

Халькогены

Лекции 17, 18

Элементы 16 группы

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

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

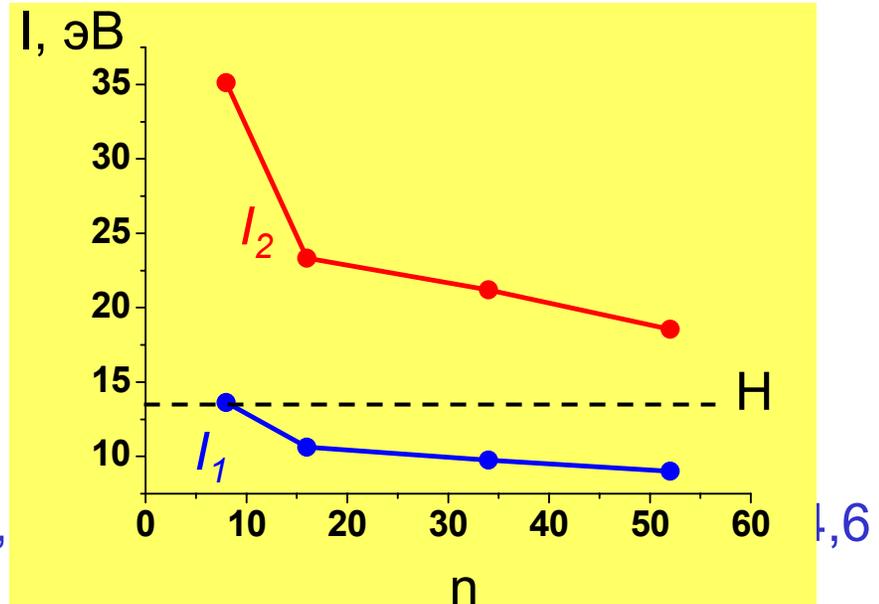
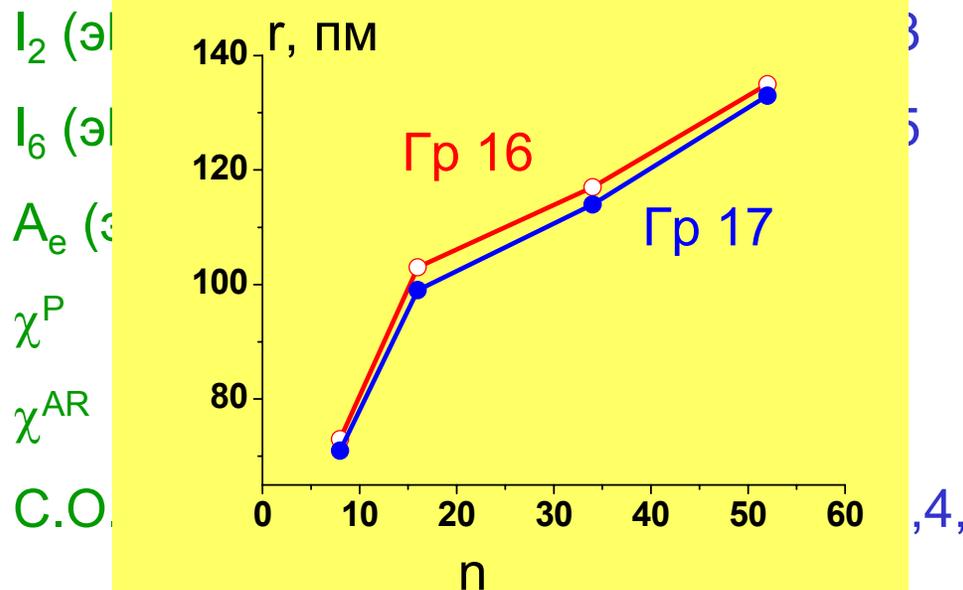
O – кислород, **S** – сера, **Se** – селен, **Te** – теллур, **Po** – полоний

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
χ ^P	3.4	2.6	2.6	2.1
χ ^{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

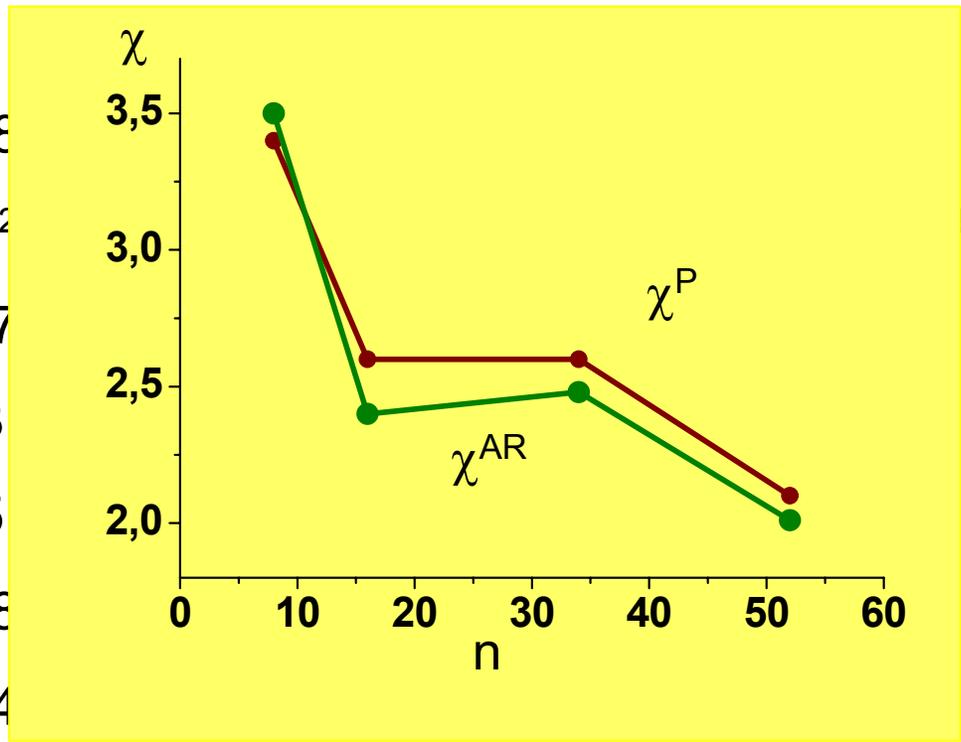


Свойства элементов

	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
χ ^P	3.4	2.6	2.6	2.1
χ ^{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.	$2s^2 2p^4$	$3s^2 3p^4$	$4s^2 3d^10 4p^4$	$4d^{10} 5s^2 5p^4$
Радиус (пм)	73	103	117	135
I_1 (эВ)	13.6	10.36	9.75	9.01
I_2 (эВ)	35.48	23.88	22.82	18.55
I_6 (эВ)	1381	2137	2081	70.7
A_e (эВ)	1.46	2.13	2.01	2.01
χ^P	3.4	2.6	2.6	2.1
χ^{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., °С	-219	120	220	450
Т.кип., °С	-183	446	685	990
Аллотропия	O ₂ , O ₃	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

Получают фракционированием воздуха (пром)



Сера

Самородная. Сульфиды FeS_2 (пирит), ZnS (сфалерит, вюртцит), 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)

