

# Халькогены Элементы 16й группы

Лекции 22-23

## Элементы 16 группы

1      2                      13   14   15   **16**   17   18

H							(H)	He
Li	Be		B	C	N	<b>O</b>	F	Ne
Na	Mg		Al	Si	P	<b>S</b>	Cl	Ar
K	Ca	<i>d</i> -block	Ga	Ge	As	<b>Se</b>	Br	Kr
Rb	Sr		In	Sn	Sb	<b>Te</b>	I	Xe
Cs	Ba		Tl	Pb	Bi	<b>Po</b>	At	Rn
Fr	Ra							

**O** – кислород, **S** – сера, **Se** – селен, **Te** – теллур, **Po** – полоний

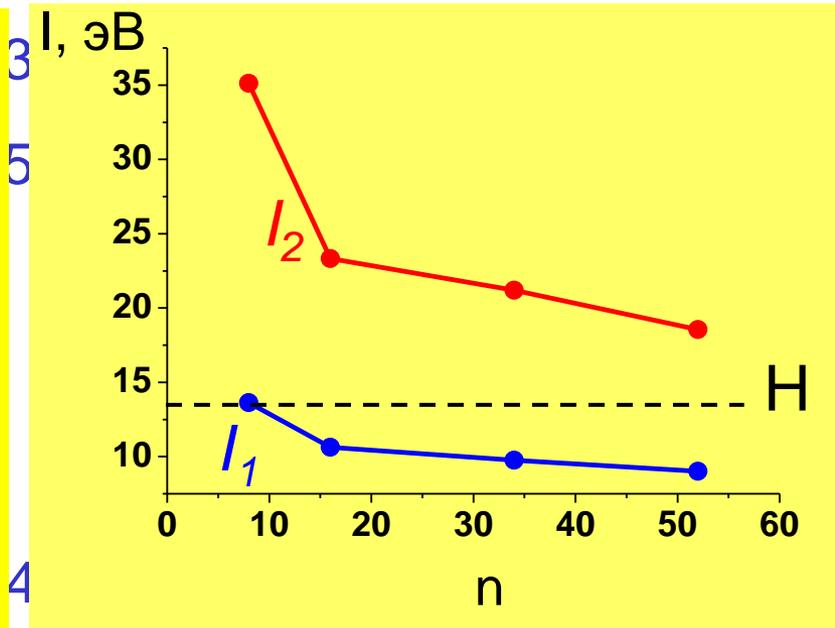
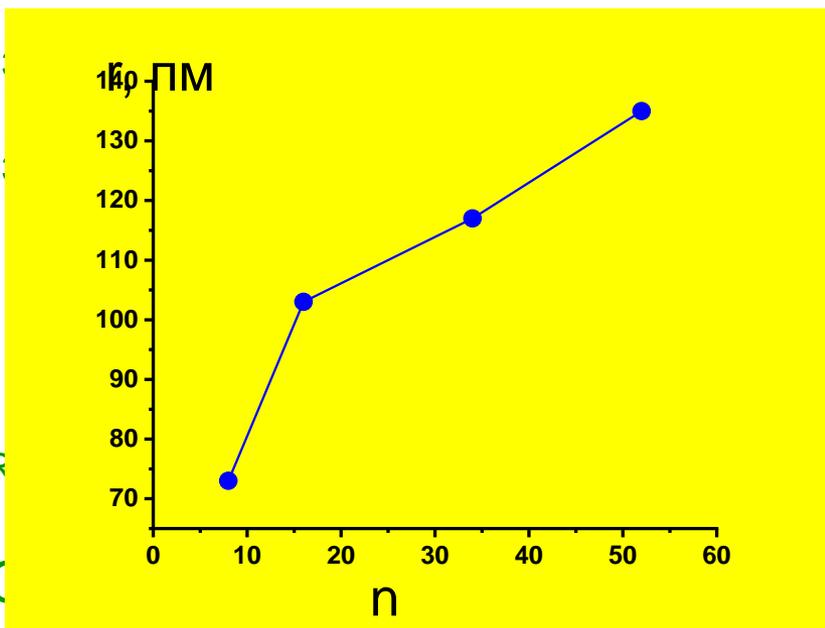
## Свойства элементов

	O	S	Se	Te
Ат. Номер	8	16	34	52
Эл. Конф.	$2s^2 2p^4$	$3s^2 3p^4$	$3d^{10} 4s^2 4p^4$	$4d^{10} 5s^2 5p^4$
Радиус (пм)	73	103	117	135
$I_1$ (эВ)	13.62	10.63	9.75	9.01
$I_2$ (эВ)	35.12	23.33	21.19	18.55
$I_6$ (эВ)	138.1	88.05	81.7	70.7
$A_e$ (эВ)	1.47	2.08	2.02	2.01
$\chi^P$	3.4	2.6	2.6	2.1
$\chi^{AR}$	3.50	2.40	2.48	2.01
С.О.	-2,-1,0,2	-2,-1,0,(2),4,6	-2,-1,0,(2),4,6	-2,0,(1),(2),4,6

# Свойства элементов

	O	S	Se	Te
Ат. Номер	8	16	34	52
Эл. Конф.	$2s^2 2p^4$	$3s^2 3p^4$	$3d^{10} 4s^2 4p^4$	$4d^{10} 5s^2 5p^4$
Радиус (пм)	73	103	117	135
$I_1$ (эВ)	13.62	10.63	9.75	9.01

$I_2$  (эВ)  
 $I_6$  (эВ)  
 $A_e$   
 $\chi^P$   
 $\chi^{AR}$   
 $C.O.$



$I_1$   
 $I_2$   
 $H$   
 4,6

## Свойства элементов

	O	S	Se	Te
Ат. Номер	8	16	34	52
Эл. Конф.	$2s^2 2p^4$	$3s^2 3p^4$	$3d^{10} 4s^2 4p^4$	$4d^{10} 5s^2 5p^4$
Радиус (пм)	73	103	117	135
$I_1$ (эВ)	13.62	10.63	9.75	9.01
$I_2$ (эВ)	35.12	23.33	21.19	18.55
$I_6$ (эВ)	138.1	88.05	81.7	70.7
$A_e$ (эВ)	1.47	2.08	2.02	2.01
$\chi^P$	3.4	2.6	2.6	2.1
$\chi^{AR}$	3.50	2.40	2.48	2.01
С.О.	-2,-1,0,2	-2,-1,0,(2),4,6	-2,-1,0,(2),4,6	-2,0,(1),(2),4,6

# Свойства элементов

O

S

Se

Te

Ат. Номер

8

52

Эл. Конф.

2

$4d^{10}5s^25p^4$

Радиус (пм)

13

135

$I_1$  (эВ)

13

9.01

$I_2$  (эВ)

34

18.55

$I_6$  (эВ)

13

70.7

$A_e$  (эВ)

1.47

2.01

$\chi^P$

3.4

2.6

2.6

2.1

$\chi^{AR}$

3.50

2.40

2.48

2.01

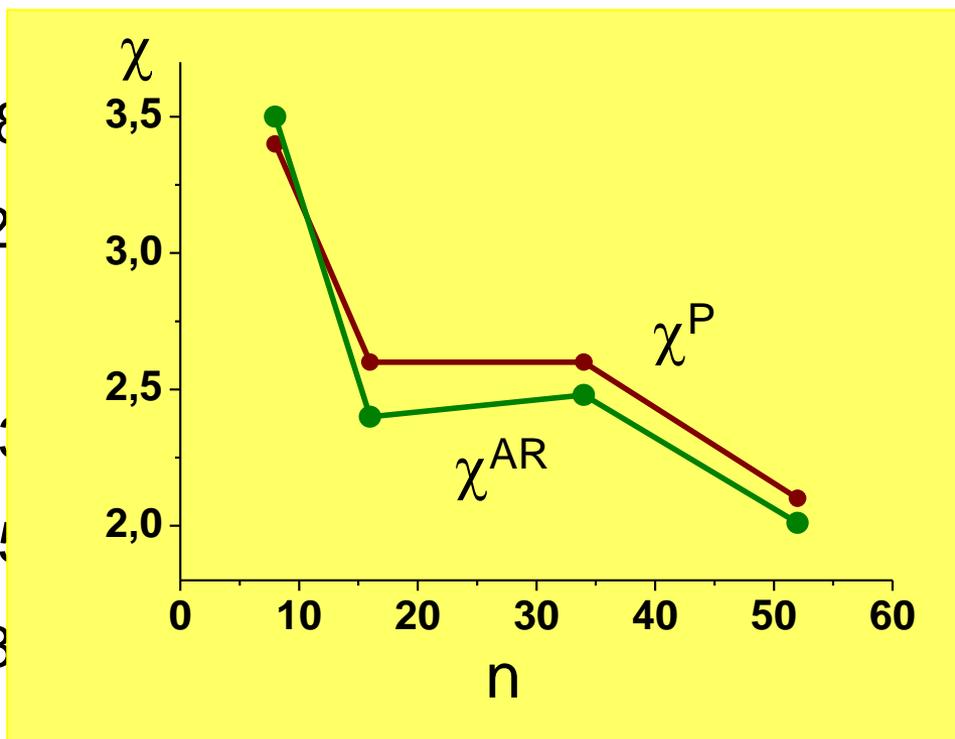
С.О.

-2,-1,0,2

-2,-1,0,(2),4,6

-2,-1,0,(2),4,6

-2,0,(1),(2),4,6



# Свойства простых веществ

	O	S	Se	Te
При н.у.	бесцв. газ	желтое ТВ. В-ВО	серое ТВ. В-ВО	серое ТВ. В-ВО
Т.пл., °C	-219	120	220	450
Т.кип., °C	-183	446	685	990
Аллотропия	O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub>	ромбическая моноклин.	кристалл. аморфн.	—
Строение	молекулы	молекулы, полимеры	полимер, молекулы	полимер
$\Delta H^{\circ}_{\text{дисс}}(298)$ , кДж/моль	498	266	192	~120

# Нахождение в природе и получение

## Кислород

~21% атмосферы. Минералы ~50% земной коры

### 1. Лабораторное получение



### 2. Промышленное получение азота и кислорода:

фракционирование воздуха  
или разделение воздуха на  
мембранах

Атмосфера: 75.3% N<sub>2</sub>, 22.9% O<sub>2</sub>,  
1.4% Ar, 0.3% CO<sub>2</sub>, 0.1% прочих  
благородных газов

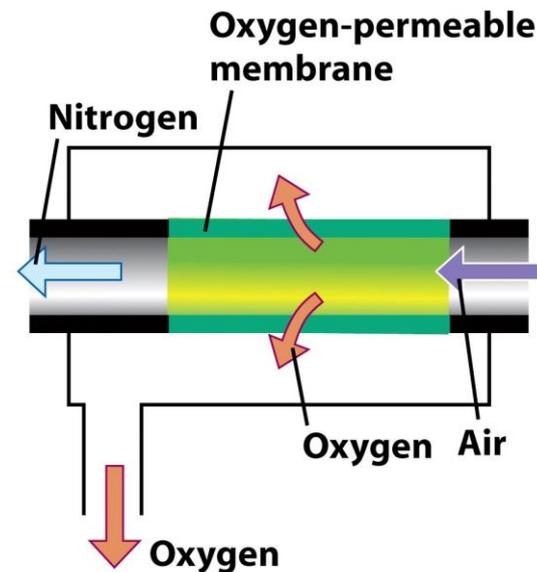


Figure 14-3  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by D.F. Shriver, P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller, and F.A. Armstrong

# Нахождение в природе и получение

## Сера

0.05 мас.% в земной коре

Самородная. Сульфиды  $\text{FeS}_2$  (пирит),  $\text{ZnS}$  (сфалерит, вюртцит),  $\text{HgS}$  (киноварь). Сульфаты  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (мирабилит),  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (гипс)

Получают нагреванием самородной S с  $\text{H}_2\text{O}$  при  $160^\circ\text{C}$  и 20 атм



кат.: C/Al



S



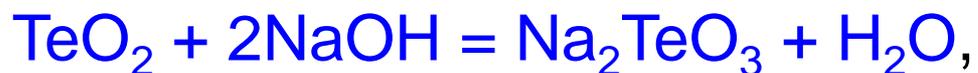
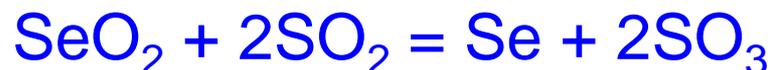
HgS

# Нахождение в природе и получение

## Селен, теллур

Сопутствуют сере в минералах.  $\text{CuFeS}_2$   
(халькопирит).

