



Элементы 16й группы Халькогены

Неорганическая химия, 1 курс, 2025/2026

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							

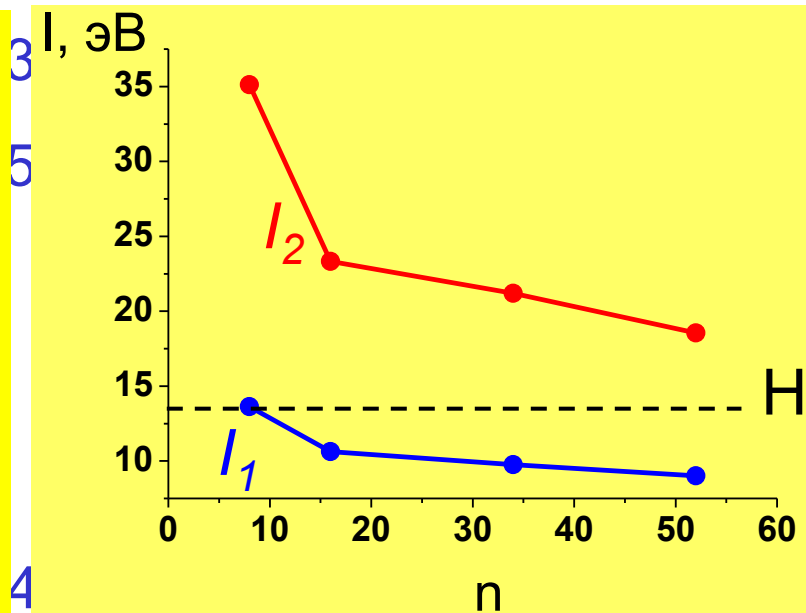
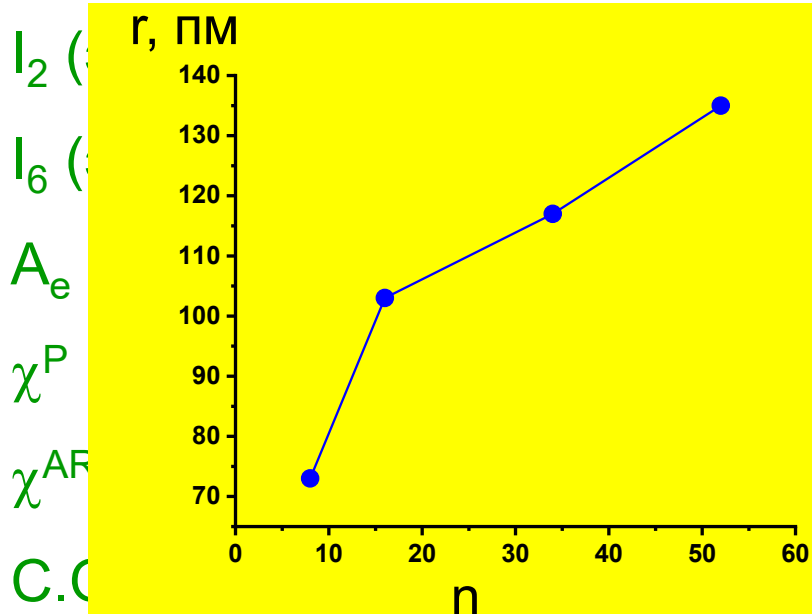
O – кислород, **S** – сера, **Se** – селен, **Te** – теллур, **Po** – полоний

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
C.O.	-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
C.O.	-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)

73

135

I_1 (эВ)

13.6

9.01

I_2 (эВ)

34

18.55

I_6 (эВ)

13.6

70.7

A_e (эВ)