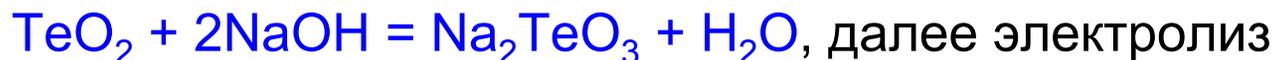
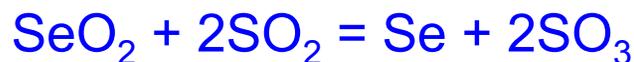
Получают нагреванием самородной S с H_2O при 160°C и 20 атм



Селен, теллур

Сопутствуют сере в минералах. CuFeS_2 (халькопирит)

Получают из отходов медного производства

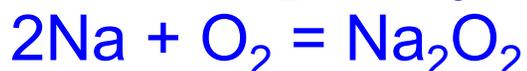
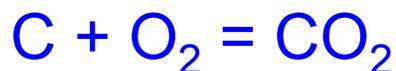
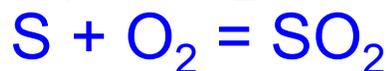
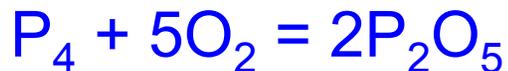


Свойства кислорода

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

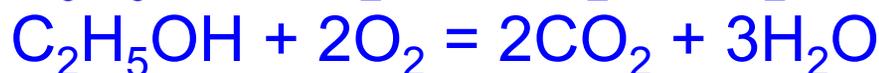
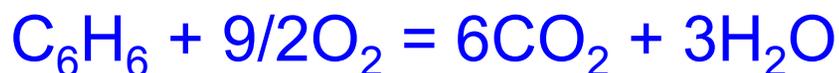
3. Окисляет металлы и неметаллы



} неметаллы

} металлы

4. Окисляет органические и неорганические соединения



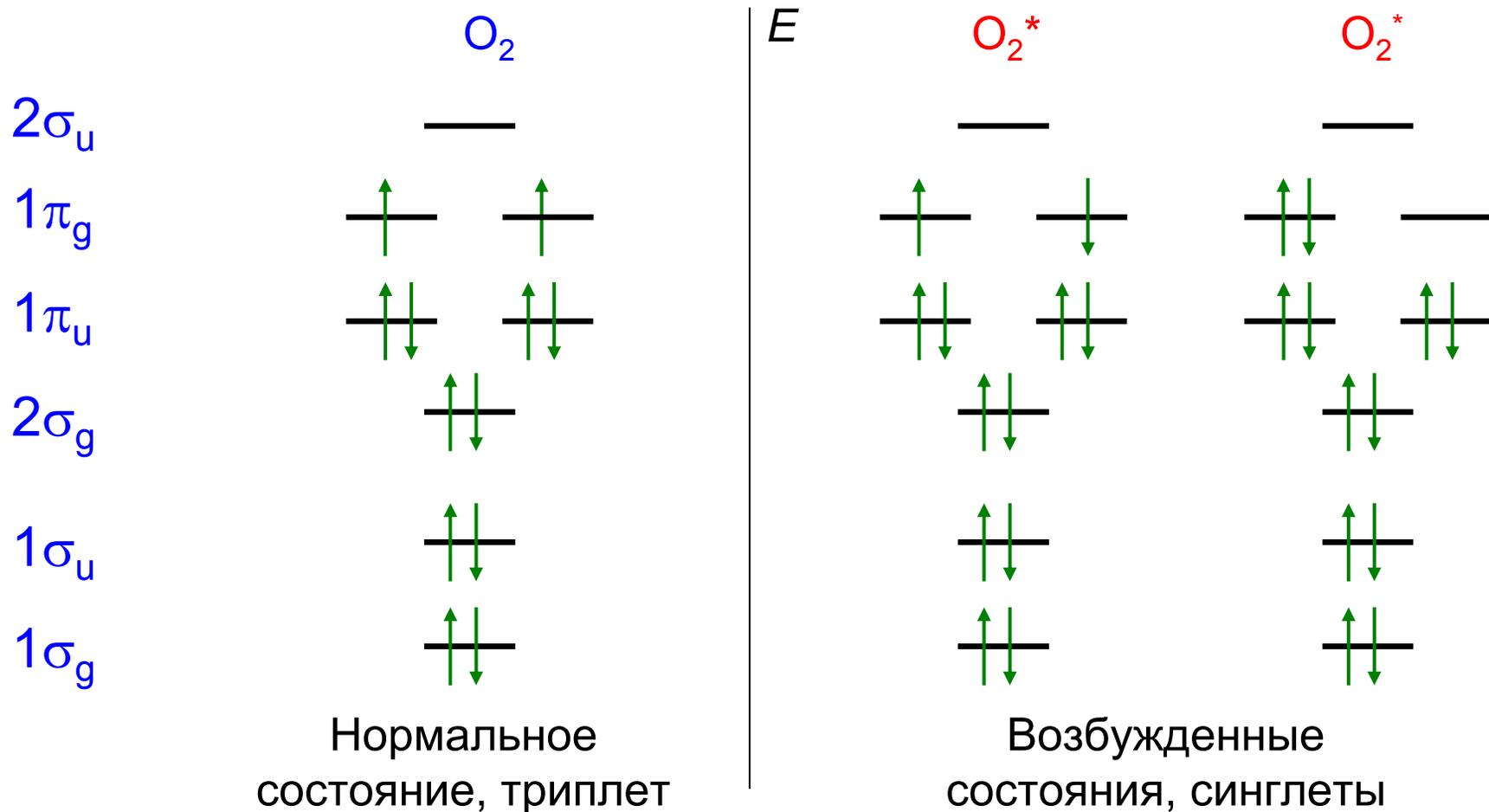
} органические

} неорганические

5. Окисляется сильными окислителями



Молекулярный кислород



$$\Delta E = 92 \text{ кДж/моль}$$



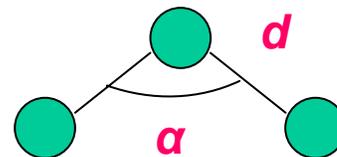
короткоживущее состояние

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. = $-119\text{ }^\circ\text{C}$

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



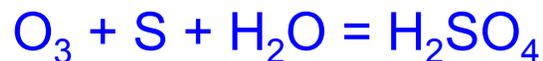
2. Получают при действии тихого электрического разряда на O_2



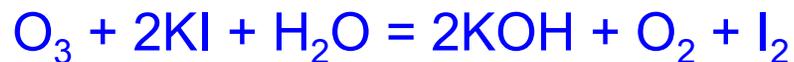
выход $\sim 10\%$

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

3. Сильнейший окислитель



в кислой среде



в щелочной среде



озониды !

Оксиды

Типы бинарных кислородных соединений:

1. Оксиды



все элементы, кроме Ng и F

2. Пероксиды



Супероксиды



только самые активные металлы

3. Озоиды



только K, Rb, Cs

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

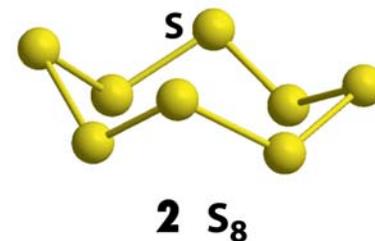
3. Оксиды p- и d-элементов в высоких с.о.