Получают из отходов медного производства



далее электролиз раствора



$\text{CuFeS}_2$



# Применение



- O**
- поддержание горения
  - поддержание дыхания
  - производство стали

- S**
- производство серной кислоты
  - вулканизация натуральной резины
  - производство пороха

- Se**
- в копировальных машинах («ксерокс»)
  - производство фотоэлементов

- Te**
- в полупроводниках
  - в термоэлектрических элементах

# Свойства кислорода

1.  $O_2$  – бесцветный газ, конденсируется в жидкость голубого цвета и твердое вещество синего цвета

Парамагнитен в любом агрегатном состоянии

$O_2$  тяжелее воздуха,  $d = 1.43$  г/л

Плохо растворим в полярных растворителях

(3.15 мл  $O_2$  в 100 мл  $H_2O$  при  $20^\circ C$ )

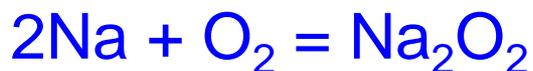
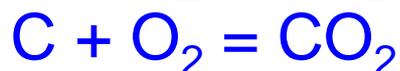
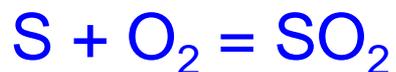
Хорошо растворим в неполярных растворителях



2. Кислород вступает в реакции со всеми веществами, кроме легких галогенов и благородных газов

# Свойства кислорода

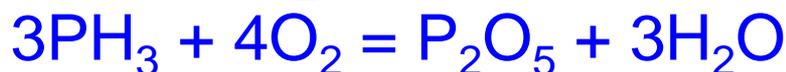
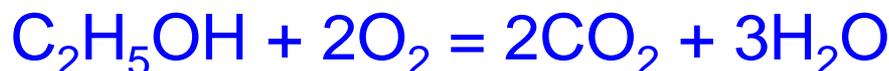
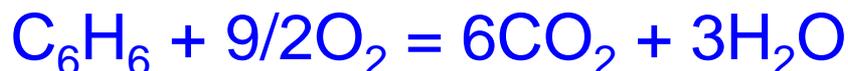
## 3. Окисляет металлы и неметаллы



} неметаллы

} металлы

## 4. Окисляет органические и неорганические соединения



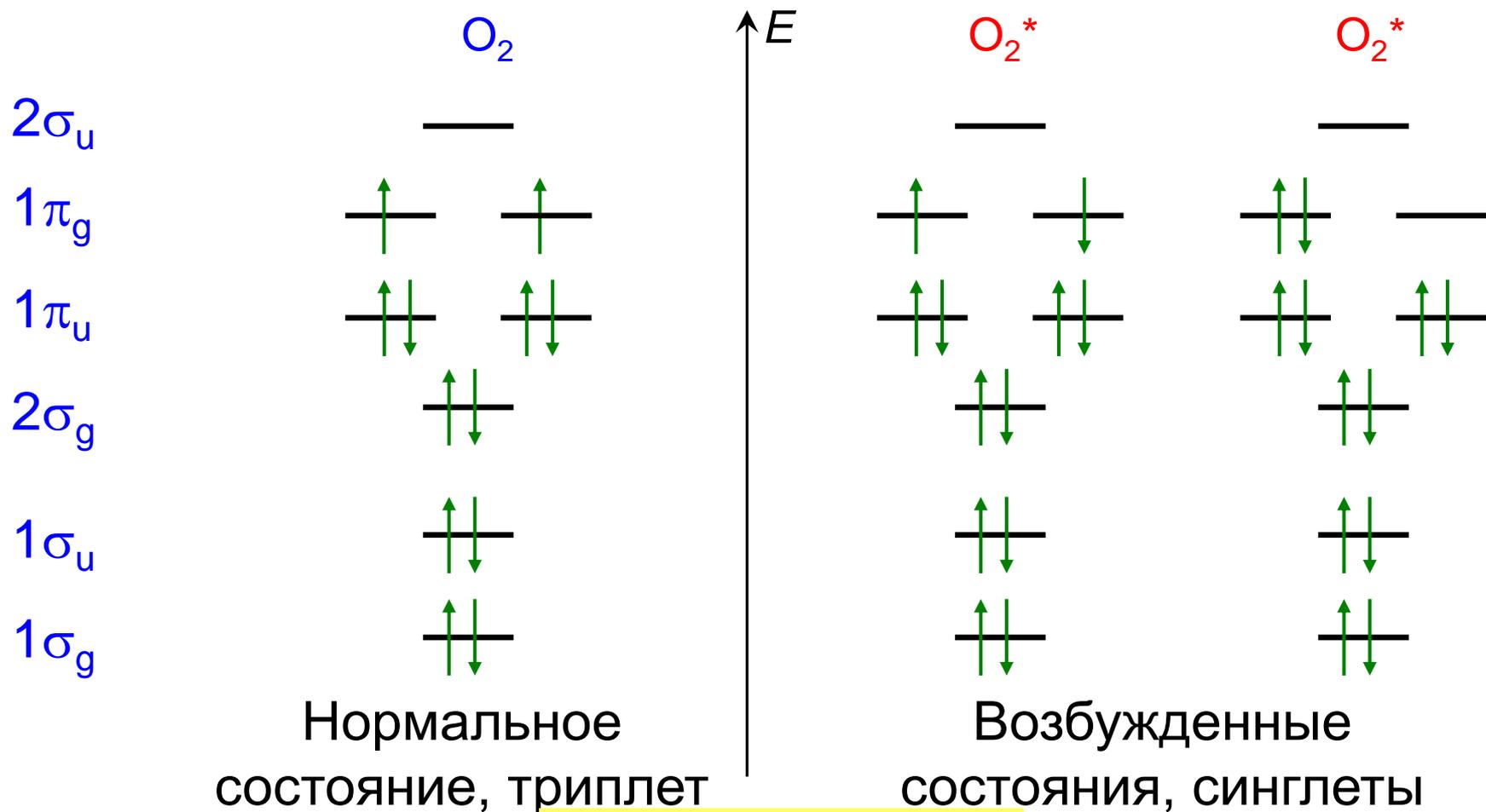
} органические

} неорганические

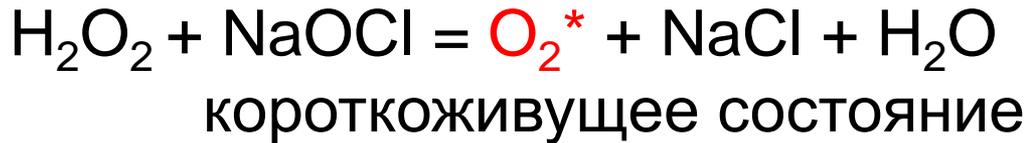
## 5. Окисляется сильными окислителями



# Молекулярный кислород



$$\Delta E = 92 \text{ кДж/моль}$$



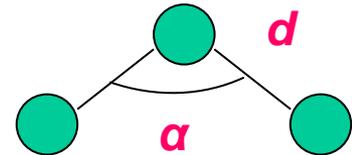
# Озон

## 1. Озон ( $O_3$ )

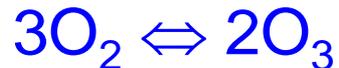
газ голубого цвета при н.у., с сильным запахом  
диамагнитен

т.пл. =  $-192.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ , т.кип. =  $-119\text{ }^{\circ}\text{C}$

$d = 128\text{ пм}$ ,  $\alpha = 116.5^{\circ}$



2. Получают при действии тихого электрического разряда на  $O_2$



выход  $\sim 10\%$

$$\Delta_f H_{298}^0 = +142.7\text{ кДж/моль}$$

# Озон

## 3. Сильнейший окислитель



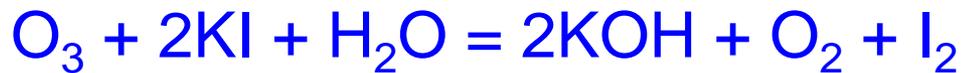
$$E^0 = +2.07 \text{ В}$$



$$E^0 = +1.24 \text{ В}$$



в кислой среде



в щелочной среде



ОЗОНИДЫ

(взрывчатые!)

# Оксиды

## Типы бинарных кислородных соединений:

1. Оксиды



все элементы, кроме Ng и F

2. Пероксиды



Супероксиды



только самые активные металлы

3. Озониды



только самые активные металлы

Все металлы образуют оксиды

# Оксиды

## Типы оксидов:

### 1. Оксиды активных металлов

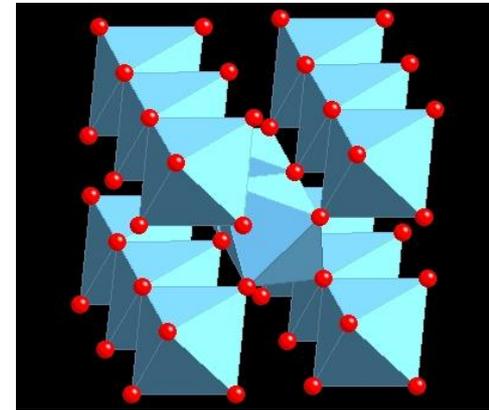


высокие к.ч., ионная связь, реагируют с водой

### 2. Оксиды p- и d-элементов в низких с.о.

(от +1 до +3, иногда +4)

ковалентные оксиды с полимерными структурами, не реагируют с водой, не растворяются в воде



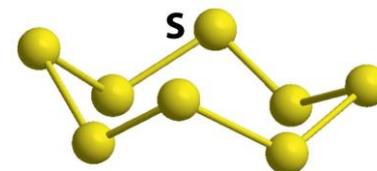
### 3. Оксиды p- и d-элементов в высоких с.о.

