская премия 1945 г. Но...

В 70-х годах XIX века целебное действие зеленой плесени описали Вячеслав Авксентьевич Манассеин (1841-1901) и Алексей Герасимович Полотебнов (1838-1907 или 1908) [3].

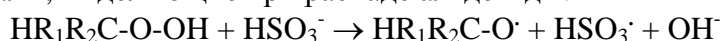
“Мы можем назвать прежде всего эмпирическое знание - повязки с сыром рокфор, использовавшиеся в средние века, но по этому поводу можно констатировать и нечто еще более удивительное. Эрнст Дюшен, студент военно-медицинского училища в Лионе, представил 17 декабря 1897 г. диссертацию под названием: "Содействие исследованию жизненного соперничества микроорганизмов - антагонизм между плесенями и микробами". В этой работе можно найти опыты, показывающие действие на бактерий "пенициллум глаукум". Однако и эта диссертация прошла незамеченной” [4].

Механизм действия **пенициллина** - блокирование транспептидазы (E) – т.е. остановка синтеза клеточных стенок некоторых бактерий

Принцип лечебного действия **сульфамидных** препаратов - конкуренция с п-аминобензойной кислотой (фактор роста бактерий) в синтезе фолиевой кислоты

Токсические свойства элементов VIA группы и их соединений [5]			
	S	Se	Te
ПДК (пыль 8 часов в сутки), мг/м <sup>3</sup>	2,0	2,0	0,01
	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> Se	H <sub>2</sub> Te
ПДК (8 часов в сутки), мг/м <sup>3</sup>	10	0,1	
Раздражение глаз и носа, мг/м <sup>3</sup>	4	<0,1	
Смертельно за 1 - 3 часа, мг/м <sup>3</sup>	800	20	
	SO <sub>2</sub>	SeO <sub>2</sub>	TeO <sub>2</sub>
Температура плавления, °С	-72,7	340-390	возг.450
ПДК (пыль 8 часов в сутки), мг/м <sup>3</sup>	10	0,1	0,0005
Порог восприятия, мг/м <sup>3</sup>	3	0,2	0,003
Раздражение глаз и носа, мг/м <sup>3</sup>	20-50		
Смертельно за 1 - 3 часа, мг/м <sup>3</sup>	5000		

Причина токсического действия сернистого газа – повреждение биомембран. С сернистой кислотой реагируют гидропероксидные производные жирных кислот, образующиеся из фосфолипидов под действием липоксигеназы. При этом получают радикалы, выделяющие при распаде альдегиды:



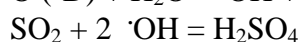
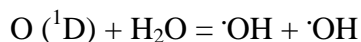
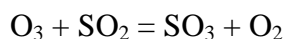
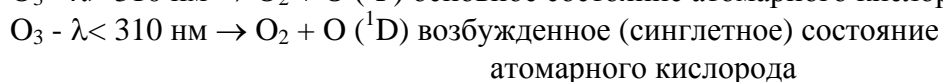
#### Сернистый газ в атмосфере

Природный выброс сернистого газа составлял в 1990 г. 20 млн т в год, а антропогенный – 150 млн. т. [6].

Максимум загрязнения приходился в Европе на 1973-1974 гг.; тогда рН дождя в Шотландии составлял 2,4, на западном берегу Норвегии 2,7.

Электростанция мощностью 1 млн. кВт тратит в год 3 млн т. каменного угля, при этом в атмосферу выбрасывается до 100000 т сернистого газа.

В присутствии сернистого газа озоновый слой становится источником сернокислотного загрязнения атмосферы и осадков:



5-9 декабря 1952 г. концентрация сернистого газа в Лондоне превысила обычную (0,4 мг/м<sup>3</sup>) в 5 раз и достигла 2 мг/м<sup>3</sup>. Кстати, среднесуточная ПДК в России 0,05 мг/м<sup>3</sup>. В результате среднесуточное число смертей в сутки возросло в Лондоне в 5 раз, всего от **смога** (от англ. smoke – дым и fog – туман) в начале декабря скончались около 4000 человек [7].

#### Сероуглерод:

ПДК 1 мг/м<sup>3</sup>

Порог восприятия 0,04 мг/м<sup>3</sup>

Головная боль 1000 мг/м<sup>3</sup>

Смертельно свыше 10 г/м<sup>3</sup>

## Библиография к лекции 9

1. . Грабович М.Ю. Участие прокариот в круговороте серы Соросовский Образовательный журнал, № 12, 1999, с.16-20
2. . Популярная библиотека химических элементов. Кн.1-я, Водород-палладий. – М.: Наука, 1983. – 575 с., с. 447
3. . Энциклопедия для детей. Том 18. Человек. Ч.1. Происхождение и природа человека. Как работает тело. Искусство быть здоровым. / Глав. ред. В.А.Володин. - М.: Аванта+, 2001. - 464 с., с.212
4. . Повель Луи, Бержье Жак. Утро магов Пер. с фр. – К.: "София", Ltd., 1994. – 480 с., с.28 Интернет: <http://ufo.metrocom.ru/win/mages.htm>
5. . Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. 7-е изд. т.3. Неорганические и элементоорганические соединения. – Л.: Химия, 1977. – 608 с.
6. . Фелленберг Г. Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию: Пер. с нем. – М.: Мир, 1997. – 232 с., с.45
7. . Оксенгендлер Г.И. Яды и организм: Проблемы химической опасности. СПб.: Наука, 1991. – 320 с., с.28; Эйхлер В. Яды в нашей пище: Пер. с нем. – М.: Мир, 1993. – 189с., с.76

---

<sup>1</sup>. Грабович М.Ю. Участие прокариот в круговороте серы Соросовский Образовательный журнал, № 12, 1999, с.16-20

<sup>2</sup>. Популярная библиотека химических элементов. Кн.1-я, Водород-палладий. – М.: Наука, 1983. – 575 с., с. 447

<sup>3</sup>. Энциклопедия для детей. Том 18. Человек. Ч.1. Происхождение и природа человека. Как работает тело. Искусство быть здоровым. / Глав. ред. В.А.Володин. - М.: Аванта+, 2001. - 464 с., с.212

<sup>4</sup>. Повель Луи, Бержье Жак. Утро магов Пер. с фр. – К.: "София", Ltd., 1994. – 480 с., с.28 Интернет: <http://ufo.metrocom.ru/win/mages.htm>

<sup>5</sup>. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. 7-е изд. т.3. Неорганические и элементоорганические соединения. – Л.: Химия, 1977. – 608 с.

<sup>6</sup>. Фелленберг Г. Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию: Пер. с нем. – М.: Мир, 1997. – 232 с., с.45

<sup>7</sup>. Оксенгендлер Г.И. Яды и организм: Проблемы химической опасности. СПб.: Наука, 1991. – 320 с., с.28; Эйхлер В. Яды в нашей пище: Пер. с нем. – М.: Мир, 1993. – 189с., с.76