1.47

2.01

χ^P

3.4

2.6

2.6

2.1

χ^{AR}

3.50

2.40

2.48

2.01

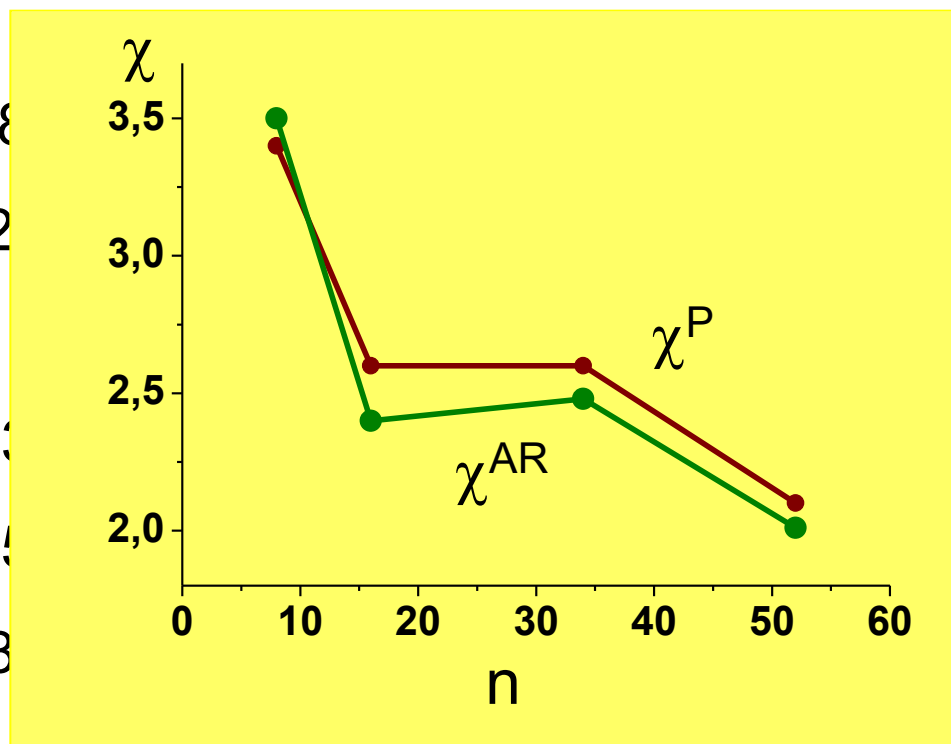
С.О.

-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., °C	-219	120	220	450
Т.кип., °C	-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

1. Лабораторное получение



2. Промышленное получение азота и кислорода:

фракционирование воздуха
или разделение воздуха на
мембранах

Атмосфера: 75.3% N₂, 22.9% O₂,
1.4% Ar, 0.3% CO₂, 0.1% прочих
благородных газов

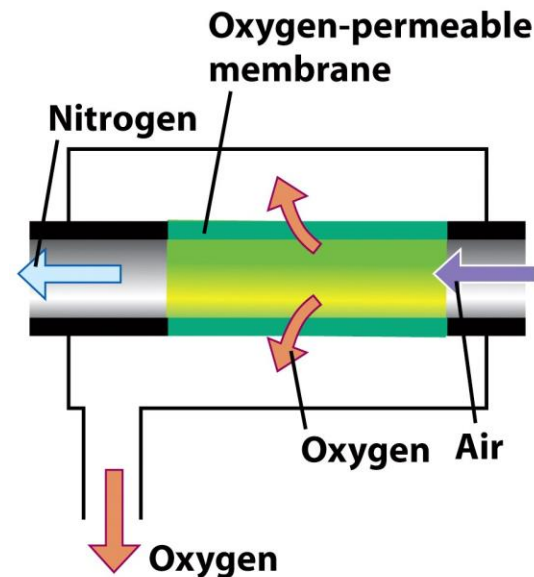
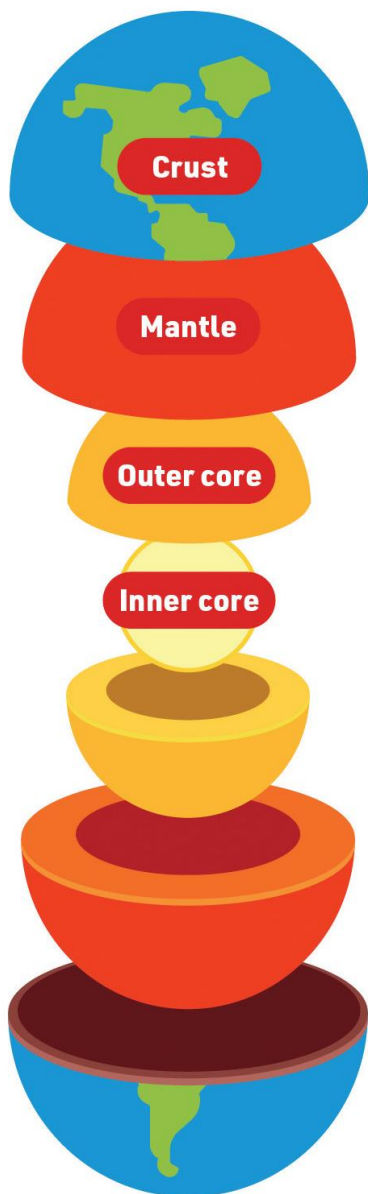


Figure 14-3
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Кислород в природе