молекулярные структуры, часто повышенная кратность связи, растворимы в воде с образованием кислот

# Аллотропия серы, селена и теллура

## Сера

циклические структуры от  $S_6$  до  $S_{12}$ , а также  $S_{18}$ ,  $S_{20}$   
цепи  ${}^1S_\infty$   
 $d(S-S) = 205-207$  пм

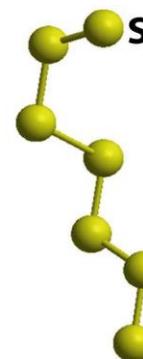


2  $S_8$

Structure 15-2  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weiler, and F. A. Armstrong

## Селен

6 полиморфных модификаций:  
3 красные – разные упаковки  $S_8$   
аморфная – разупорядоченная форма  $S_8$   
черная (циклы большого размера)  
серая (стабильная) – цепи  ${}^1Se_\infty$



3  $S_n$

## Теллур

только кристаллический ( ${}^1Te_\infty$ )

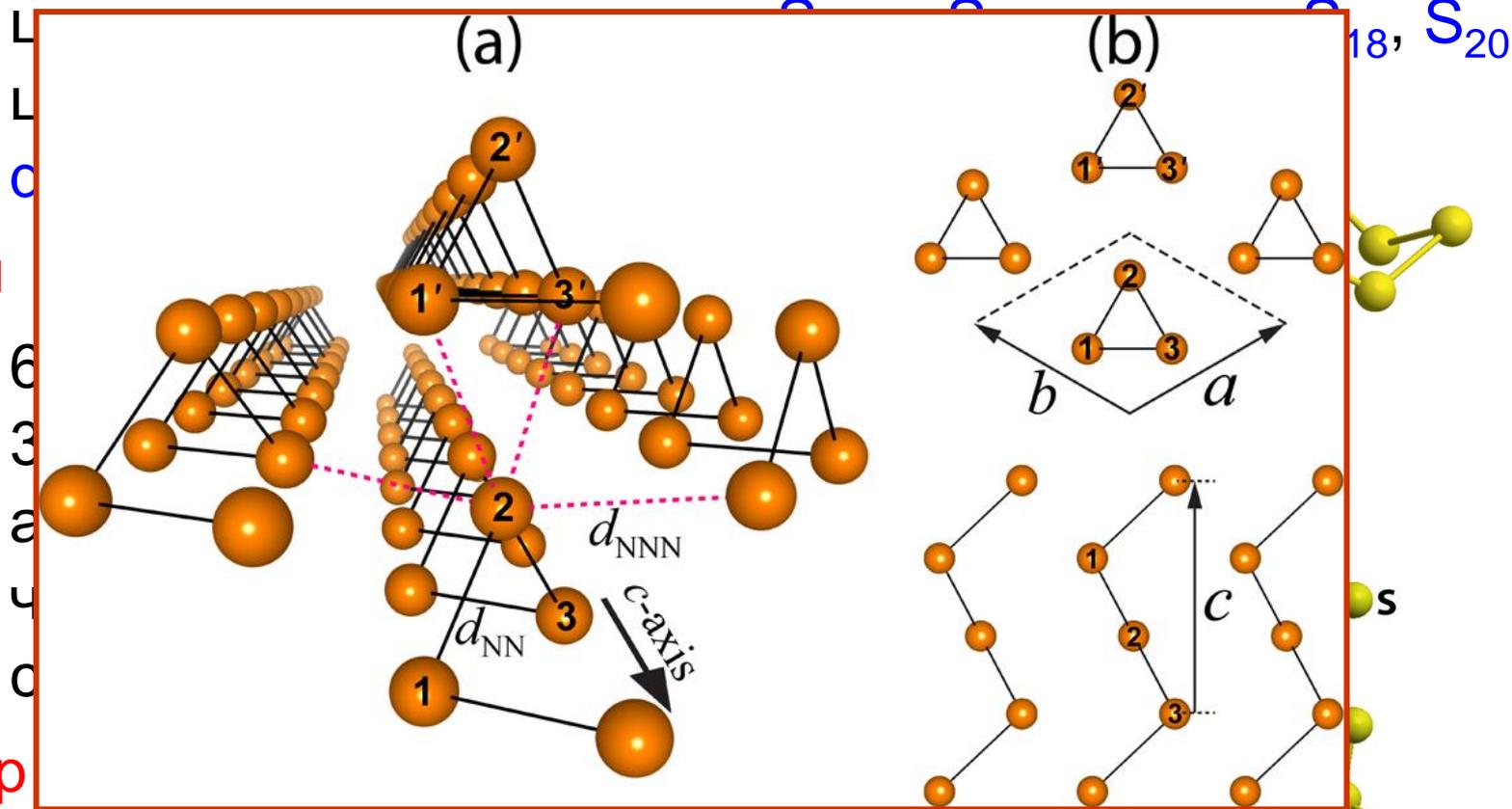
катенация вместо  $\pi$  связи !

# Аллотропия серы, селена и теллура

Серa

Селен

Теллур



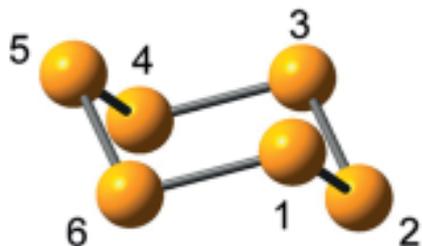
только кристаллический (<sup>1</sup>Te<sub>∞</sub>)

катенация вместо π связи !

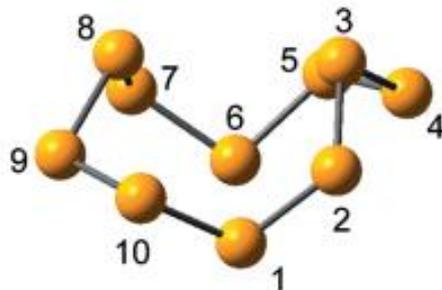
3 S<sub>n</sub>

# Аллотропия серы, селена и теллура

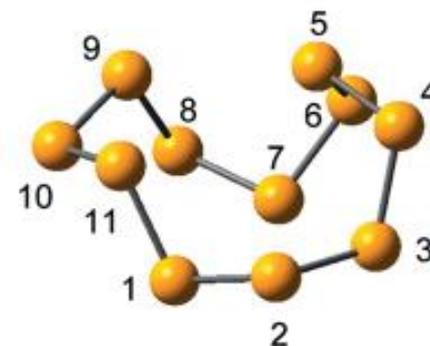
Se<sub>6</sub>



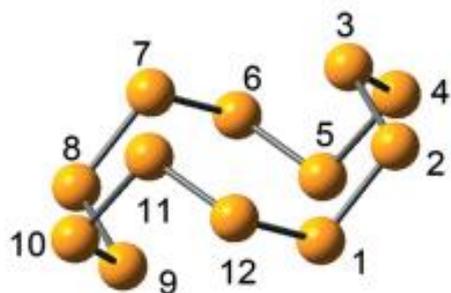
Se<sub>10</sub>



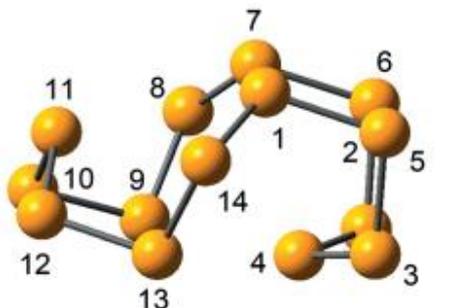
Se<sub>11</sub>



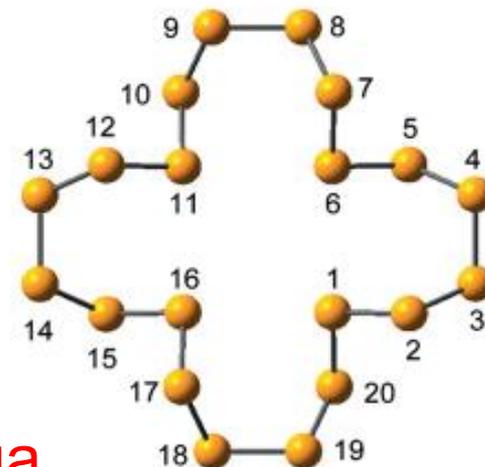
Se<sub>12</sub>



Se<sub>14</sub>  
(II)

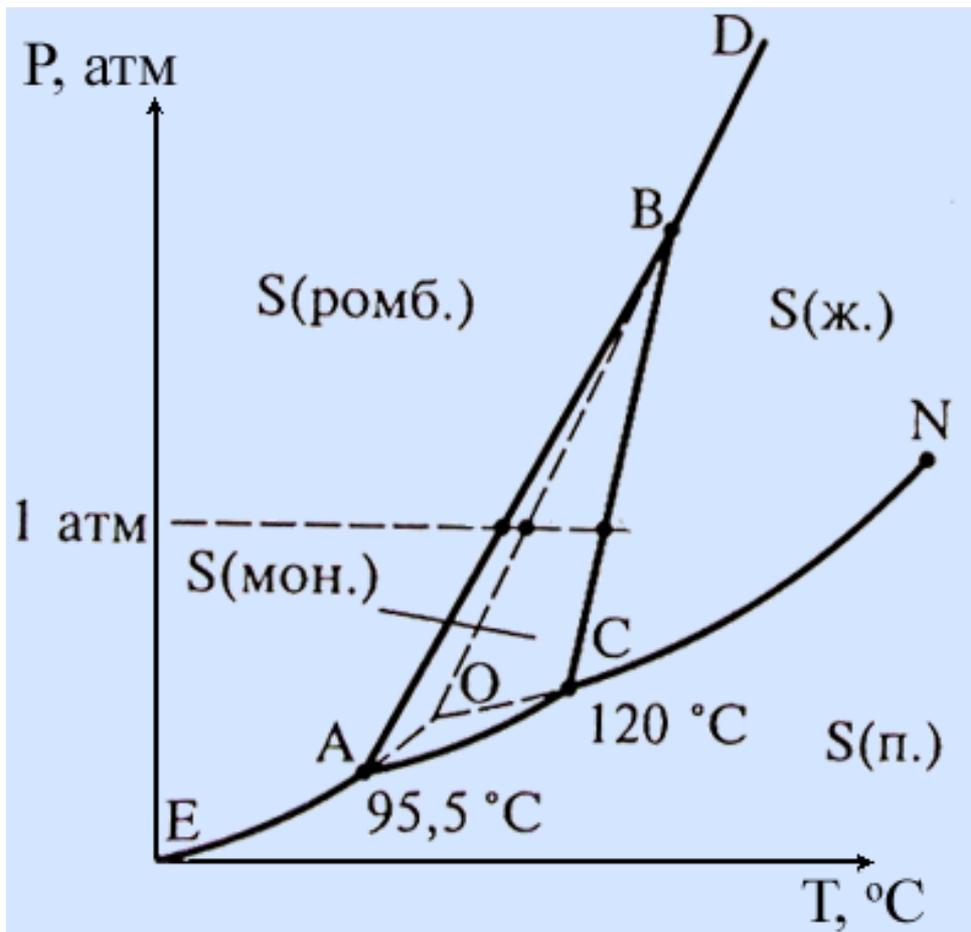


Se<sub>20</sub>



Циклические формы селена

# Диаграмма состояния серы

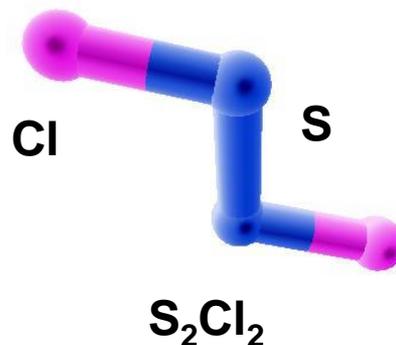
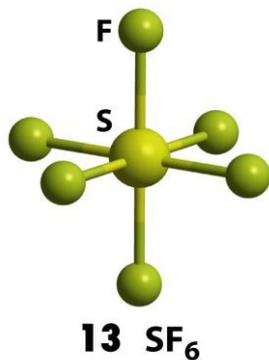