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



Селен

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



Теллур

только серая (${}^1Te_\infty$)

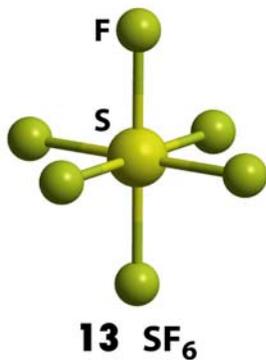
катенация вместо π связи !

Свойства серы, селена и теллура

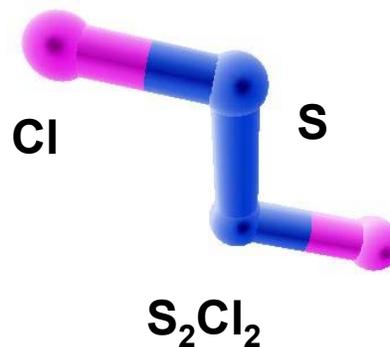
	S	Se	Te
Отношение к O ₂	горит → SO ₂	горит → SeO ₂	горит → TeO ₂
Отношение к H ₂ O	не растворяются и не реагируют при н.у.		
Растворимость в	в C ₆ H ₆ CS ₂	не растворимы	
Взаимодействие с неметаллами	кроме Ng I ₂ , N ₂ , Se	кроме Ng I ₂ , N ₂ , S, C	только O ₂ и галогены
Взаимодействие с металлами	реагируют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

Свойства серы, селена и теллура

1. Реакции с галогенами



Structure 2-13
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, F. R. Atkins, T. L. Overton, I. F. Ruskov, M. T. Wells and F. A. Armstrong



Свойства серы, селена и теллура

2. Образование поликатионов и полианионов



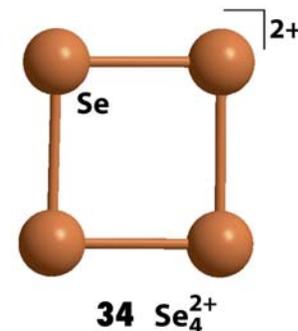
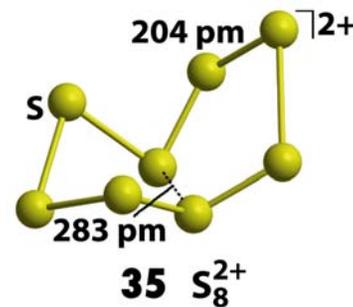
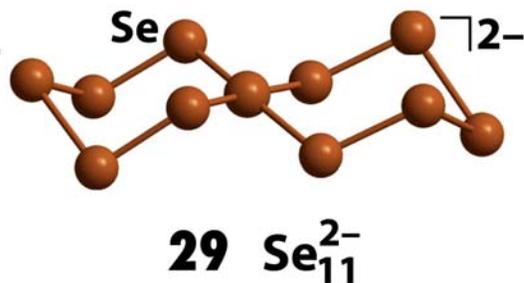
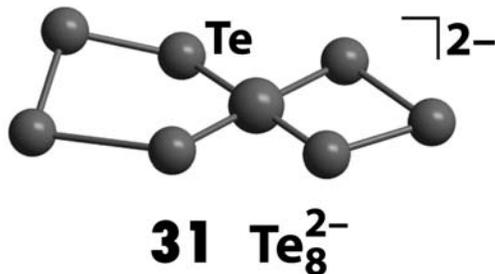
в жидком SO_2



в ДМФ

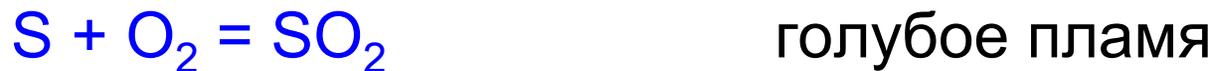


в ДМФ

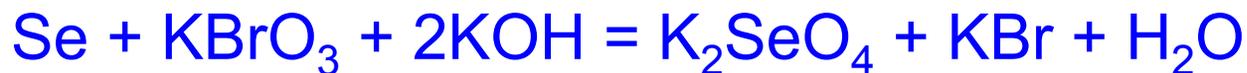
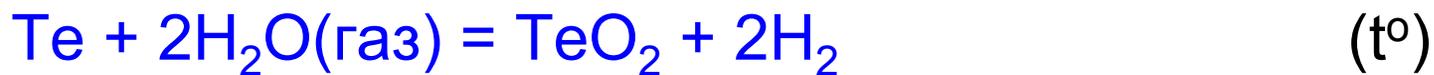


Свойства серы, селена и теллура

3. Горение

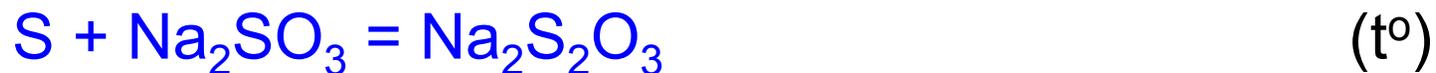


4. Окисление



Свойства серы, селена и теллура

5. Диспропорционирование



6. Восстановление



7. S, Se, Te образуют халькогениды

Халькогениды ЩМ и ЩЗМ – ионные соединения,

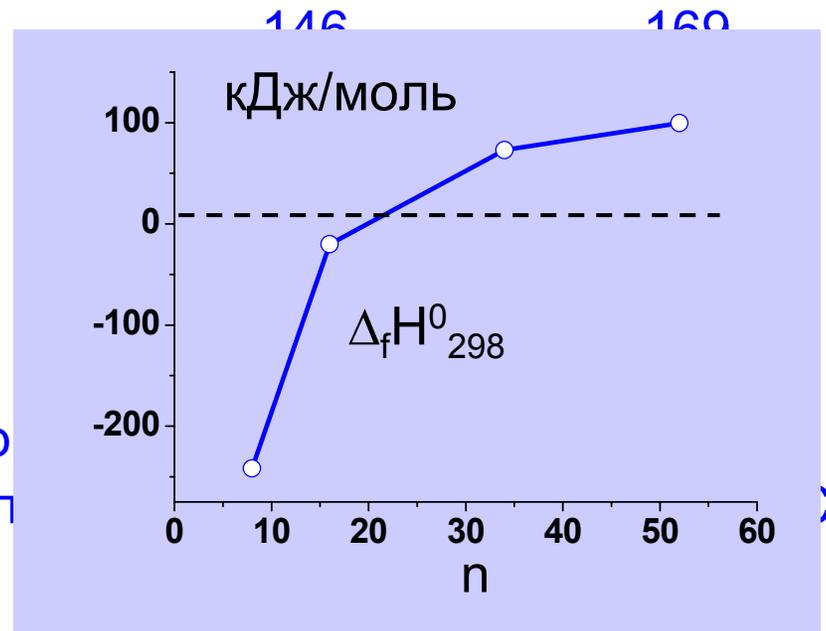
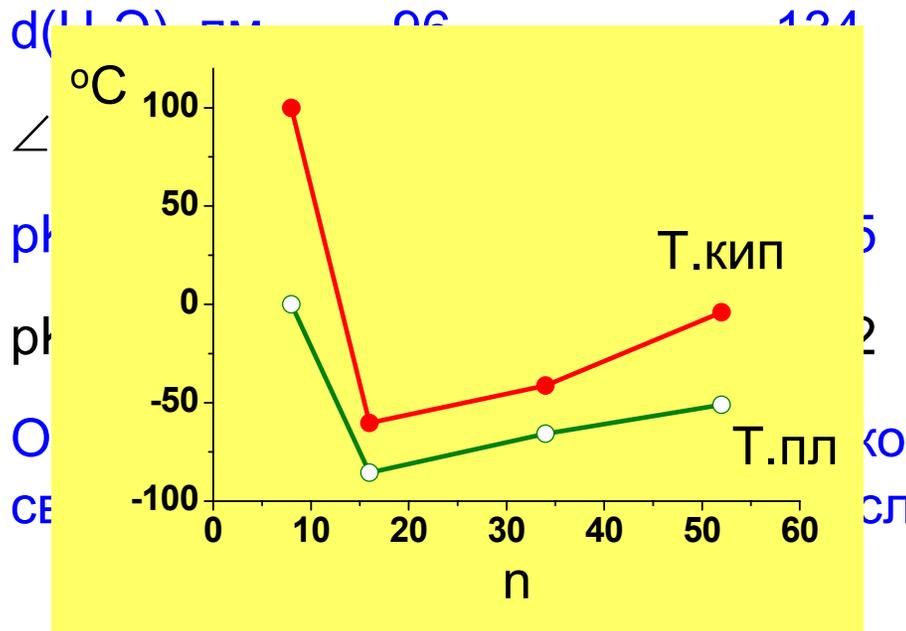
Остальные – ковалентные или металлические