Земная кора: до 70 км

O OXYGEN	Si SILICON	Al ALUMINUM	Fe IRON	Ca CALCIUM
46.1%	28.2%	8.23%	5.63%	4.15%

Мантия: 70-2890 км

O OXYGEN	Mg MAGNESIUM	Si SILICON	Fe IRON	Ca CALCIUM
44.0%	22.8%	21.0%	6.26%	2.53%

Ядро: 2890-6370 км

Fe IRON	Ni NICKEL	Si SILICON	O OXYGEN	S SULFUR
85.5%	5.20%	Uncertain		

Нахождение в природе и получение

Сера

0.05 мас.% в земной коре

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

или $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$

кат.: C/Al



S



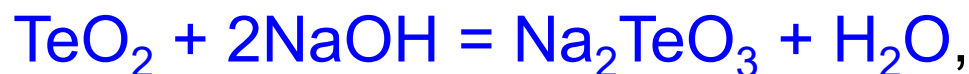
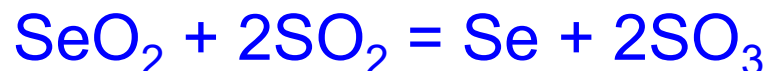
HgS

Нахождение в природе и получение

Селен, теллур

Сопутствуют сере в минералах. CuFeS_2
(халькопирит).

Получают из отходов медного производства



далее электролиз раствора

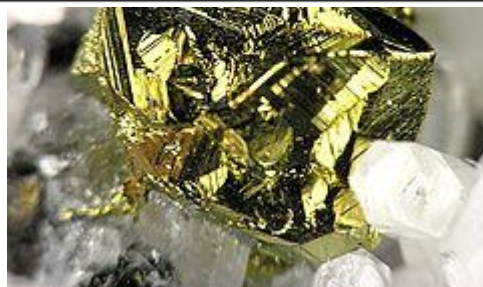


Нахождение в природе и получение

Селен, теллур

Сопутствуют селен в минералах CuFeS_2

O	55.00	Fe	1.49	P	0.052	Cr	0.0064	Zn	0.0033
Si	16.35	Mg	1.42	N	0.038	Rb	0.0060	Sr	0.0029
H	15.52	K	1.10	Mn	0.028	V	0.0049	Cu	0.0028
Al	4.99	Ti	0.152	S	0.027	Ni	0.0046	B	0.0027
Na	2.03	C	0.129	F	0.026	Zr	0.0040	Co	0.0012
Ca	1.50	Cl	0.095	Li	0.016	Ba	0.0034	Be	0.0011