# Свойства серы, селена и теллура

	S	Se	Te
Отношение к O <sub>2</sub>	горит → SO <sub>2</sub>	горит → SeO <sub>2</sub>	горит → TeO <sub>2</sub>
Отношение к H <sub>2</sub> O	не растворяются и не реагируют при н.у.		
Растворимость в	в C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> CS <sub>2</sub>	не растворяются	
Взаимодействие с неметаллами	кроме Ng I <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , Se	кроме Ng I <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , S, C	только O <sub>2</sub> и галогены
Взаимодействие с металлами	реагируют с большинством металлов		
E <sup>0</sup> (Э <sup>0</sup> /Э <sup>2-</sup> ), В	-0.48	-0.92	-1.14

# Свойства серы, селена и теллура

## 1. Реакции с галогенами

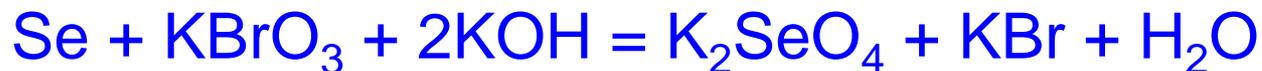


# Свойства серы, селена и теллура

## 2. Горение

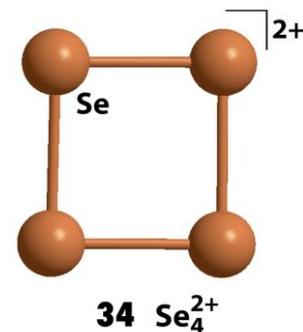
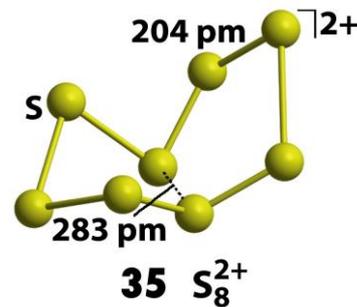
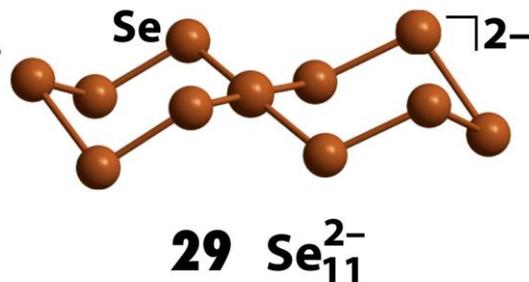
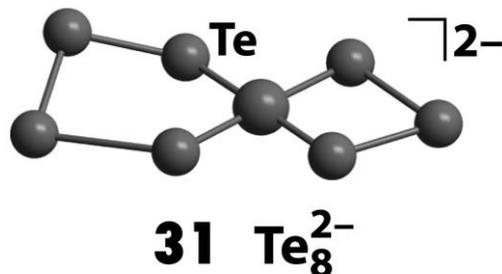


## 3. Окисление



# Свойства серы, селена и теллура

## 4. Образование поликатионов и полианионов



# Свойства серы, селена и теллура

## 5. Диспропорционирование



## 6. Восстановление



## 7. S, Se, Te образуют халькогениды

Халькогениды ЩМ и ЩЗМ – ионные соединения,

Остальные – ковалентные или металлические

# Свойства полония

1 2 13 14 15 16 17 18

H						(H)	He	
Li	Be		B	C	N	O	<b>F</b>	Ne
Na	Mg		Al	Si	P	S	<b>Cl</b>	Ar
K	Ca	<i>d</i> -block	Ga	Ge	As	Se	<b>Br</b>	Kr
Rb	Sr		In	Sn	Sb	Te	<b>I</b>	Xe
Cs	Ba		Tl	Pb	Bi	<b>Po</b>	<b>At</b>	Rn
Fr	Ra							



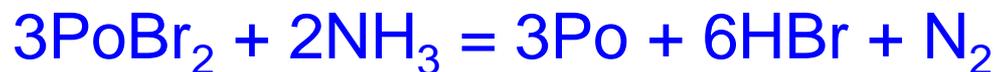
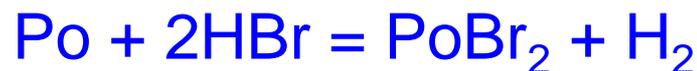
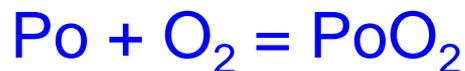
Металл

$T_{\text{пл}} = 527 \text{ K}$ ,  $T_{\text{кип}} = 1235 \text{ K}$

Не имеет стабильных изотопов, изучен хуже халькогенов

Наиболее устойчивый природный изотоп <sup>210</sup>Po:  $t_{1/2} = 138$  дней,  
 Наиболее устойчивый искусственный изотоп <sup>209</sup>Po:  $t_{1/2} = 126$  лет

Основные с.о. **+2 и +4**

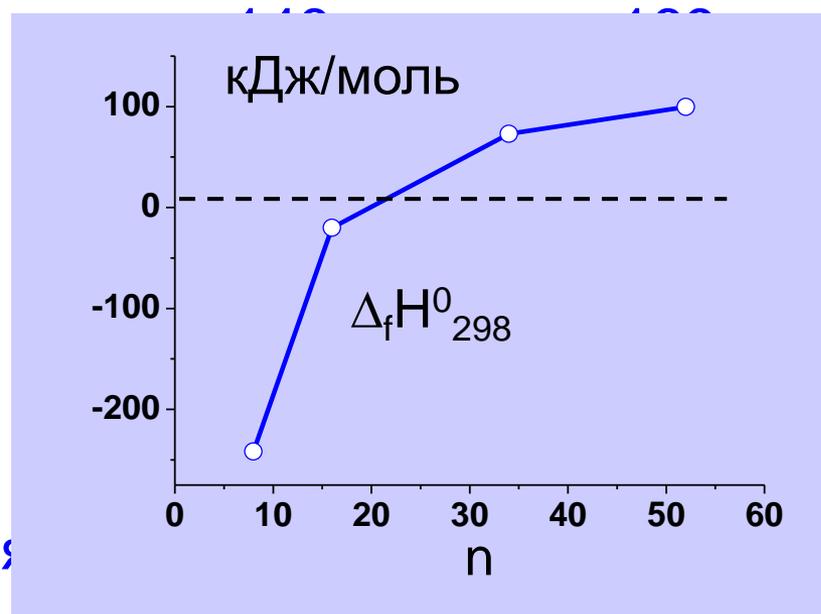
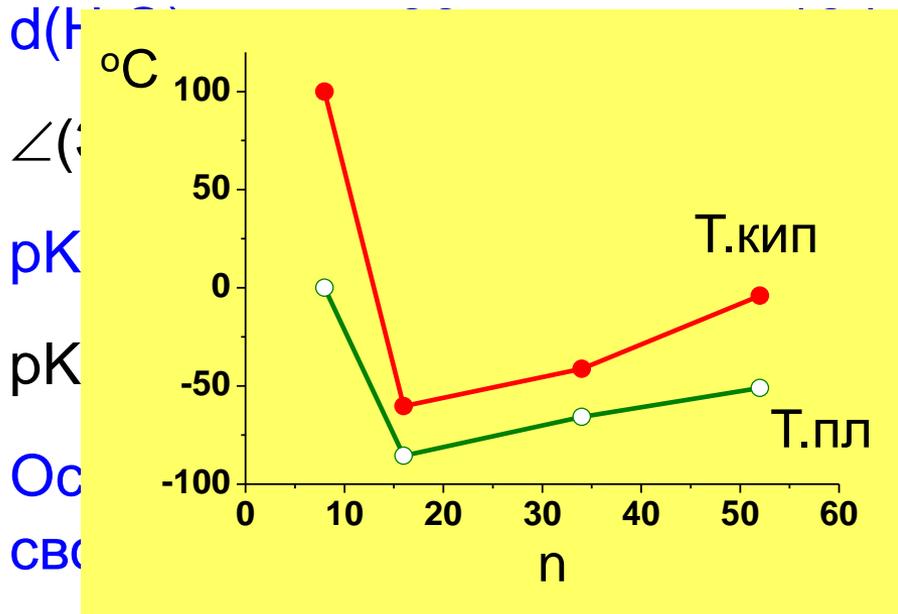


# Гидриды

	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> Se	H <sub>2</sub> Te
Т.пл., °С	0	-85.5	-65.7	-51.0
Т.кип., °С	100	-60.3	-41.3	-4.0
$\Delta_f H^0_{298}$ , кДж/моль	-241.8	-20.2	73.0	99.6
d(Н-Э), пм	96	134	146	169
∠(Н-Э-Н), °	104.5	92	91	90
pKa <sub>1</sub>	14	7.05	4.0	3.0
pKa <sub>2</sub>	—	14.2	11.0	10.7
Особые свойства	p-ритель	легко окисляется	горит на воздухе	разл. при 0°С

# Гидриды

	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> Se	H <sub>2</sub> Te
Т.пл., °С	0	-85.5	-65.7	-51.0
Т.кип., °С	100	-60.3	-41.3	-4.0
$\Delta_f H^0_{298}$ , кДж/моль	-241.8	-20.2	73.0	99.6