Гидриды

	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ 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
∠(Э-Н-Э), °	104.5	92	91	90
pKa ₁	14	7.05	4.0	3.0
pKa ₂	—	14.2	11.0	10.7
Особые свойства	р-ритель	легко окисляется	горит на воздухе	разл. при 0°С

Гидриды

	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ 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., °С

-51.0

Т.кип., °С

-4.0

$\Delta_f H^0_{298}$,
кДж/моль

99.6

$d(H-E)$, пм

169

$\angle(E-H-E)$, °

90

pK_{a1}

3.0

pK_{a2}

10.7

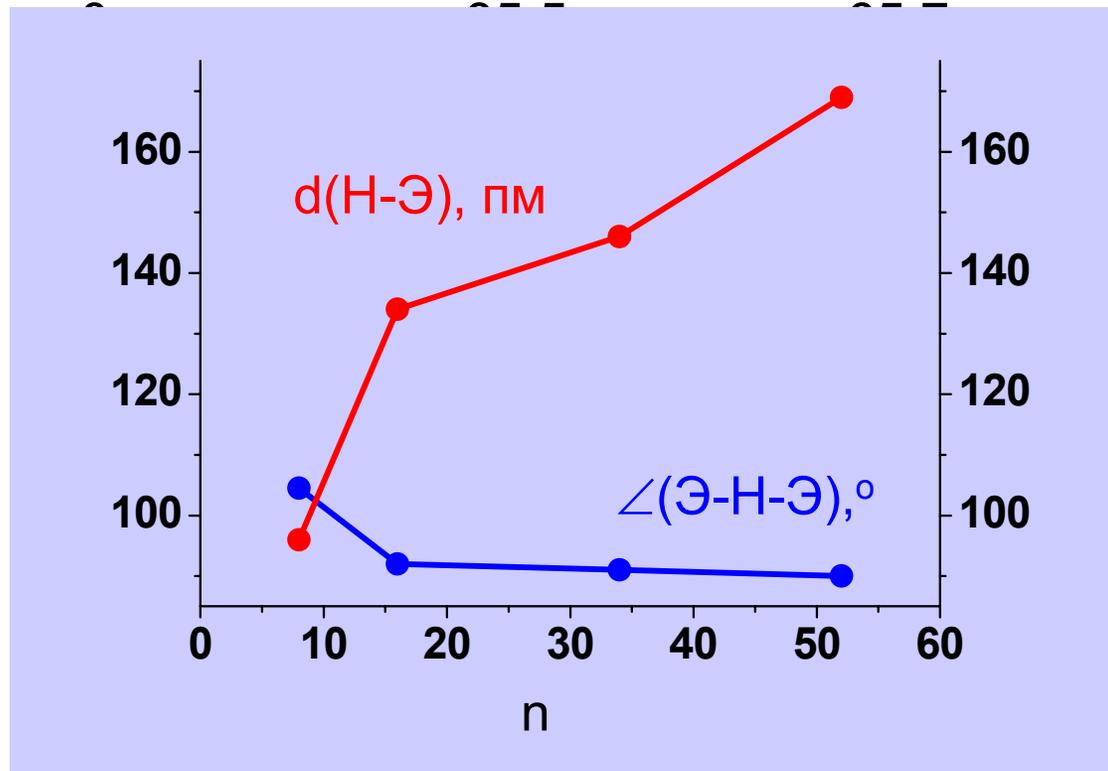
Особые
свойства

р-ритель

легко
окисляется

горит на
воздухе

разл.
при 0°С

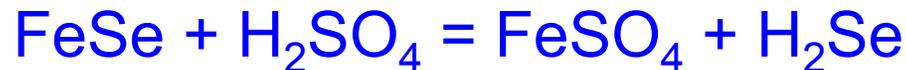


Гидриды

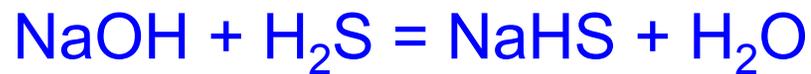
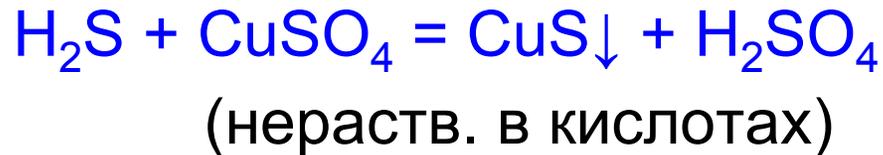
	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te
Т.пл., °С	0	-85.5	-65.7	-51.0
Т.кип., °С	100	-60.3	-41.3	-4.0
$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	-241.8	-20.2	73.0	99.6
d(Н-Э), пм	96	134	146	169
∠(Э-Н-Э), °	104.5	92	91	90
pKa ₁	14	7.05	4.0	3.0
pKa ₂	—	14.2	11.0	10.7
Особые свойства	р-ритель	легко окисляется	горит на воздухе	разл.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