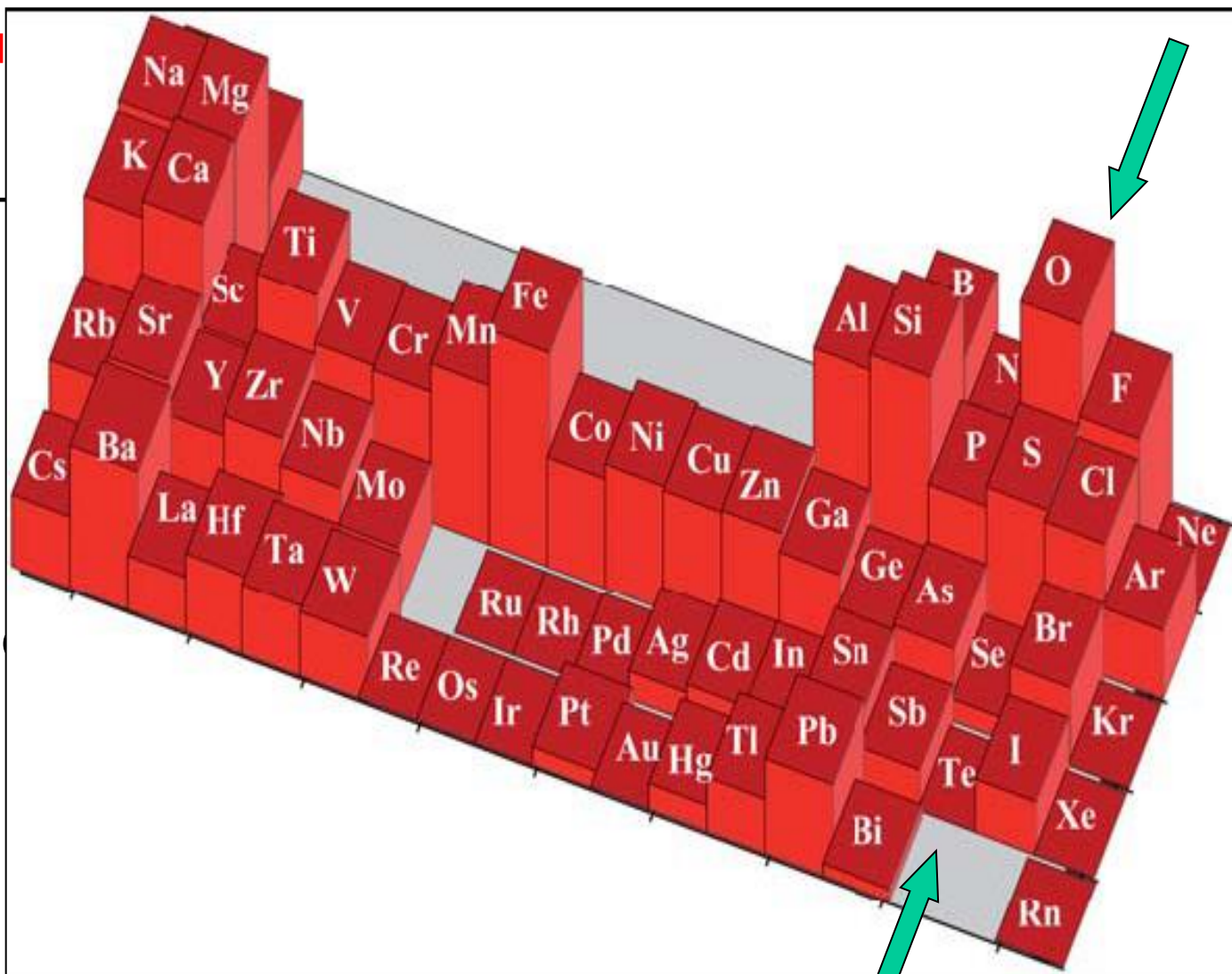


Нахождение в природе и получение

Сел

(хал

дал



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



Copyright © 2004 Theodore W. Gray

Свойства кислорода

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

Парамагнитен в любом агрегатном состоянии

$$d(O=O) = 121 \text{ пм}$$

O_2 тяжелее воздуха, $d = 1.43 \text{ г/л}$

Плохо растворим в полярных растворителях

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

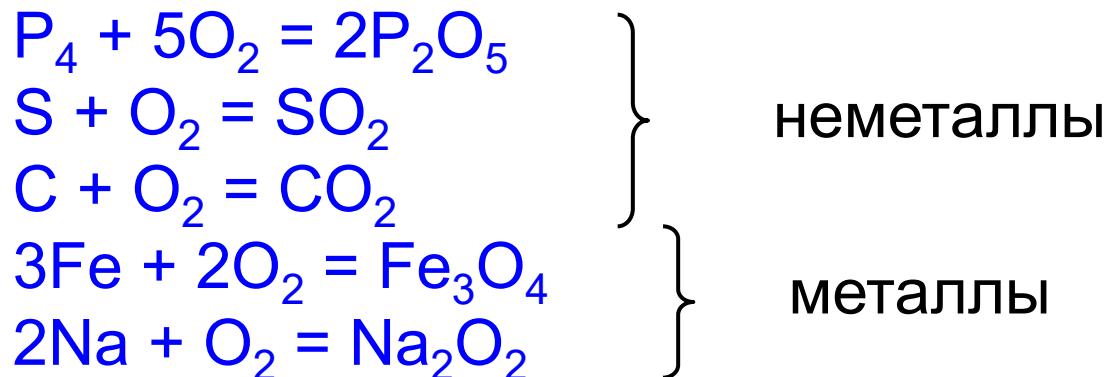
Хорошо растворим в неполярных растворителях