# Гидриды



Т.пл., °C

0

-85.5

-65.7

-51.0

Т.кип., °C

100

-60

-41.3

-4.0

$\Delta_f H^0_{298}$ ,  
кДж/моль

-285.8

-20.1

-84.1

99.6

$d(\text{H}-\text{Э})$ , пм

97

134

146

169

$\angle(\text{H}-\text{Э}-\text{H})$ , °

104.5

92.1

91.9

90

$pK_{a1}$

14

7

3

3.0

$pK_{a2}$

11

14

11

10.7

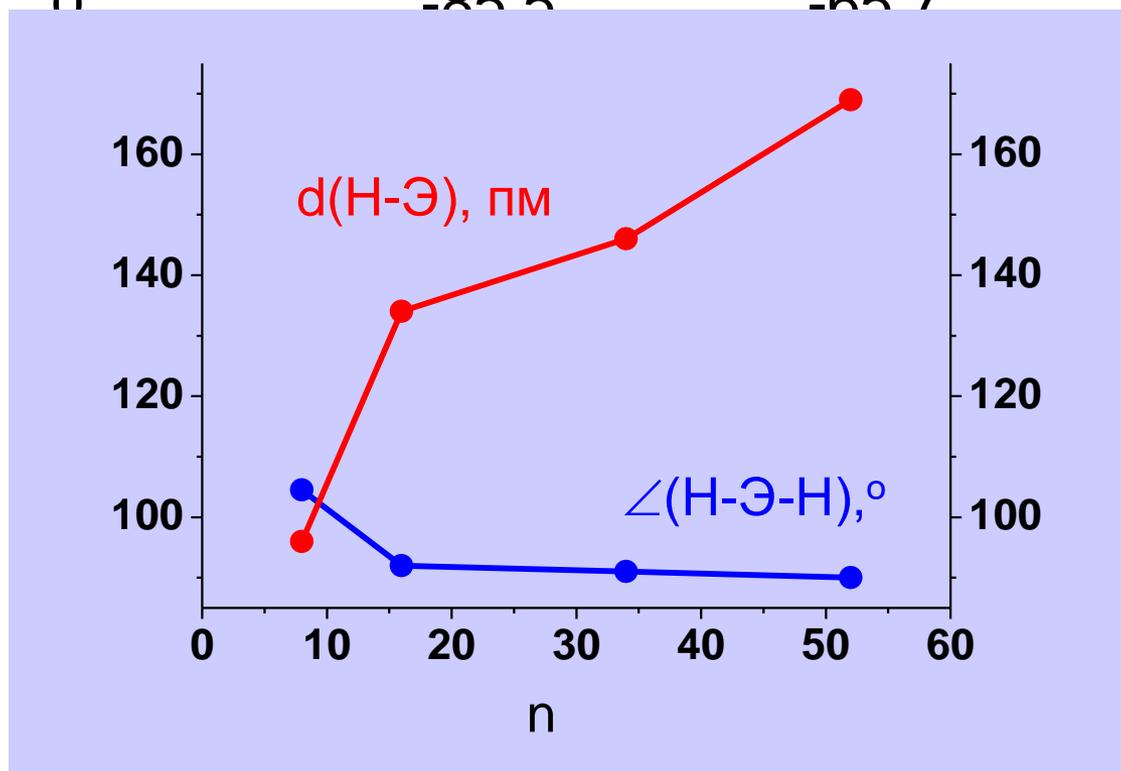
Особые  
свойства

р-ритель

легко  
окисляется

горит на  
воздухе

разл.  
при 0°C

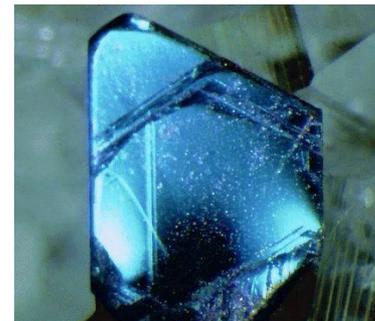


# Гидриды

	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> Se	H <sub>2</sub> Te
Т.пл., °С	0	-85.5	-65.7	-51.0
Т.кип., °С	100	-60.3	-41.3	-4.0
$\Delta_f H^0_{298}$ , 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
pKa <sub>1</sub>	14	7.05	4.0	3.0
pKa <sub>2</sub>	—	14.2	11.0	10.7
Особые свойства	p-ритель	легко окисляется	горит на воздухе	разл. при 0°С

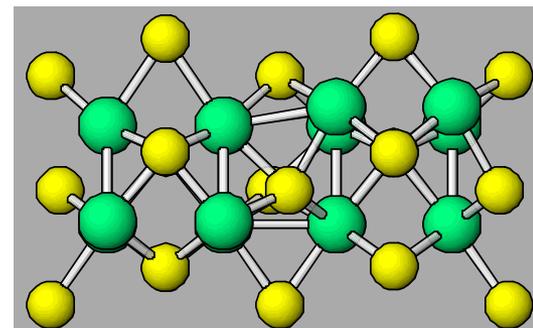
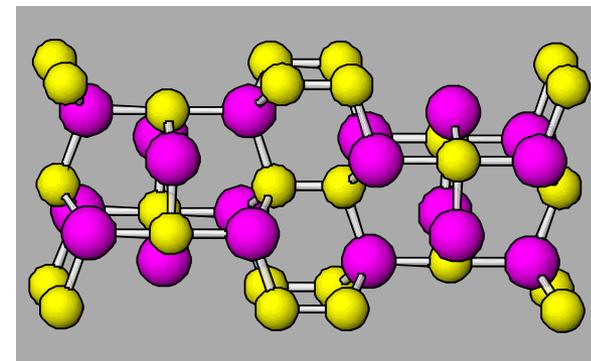
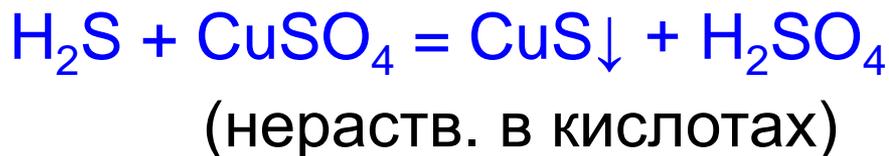
# Гидриды

## 1. Получение



CuS

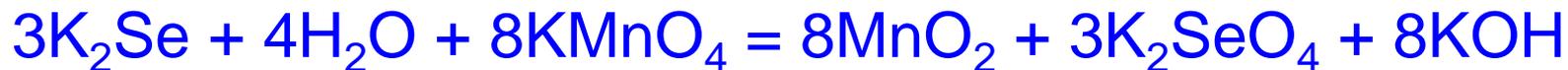
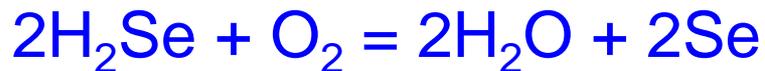
## 2. Образование солей



FeS

# Гидриды

## 3. Окисление



## 4. Другие гидриды



...



# Пероксид водорода

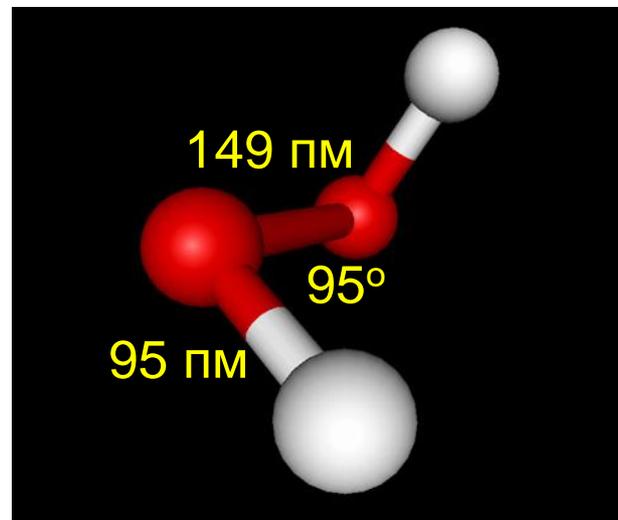
$\text{H}_2\text{O}_2$  бледно-голубая жидкость

$$T_{\text{пл.}} = -0.4 \text{ }^\circ\text{C}$$

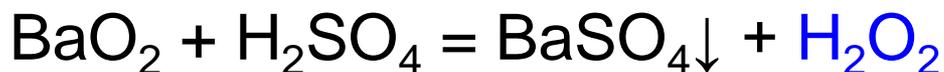
$$T_{\text{кип}} = 152 \text{ }^\circ\text{C} \text{ (с разложением)}$$

$$\Delta_f G^0_{298} = -120.5 \text{ кДж/моль}$$

$$\mu = 1.57 \text{ D}$$



Получение:



Разложение:



$$\Delta_r H^0_{298} = -98 \text{ кДж/моль}$$

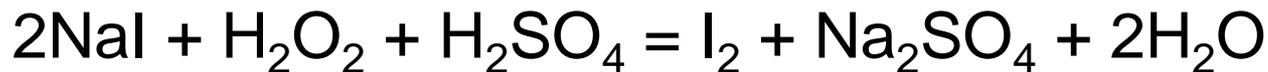
Кислота:



$$pK_a = 11.65$$

## Red/OX свойства H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

1. Сильный окислитель в кислой среде



$$E^0 (\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +1.78 \text{ В}$$

2. Восстановитель в кислой среде



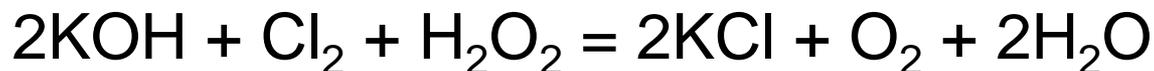
$$E^0 (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = +0.68 \text{ В}$$

3. Окислитель в щелочной среде



$$E^0 (\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-) = +1.14 \text{ В}$$

4. Восстановитель в щелочной среде



$$E^0 (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = +0.15 \text{ В}$$

5. Гетерогенный окислитель



# Галогениды серы, селена и теллура

	S	Se	Te
F	$S_2F_2$	$Se_2F_2$	
	$SF_2$	$SeF_2$	
	$SF_4$	$SeF_4$	$TeF_4$
	$S_2F_{10}$		
	$SF_6$	$SeF_6$	$TeF_6$
	$S_xCl_2 (x \geq 3)$		$Te_3Cl_2$
Cl	$S_2Cl_2$	$Se_2Cl_2$	
	$SCl_2$	$SeCl_2$	
	$SCl_4$	$SeCl_4$	$TeCl_4$
	$S_2Br_2$	$Se_2Br_2$	$TeBr$
Br		$SeBr_2$	$TeBr_2$
		$SeBr_4$	$TeBr_4$
			$Te_2I$
I			$TeI$
		$SeI_4$	$TeI_4$

# Галогениды серы, селена и теллура

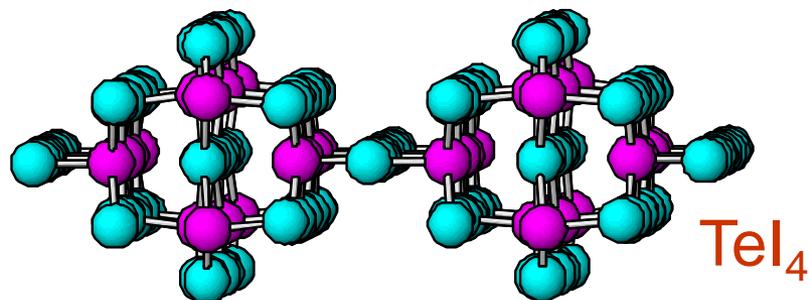
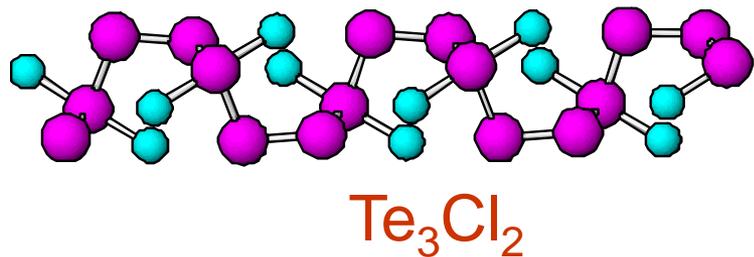
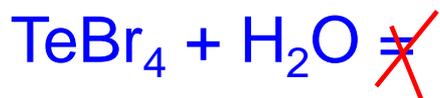
1. Галогениды S, Se – жидкости и газы, кроме тв.  $\text{SeCl}_4$

Гигроскопичны, кроме  $\text{SF}_6$



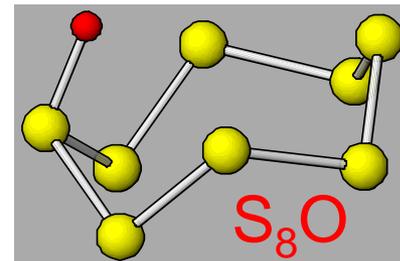
2. Галогениды теллура – твердые вещества, кроме  $\text{TeF}_6$

Бромиды и иодиды не реагируют с водой при н.у.