Гидриды

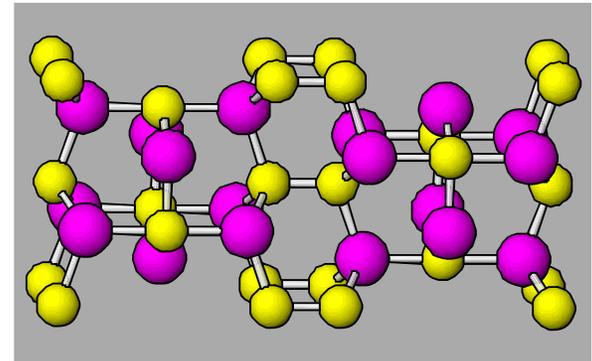
1. Получение



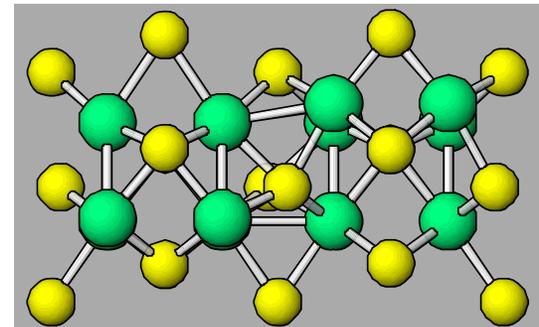
2. Образование солей



CuS

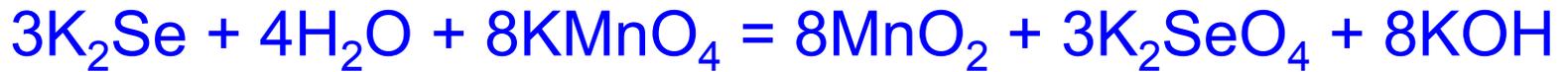
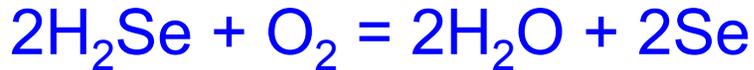


FeS



Гидриды

3. Окисление



4. Другие гидриды

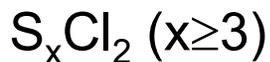


...



Галогениды серы, селена и теллура

S



Se



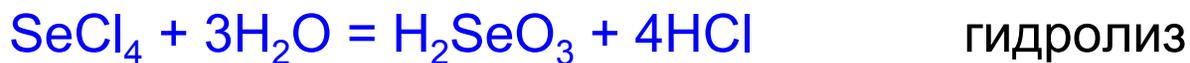
Te



Галогениды серы, селена и теллура

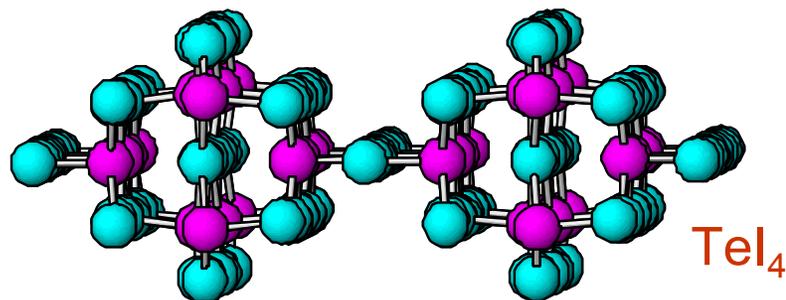
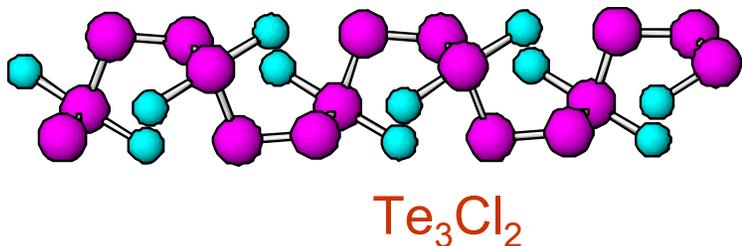
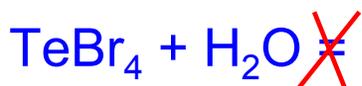
1. Галогениды S, Se – жидкости и газы, кроме тв. SeCl_4

Гигроскопичны, кроме SF_6



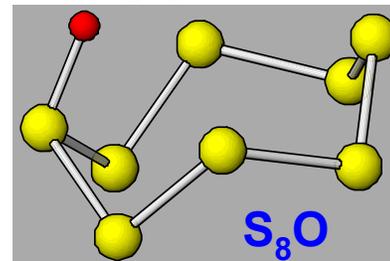
2. Галогениды теллура – твердые вещества, кроме TeF_6

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



Оксиды серы, селена и теллура

S, Se, Te образуют оксиды EO_2 и EO_3
Также известны S_8O , S_2O , SO , S_2O_3 , Se_2O_5



т.пл. = $-75.5\text{ }^\circ\text{C}$

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

растворим в воде



т.субл. = $315\text{ }^\circ\text{C}$

хорошо растворим



т.субл. = $450\text{ }^\circ\text{C}$

плохо растворим



т.пл. = $16.9\text{ }^\circ\text{C}$

т.кип. = $44.8\text{ }^\circ\text{C}$

реагирует с водой



т.пл. = $118.5\text{ }^\circ\text{C}$

реагирует с водой



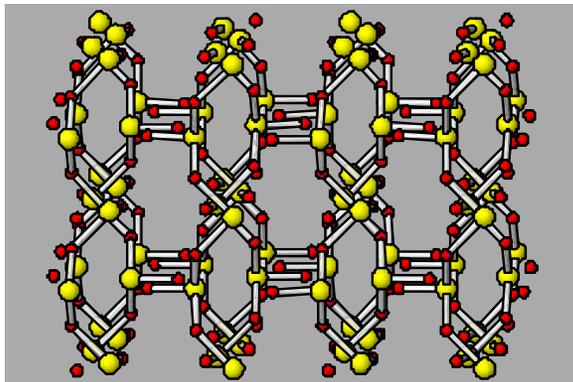
разлагается в

твердой фазе

не растворим

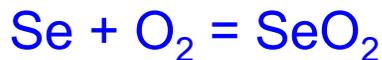
Диоксиды серы, селена и теллура

SO_2 , SeO_2 , TeO_2 имеют различное строение

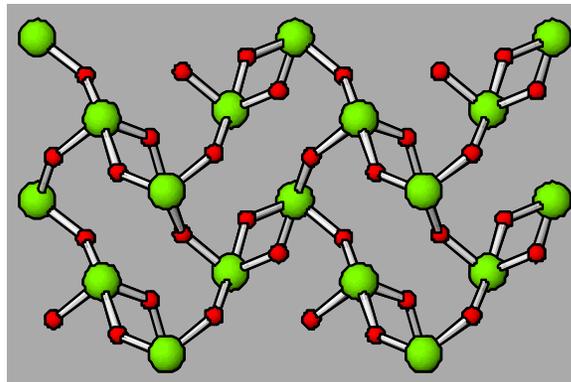


SeO_2 , к.ч.=3

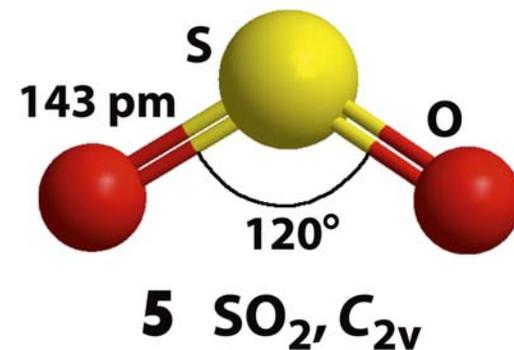
Получение:



Растворимость в щелочах



TeO_2 , к.ч.=4



Structure 15-5
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by G. L. Shriver, F. W. Atkins, L. S. Coombs, J. F. Blakely, M. T. Walter, and F. A. Armstrong