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

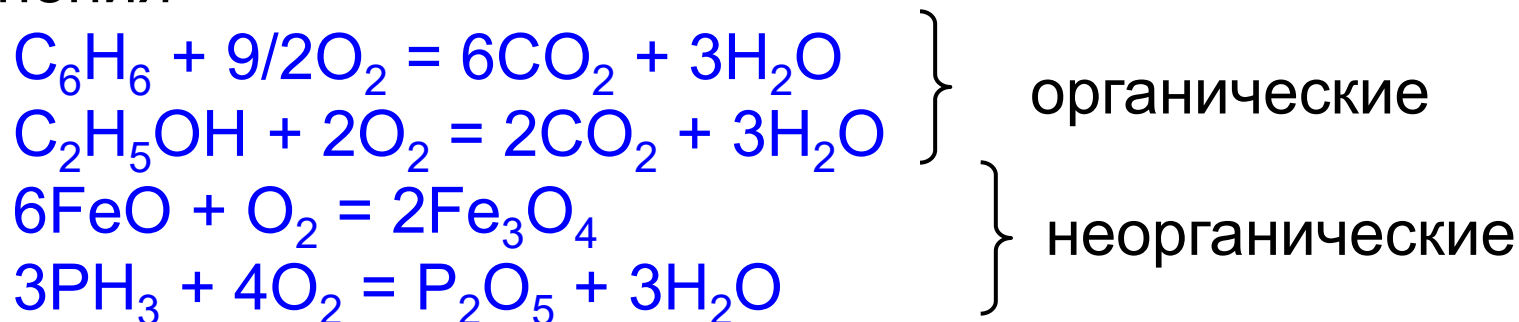


Свойства кислорода

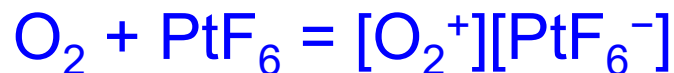
3. Окисляет металлы и неметаллы



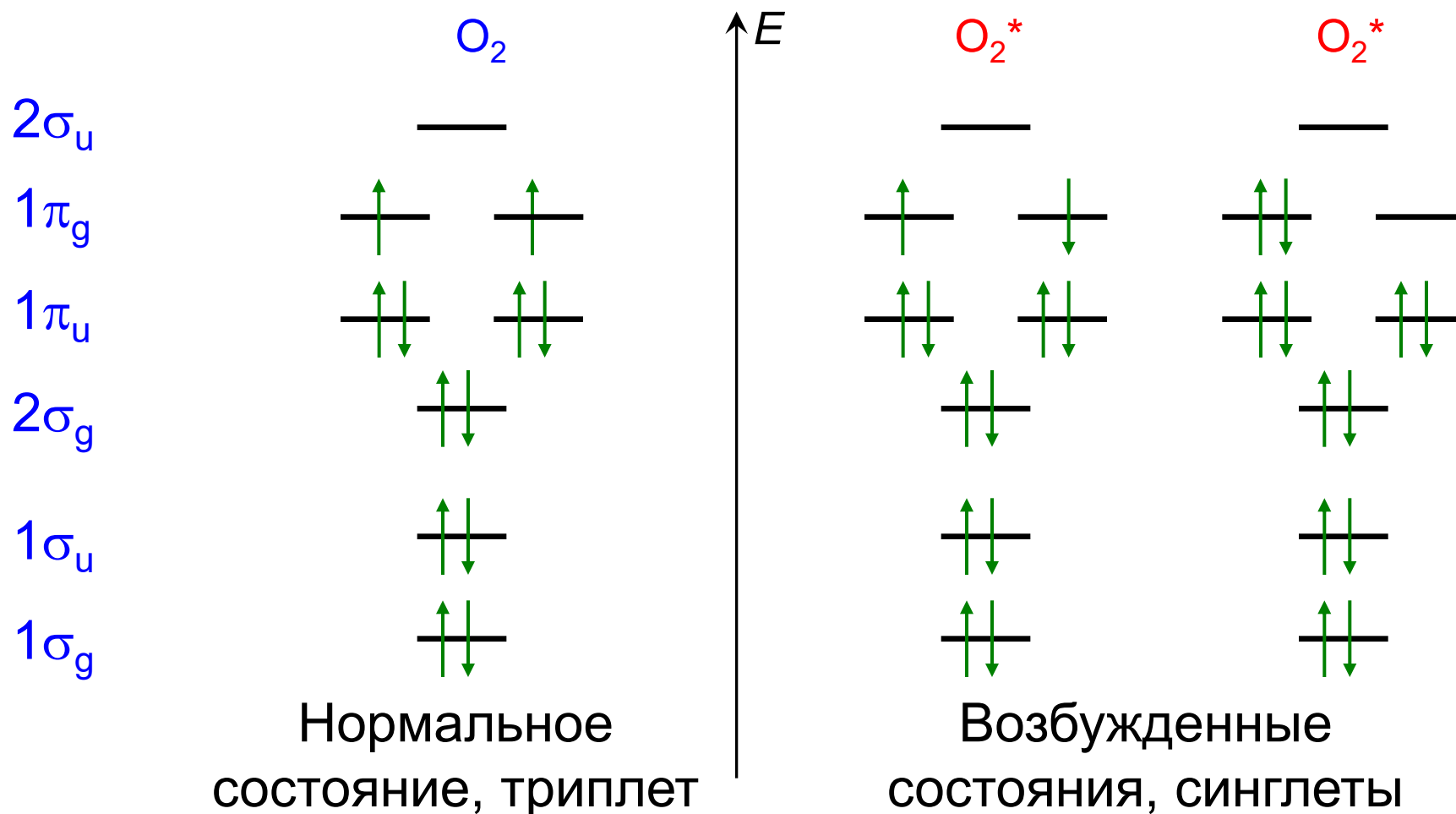
4. Окисляет органические и неорганические соединения



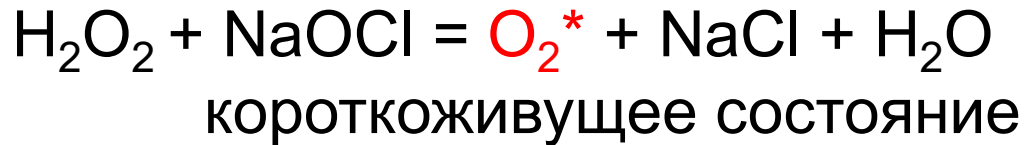
5. Окисляется сильными окислителями



Молекулярный кислород



$$\Delta E = 92 \text{ кДж/моль}$$



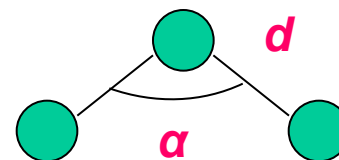
Озон

1. Озон (O_3)