# Оксиды серы, селена и теллура

S, Se, Te образуют оксиды  $\text{ЭO}_2$  и  $\text{ЭO}_3$   
Также известны  $\text{S}_8\text{O}$ ,  $\text{S}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Se}_2\text{O}_5$



т.пл. =  $-75.5\text{ }^\circ\text{C}$

т.кип. =  $-10.0\text{ }^\circ\text{C}$

растворим в воде



т.пл. =  $16.9\text{ }^\circ\text{C}$

т.кип. =  $44.8\text{ }^\circ\text{C}$

реагирует с водой



т.субл. =  $315\text{ }^\circ\text{C}$

хорошо растворим



т.пл. =  $118.5\text{ }^\circ\text{C}$

реагирует с водой



т.субл. =  $450\text{ }^\circ\text{C}$

плохо растворим

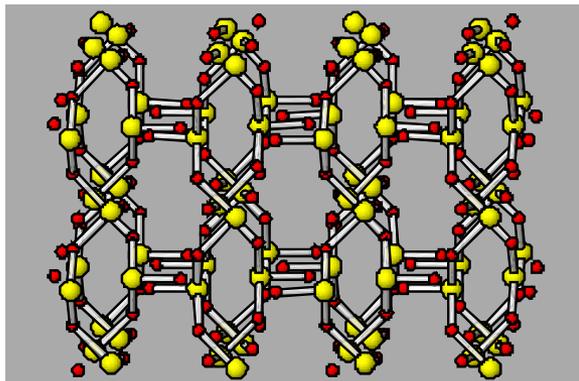


разлагается в  
твердой фазе

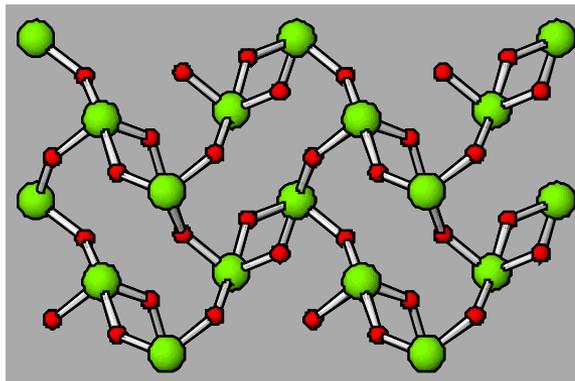
не растворим

# Диоксиды серы, селена и теллура

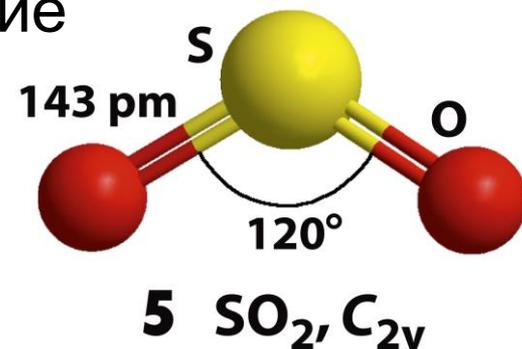
$\text{SO}_2$ ,  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{TeO}_2$  имеют различное строение



$\text{SeO}_2$ , к.ч.=3

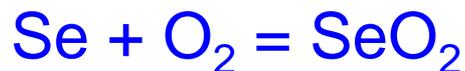


$\text{TeO}_2$ , к.ч.=4



$\text{SO}_2$   
 $sp^2$ -гибридизация

Получение:



Растворимость в щелочах



# Свойства SO<sub>2</sub>

1. Получение в промышленности:



2. Растворимость: 40 л SO<sub>2</sub> в 1 л H<sub>2</sub>O

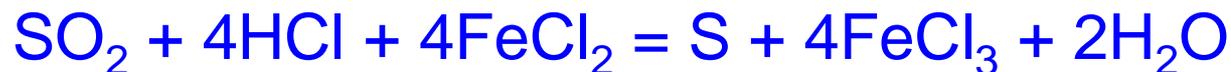
3. Восстановитель в щелочной среде:



4. Восстановитель в кислой среде:

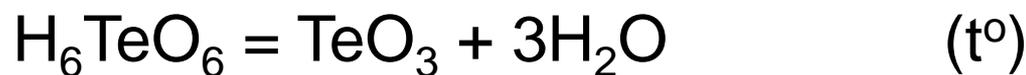
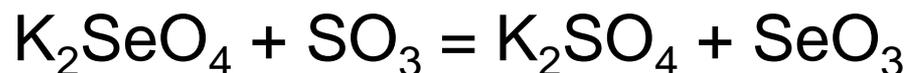


5. Слабый окислитель в кислой среде:



# Триоксиды серы, селена и теллура

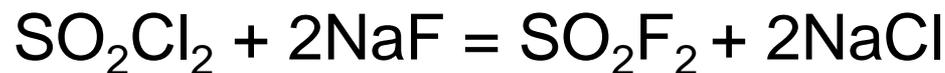
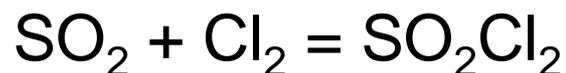
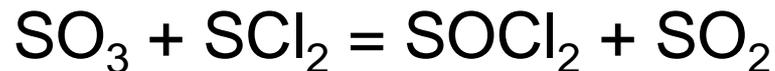
## Получение



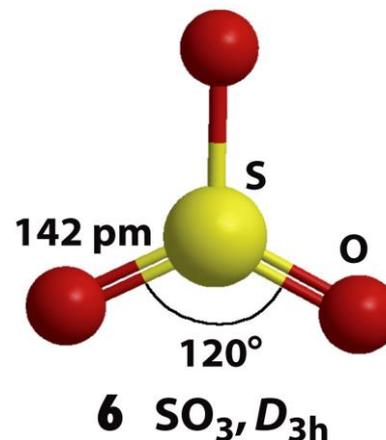
$\text{SeO}_3$ ,  $\text{TeO}_3$  неустойчивы при нагревании



## Оксогалогениды:

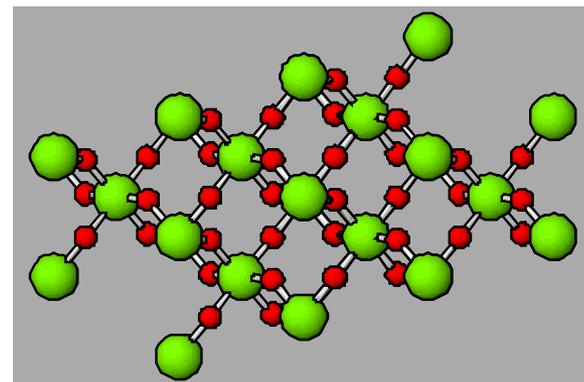


кат. С



Structure 15-6  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by D.F. Shriver, P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P.ourke, M.T. Weller, and F.A. Armstrong

$\text{SO}_3$   
 $sp^2$ -гибридизация



$\text{TeO}_3$ , к.ч.=6

# Кислородные кислоты S, Se, Te



сернистая

$$pK_{a1} = 1.82$$

$$pK_{a2} = 6.92$$

устойчива

только в р-ре



селенистая

$$pK_{a1} = 2.45$$

$$pK_{a2} = 7.3$$

гигроскопичные

белые крист.



теллуристая

$$pK_{a1} = 2.51$$

$$pK_{a2} = 7.7$$

белые кристаллы

плохо растворимы



серная

$$pK_{a1} = -3.1$$

$$pK_{a2} = 1.92$$

вязкая жидкость

растворяет  $\text{SO}_3$



селеновая

$$pK_{a1} = -2$$

$$pK_{a2} = 2.01$$

жидкость

т.пл. =  $-57^\circ\text{C}$



ортотеллуровая

$$pK_{a1} = 7.68$$

$$pK_{a2} = 11.3$$

белые кристаллы

растворяется

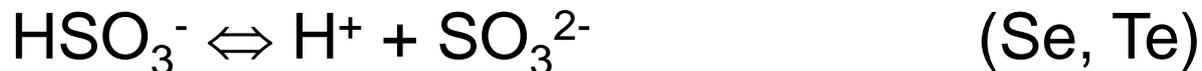
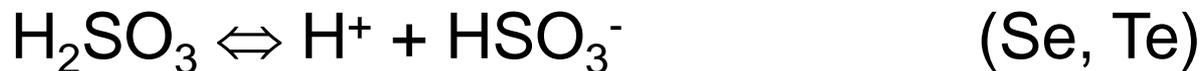
только при  $t^\circ$

# Кислородные кислоты S, Se, Te (IV)

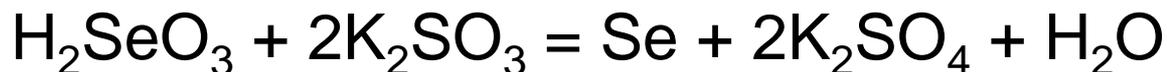
## 1. Получение



## 2. Диссоциация



## 3. Red/Ox свойства



# Получение $\text{H}_2\text{SO}_4$

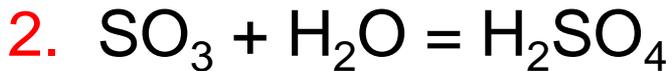
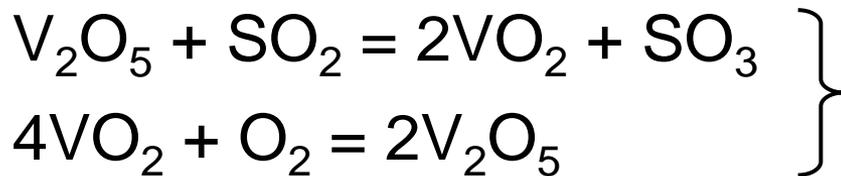
## 1. Контактный процесс