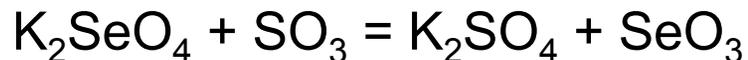
SO_2
 sp^2 -гибридизация

(t°)

(S, Te)

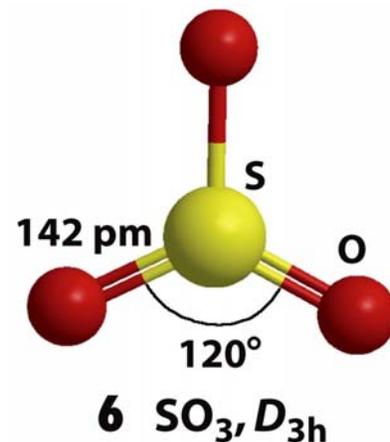
Триоксиды серы, селена и теллура

Получение



(t°)

(t°) (Te)



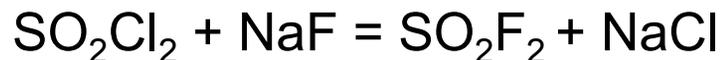
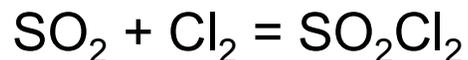
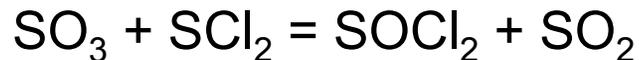
Structure 15-6
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by G. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

SO₃
sp²-гибридизация

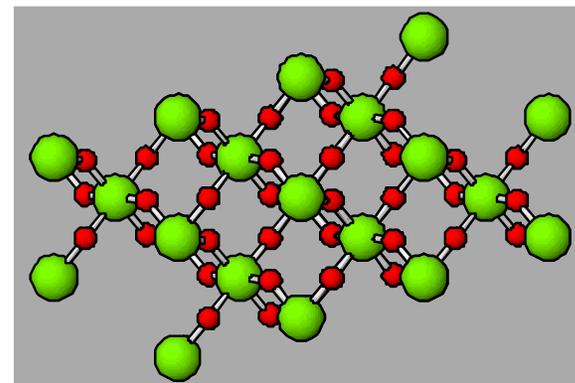
SeO₃, TeO₃ неустойчивы при нагревании



Оксогалогениды:



кат. С



TeO₃, к.ч.=6

Кислородные кислоты S, Se, Te



сернистая

$$\text{pK}_{a_1} = 1.82$$

$$\text{pK}_{a_2} = 6.92$$

устойчива

только в р-ре



селенистая

$$\text{pK}_{a_1} = 2.45$$

$$\text{pK}_{a_2} = 7.3$$

гигроскопичные

белые крист.



теллуристая

$$\text{pK}_{a_1} = 2.51$$

$$\text{pK}_{a_2} = 7.7$$

белые кристаллы

Плохо растворимы



серная

$$\text{pK}_{a_1} = -3.1$$

$$\text{pK}_{a_2} = 1.92$$

вязкая жидкость

растворяет SO_3



селеновая

$$\text{pK}_{a_1} = -2$$

$$\text{pK}_{a_2} = 2.01$$

жидкость

т.пл. = -57°C



ортотеллуровая

$$\text{pK}_{a_1} = 7.68$$

$$\text{pK}_{a_2} = 11.3$$

белые кристаллы

растворяется

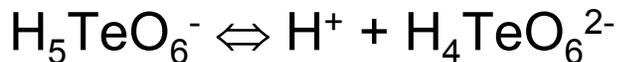
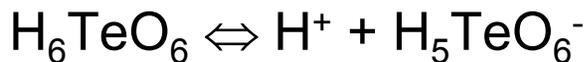
только при t°

Кислородные кислоты S, Se, Te

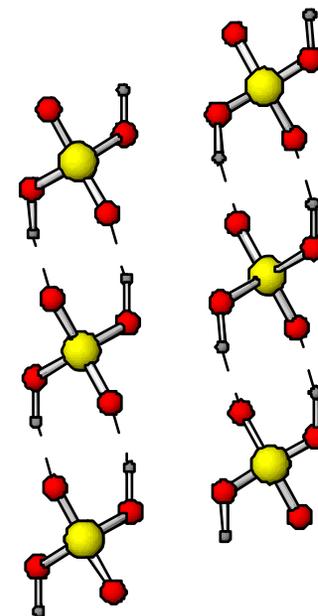
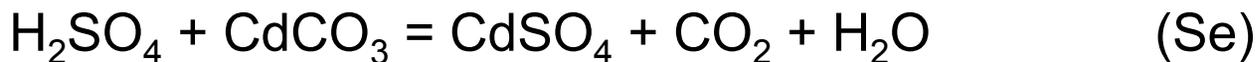
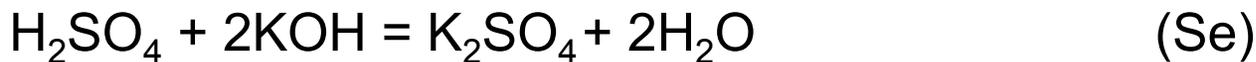
1. Получение