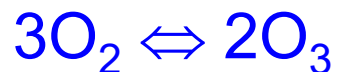
газ голубого цвета при н.у., с сильным запахом
диамагнитен

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 $\approx 10\%$

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

Озон

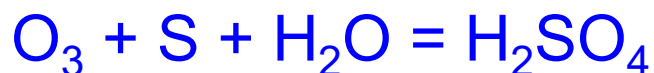
3. Сильнейший окислитель



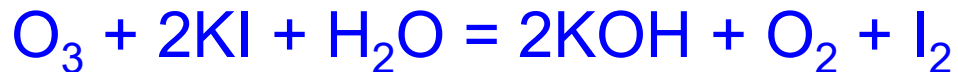
$$E^0 = +2.07 \text{ V}$$



$$E^0 = +1.24 \text{ V}$$



в кислой среде



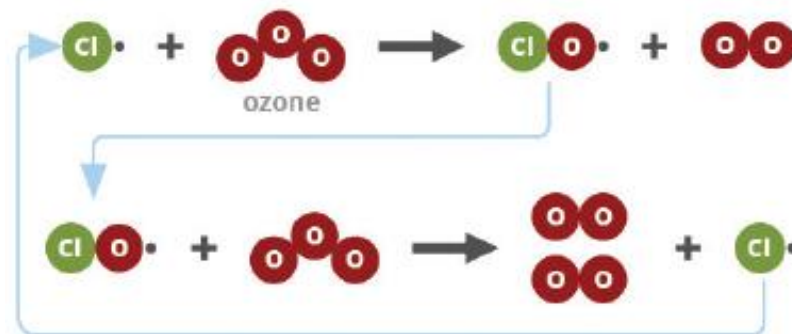
в щелочной среде



озониды

(взрывчатые!)

4. Разрушение озонового слоя



Оксиды

Типы бинарных кислородных соединений:

1. Оксиды



все элементы, кроме He, Ne, Ar 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

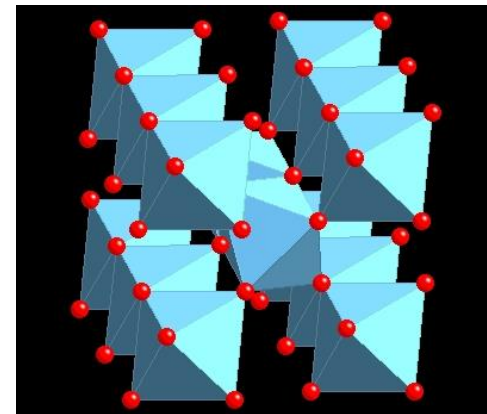


высокие к.ч., ионная связь, реагируют с водой

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.

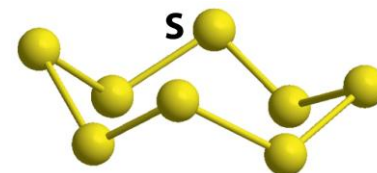
молекулярные структуры, часто повышенная кратность связи, растворимы в воде с образованием кислот

Аллотропия серы, селена и теллура

Сера

циклические структуры от S_6 до S_{12} , а также S_{18} , S_{20}
цепи ${}^1S_\infty$

$d(S-S) = 205\text{--}207$ 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. Weller, and F. A. Armstrong

Селен

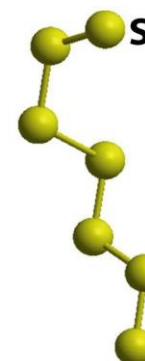
6 полиморфных модификаций:

3 красные – разные упаковки Se_8

аморфная – разупорядоченная форма Se_8

черная (циклы большого размера)

серая (стабильная) – цепи ${}^1Se_\infty$



3 S_n

Теллур

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

катенация вместо π связи !