При низких  $T$  мала скорость реакции

При высоких  $T$  равновесие сдвигается влево

Катализатор  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{SO}_4$



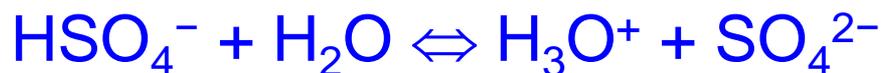
растворение  $\text{SO}_3$

получение олеума

разбавление олеума

# Свойства H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

## 1. Сильная кислота



## 2. Окислитель при $c > 70\%$

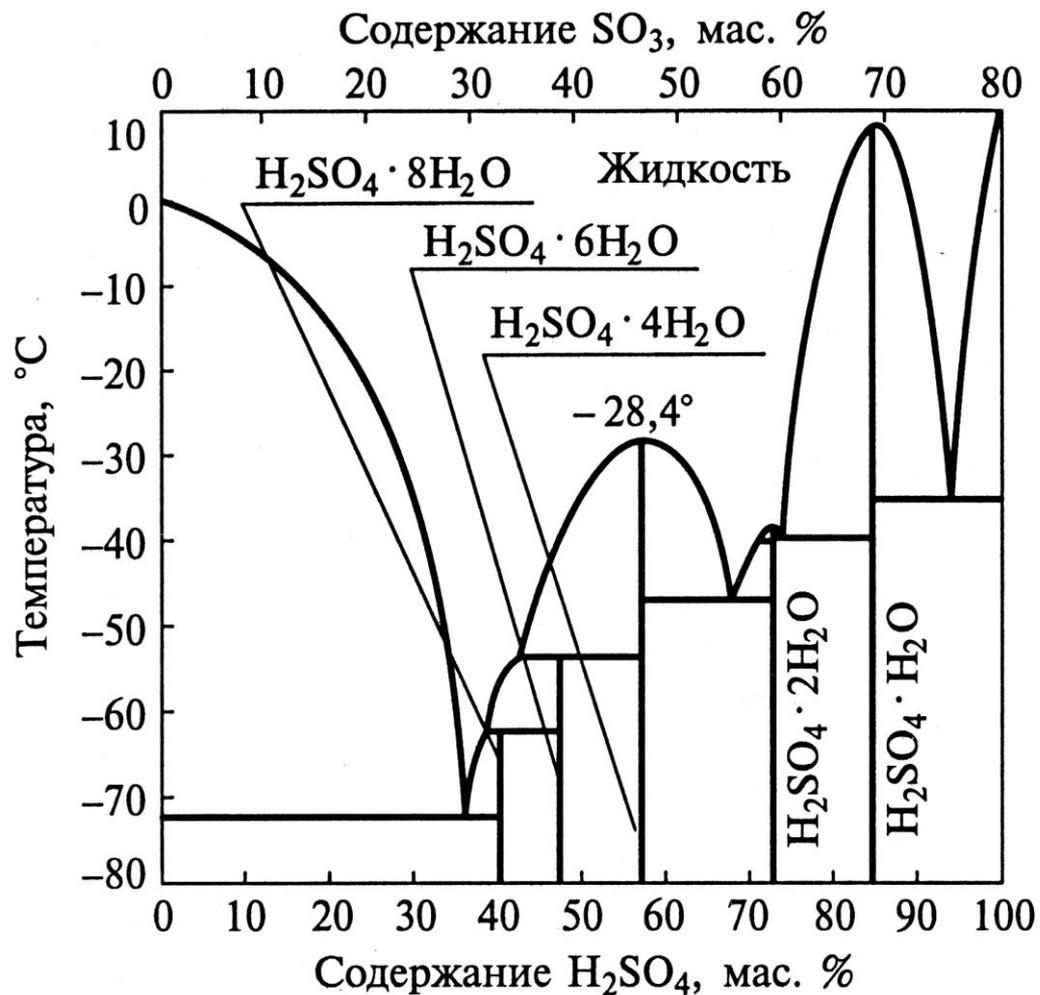


$$E(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_2) = 0.16 \text{ В}$$

## 3. Сульфаты (обычно растворимы в воде)

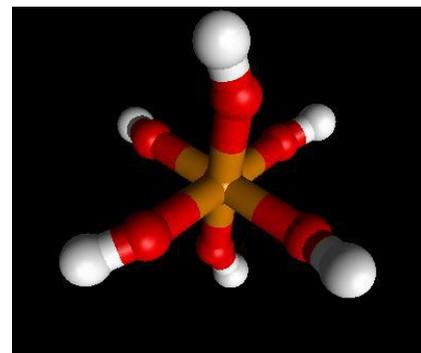
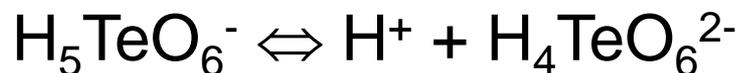
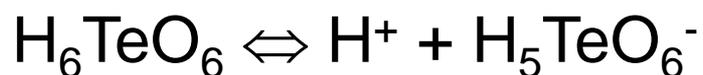


# Фазовая диаграмма $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

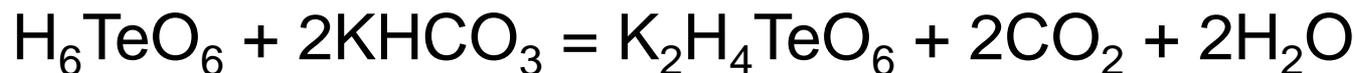
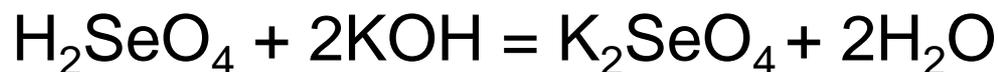


# Кислородные кислоты Se, Te (VI)

## 1. Диссоциация



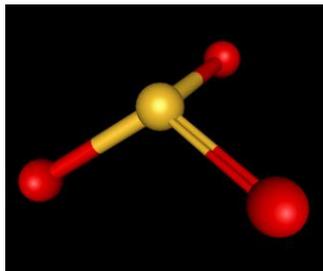
## 2. Свойства



## 3. Получение

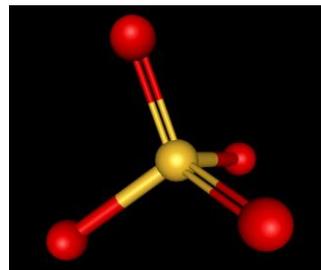
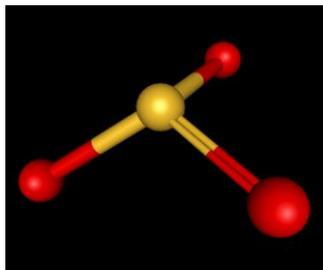


# Сравнение силы кислот



Ослабление  $\pi$ -связи Э–О

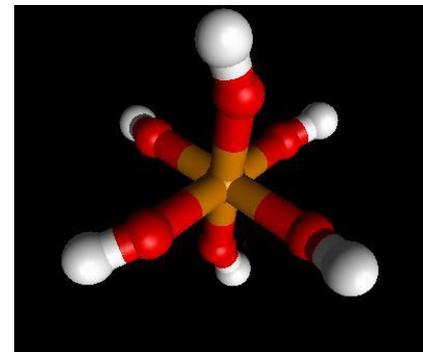
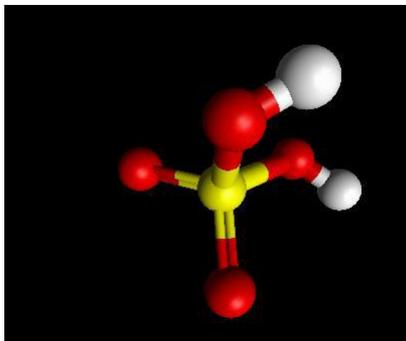
Уменьшение силы кислот



Увеличение числа связей Э=О

Увеличение силы кислот

# Сравнение силы кислот

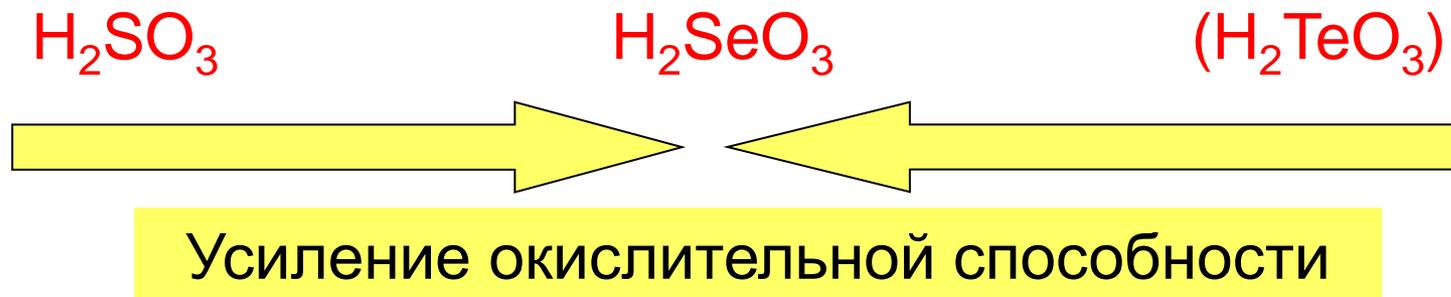


Ослабление  $\pi$ -связи Э=О

Уменьшение числа связей Э=О

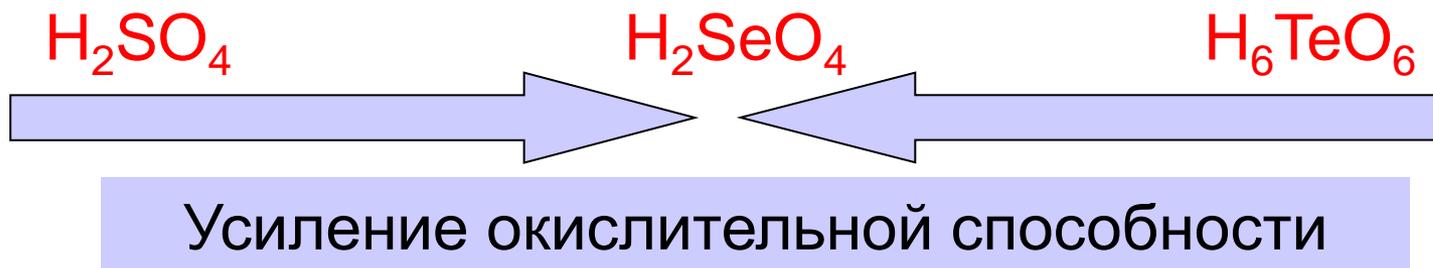
Уменьшение силы кислот

## Окислительные свойства кислот



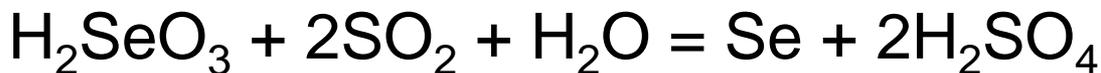
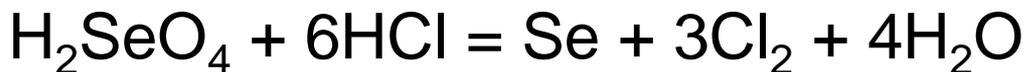
$\text{H}_2\text{SO}_3$  не может быть самым сильным окислителем, поскольку существует только в разбавленном растворе