2. Диссоциация

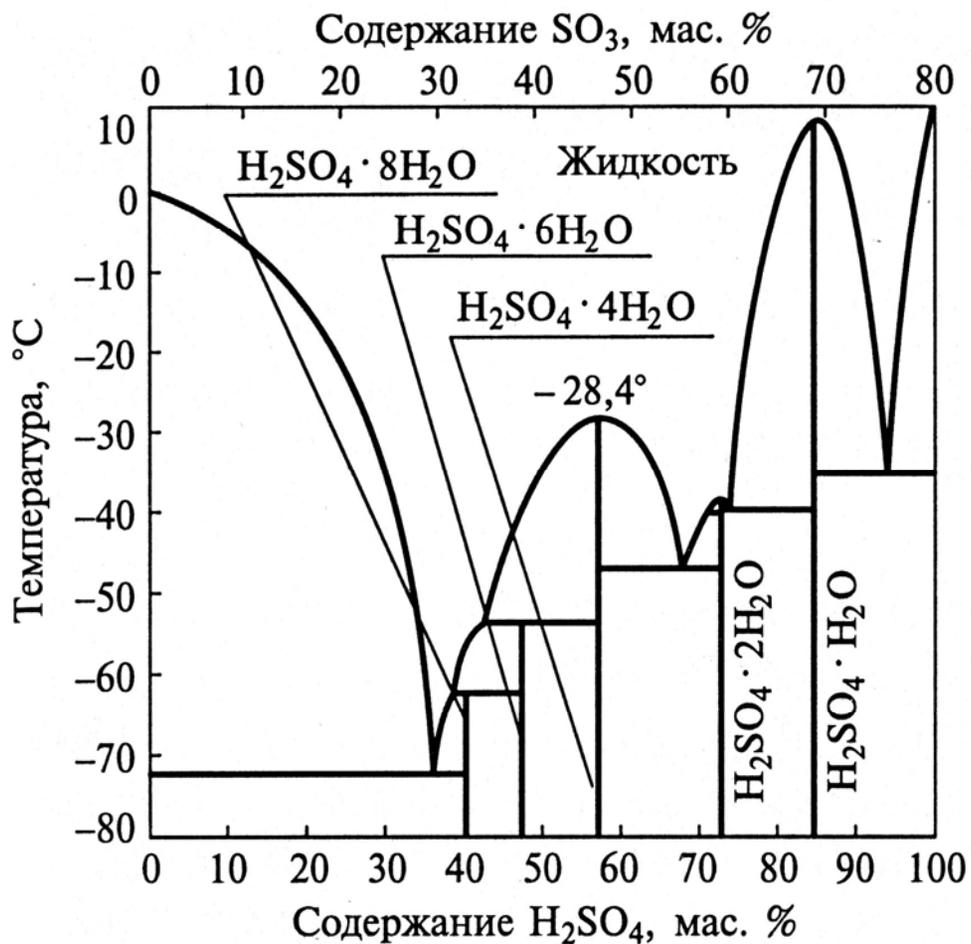


3. Нейтрализация

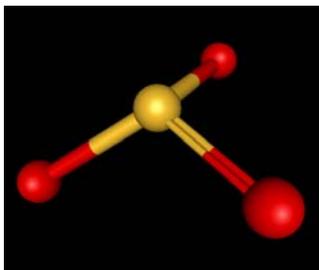


H_2SO_4

Фазовая диаграмма H₂SO₄-H₂O

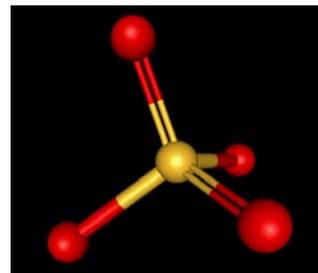
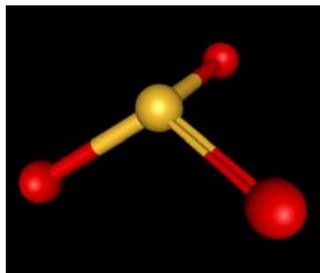


Сравнение силы кислот



Ослабление π -связи Э-О

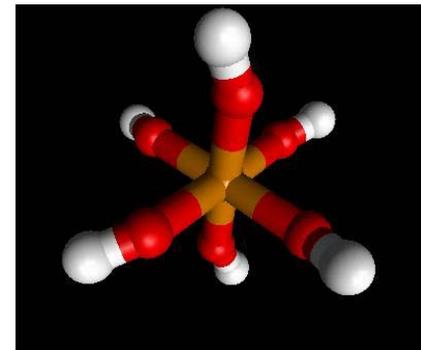
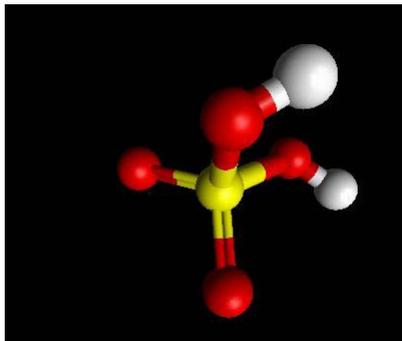
Уменьшение силы кислот



Увеличение числа связей Э=О

Увеличение силы кислот

Сравнение силы кислот

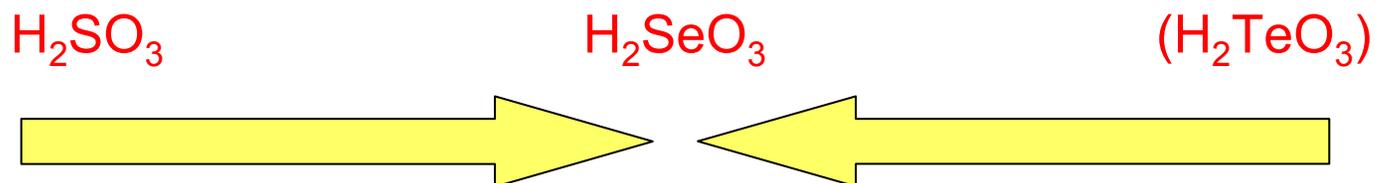


Ослабление π -связи Э-О

Уменьшение числа связей Э=О

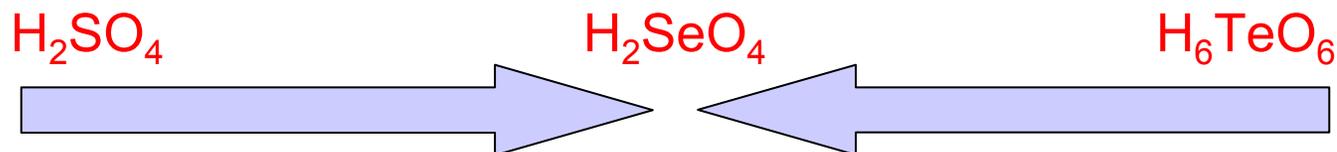
Уменьшение силы кислот

Окислительные свойства кислот



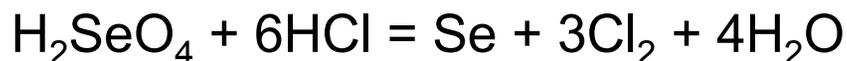
Усиление окислительной способности

H_2SO_3 не может быть самым сильным окислителем, поскольку существует только в разбавленном растворе



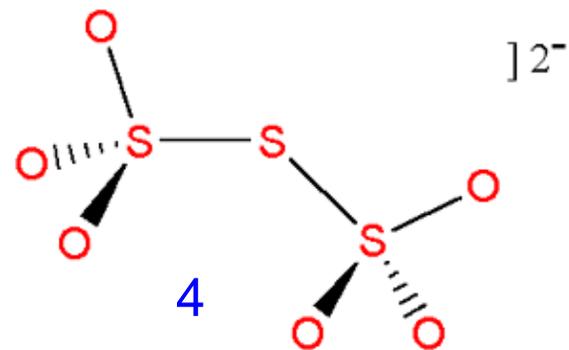
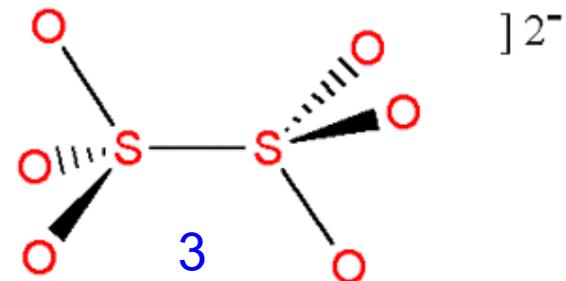
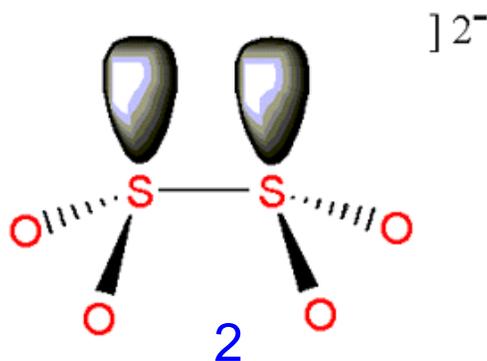
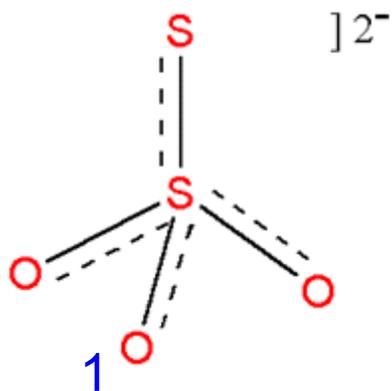
Усиление окислительной способности