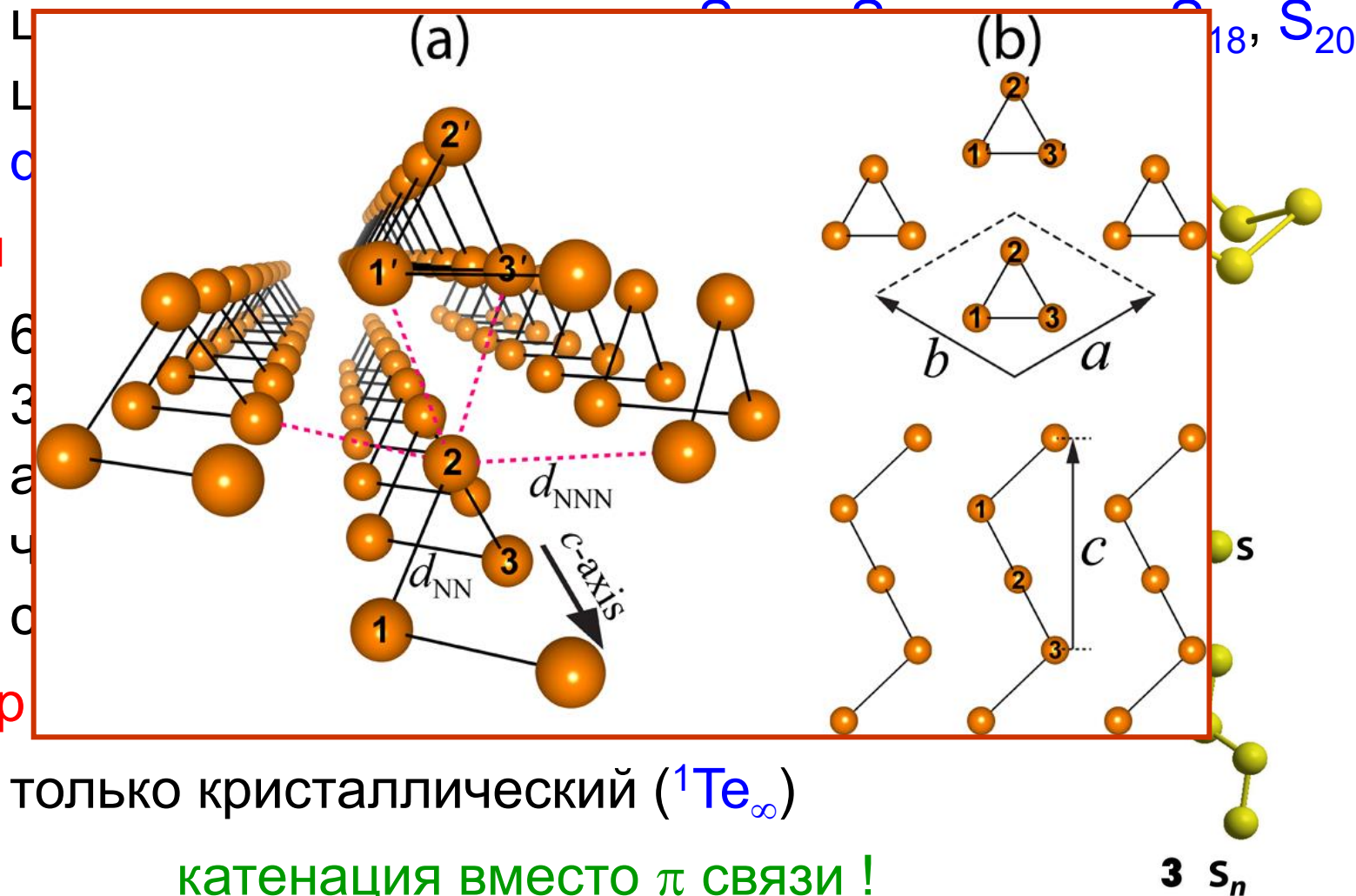
Structure 15-3
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Аллотропия серы, селена и теллура

Сера

Селен

Теллур

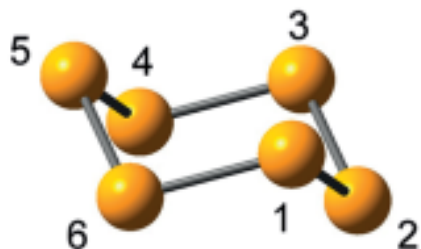


только кристаллический (${}^1Te_{\infty}$)

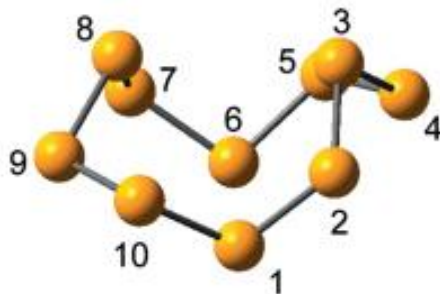
катенация вместо π связи !