---



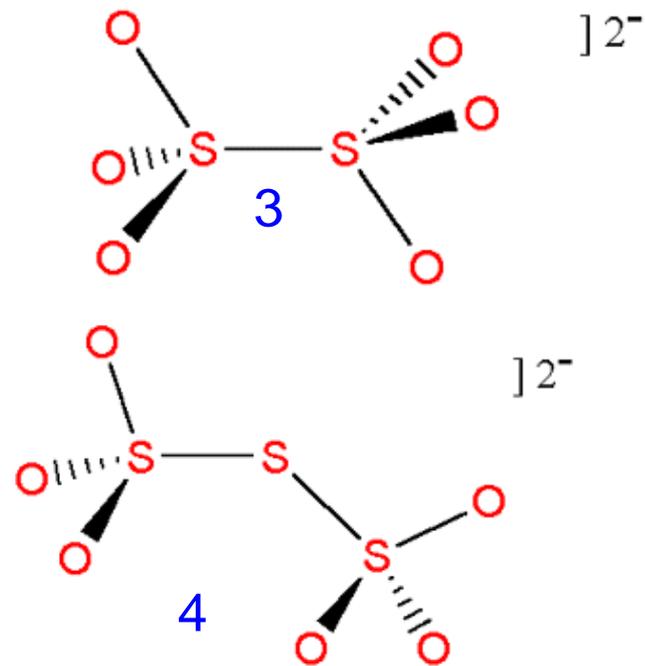
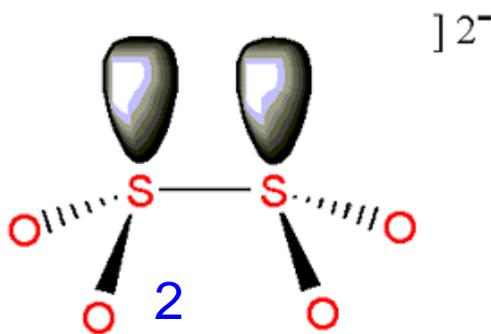
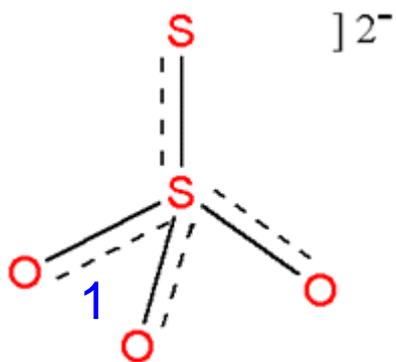
Экранирование !

---

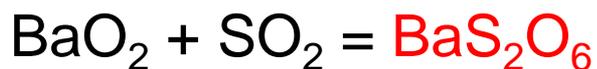


# Кислородные кислоты со связью S-S

- |                                    |               |             |                                     |
|------------------------------------|---------------|-------------|-------------------------------------|
| 1. $H_2S_2O_3$                     | тиосерная     | тиосульфат  | $pK_{a1} = 0.6$ ; $pK_{a2} = 1.74$  |
| 2. $H_2S_2O_4$                     | дитионистая   | дитионит    | $pK_{a1} = 0.35$ ; $pK_{a2} = 2.45$ |
| 3. $H_2S_2O_6$                     | дитионовая    | дитионат    | $pK_{a1} = 0.12$                    |
| 4. $H_2S_3O_6$                     | трितिоновая   | тритионат   |                                     |
| 5. $H_2S_4O_6$                     | тетратионовая | тетратионат |                                     |
| 6. $H_2S_xO_6$<br>( $x = 5...20$ ) | политионовые  | политионаты |                                     |

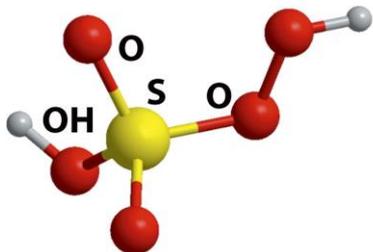


# Получение и свойства тиоокислот



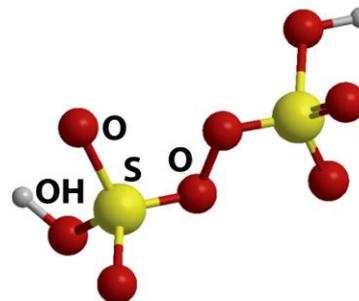
# Пероксокислоты серы

1.  $\text{H}_2\text{SO}_5$  кислота Каро (пероксомonosерная) **ОКИСЛИТЕЛЬ**
2.  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  пероксодисерная **СИЛЬНЫЙ ОКИСЛИТЕЛЬ**



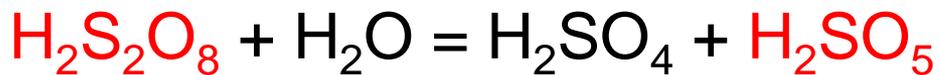
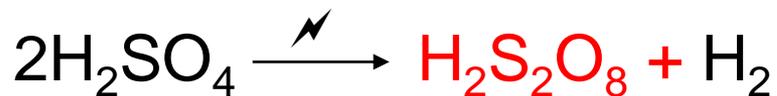
**19** Peroxomonosulfuric acid,  $\text{H}_2\text{SO}_5$

Structure 15-19  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by G.F. Shriver, F.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weiler, and F.A. Armstrong



**20** Peroxodisulfuric acid,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$

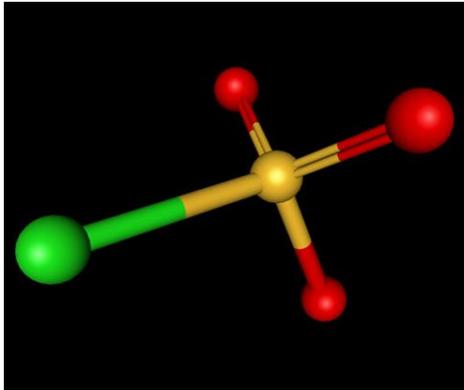
Structure 15-20  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by G.F. Shriver, F.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weiler, and F.A. Armstrong



$$E(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{HSO}_4^-) = +2.1 \text{ V}$$

# Галогенокислоты серы

1.  $\text{HSO}_3\text{F}$  фторсульфоновая **очень сильная к-та**
2.  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  хлорсульфоновая **очень сильная к-та**

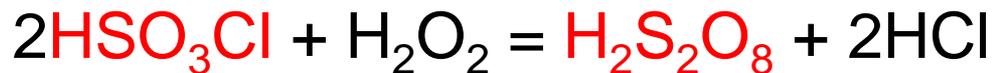


Соли:

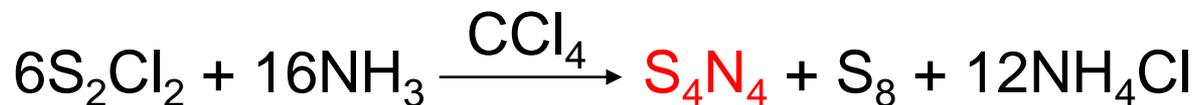
1. Фторсульфонаты
2. Хлорсульфонаты



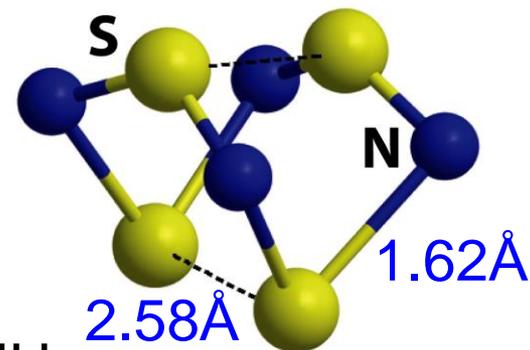
«волшебная кислота» ( $\text{pK}_{\text{a}1} \approx -23$ )



# Соединения серы с азотом

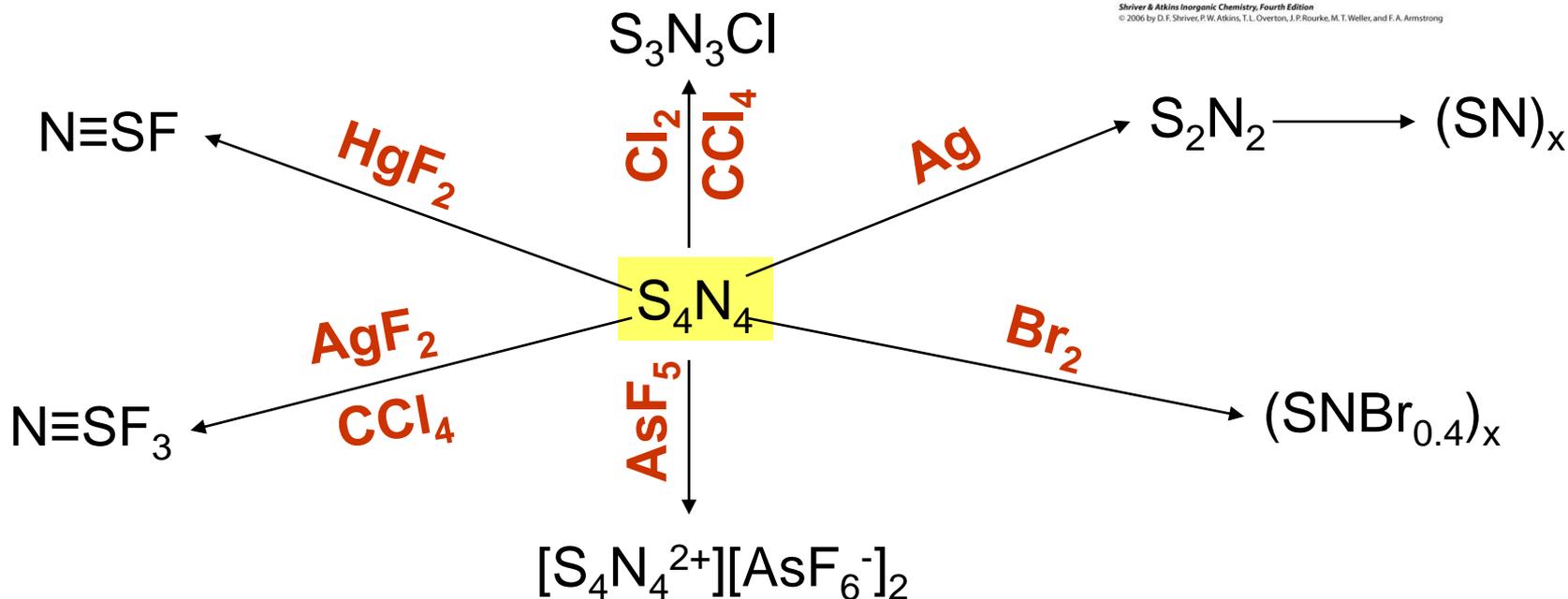


$\text{S}_4\text{N}_4$  нерастворим в воде,  
гидролизуется щелочью



**36**  $\text{S}_4\text{N}_4$

Structure 15-36  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by D.F. Shriver, P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller, and F.A. Armstrong



# Общие закономерности

1. Усиливаются «металлические» свойства элементов, уменьшается кислотность оксидов, увеличивается ионность галогенидов; полоний – радиоактивный металл.
2. Все элементы, кроме теллура, полиморфны. Кислород образует молекулы с кратными связями, для других элементов характерна катенация, максимально проявляемая серой.
3. Кислород – окислитель; для других элементов более типичны восстановительные свойства.
4. Для кислорода наиболее характерна с.о. -2, другие элементы стабильны в положительных с.о.
5. Термическая стабильность  $H_2E$  падает вниз по группе, сила соответствующих кислот увеличивается. Особые свойства  $H_2O$  определяются наличием прочных водородных связей.
6. Сила кислородных кислот уменьшается вниз по группе и увеличивается с увеличением числа связей  $E=O$ .
7. Окислительная способность кислот в с.о. +4 и +6 изменяется по ряду  $Se > Te \approx S$ .