Проблема экранирования – аналогично ряду $\text{HClO}_4 - \text{HBrO}_4 - \text{H}_5\text{IO}_6$



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. $H_2S_xO_6$ ($x = 5...20$)	политионовые	политионаты	

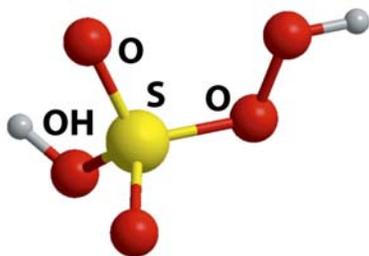


Получение и свойства тиоокислот

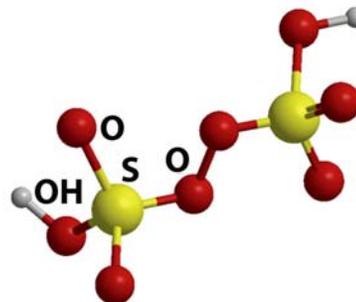
- $$\text{HSO}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{S} = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{HCl} \quad 0^\circ\text{C}$$
$$4\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} + 6\text{NaOH} = 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$$
$$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{NaHSO}_4 + \text{S} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
$$2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 = \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaI}$$
$$3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{AgBr}\downarrow = \text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3] + \text{NaBr} \quad \text{комплексобразование}$$
- $$\text{Zn} + 2\text{SO}_2 = \text{ZnS}_2\text{O}_4 \quad (\text{в водной среде})$$
$$\text{BaS}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4(\text{p-p})$$
$$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{O} = 6\text{FeSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{SO}_4$$
- $$\text{MnO}_2 + \text{SO}_2 = \text{MnS}_2\text{O}_6$$
$$\text{BaO}_2 + \text{SO}_2 = \text{BaS}_2\text{O}_6$$
$$\text{BaS}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4\downarrow + \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6 \quad (\text{конц}) \quad \text{нет red/ox свойств}$$

Пероксо- и галогенокислоты серы

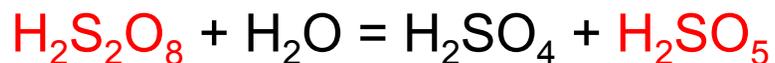
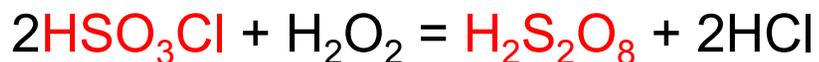
- | | | |
|-------------------------------------|----------------------------------|--------------------|
| 1. H_2SO_5 | кислота Каро (пероксомonosерная) | ОКИСЛИТЕЛЬ |
| 2. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ | пероксодисерная | СИЛЬНЫЙ ОКИСЛИТЕЛЬ |
| 3. HSO_3F | фторсульфоная | ОЧЕНЬ СИЛЬНАЯ К-ТА |
| 4. HSO_3Cl | хлорсульфоная | ОЧЕНЬ СИЛЬНАЯ К-ТА |



19 Peroxomonosulfuric acid, H_2SO_5



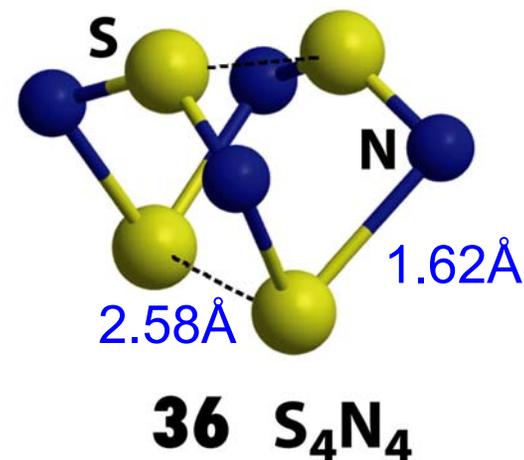
20 Peroxodisulfuric acid, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$



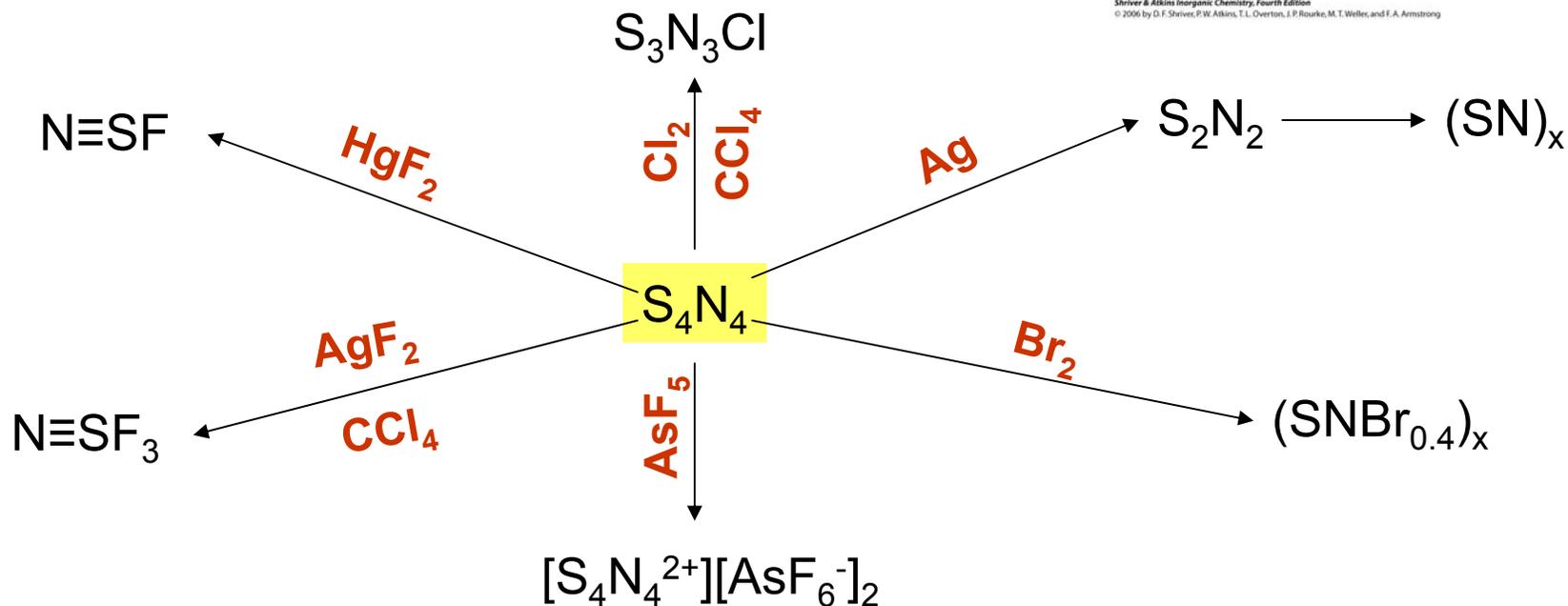
Соединения серы с азотом



S_4N_4 нерастворим в воде,
гидролизуется щелочью



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 $Se > Te \approx S$.