Аллотропия серы, селена и теллура

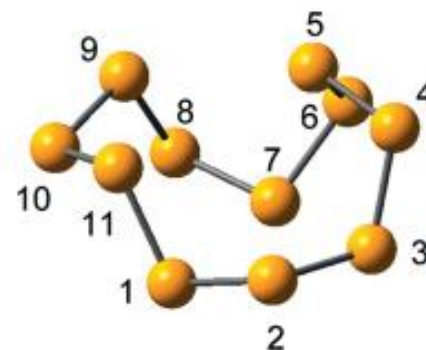
Se₆



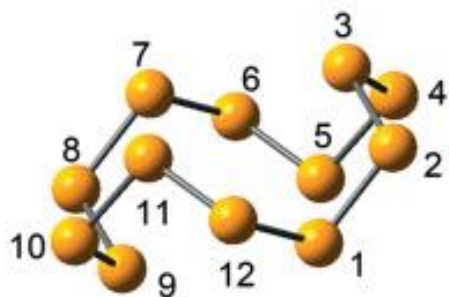
Se₁₀



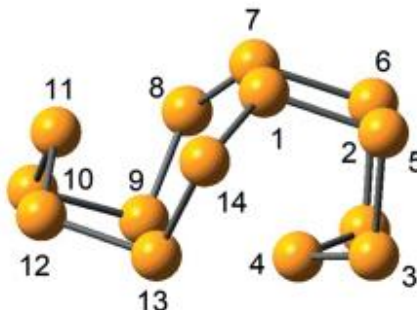
Se₁₁



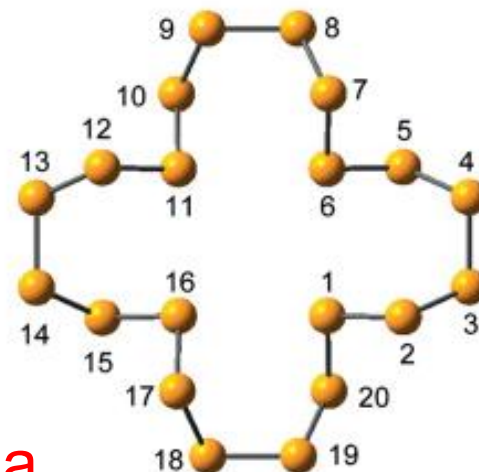
Se₁₂



Se₁₄
(II)

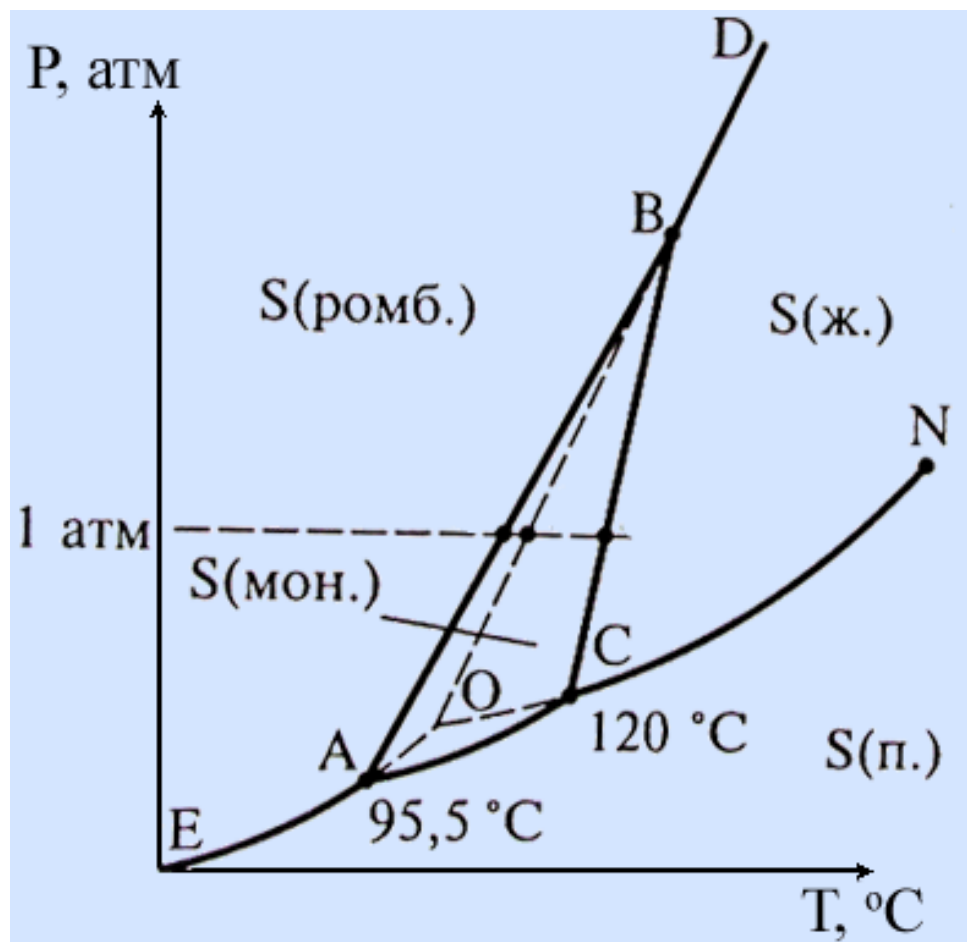


Se₂₀



Циклические формы селена

Диаграмма состояния серы



Свойства серы, селена и теллура

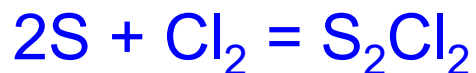
	S	Se	Te
Отношение к O ₂	горит → SO ₂	горит → SeO ₂	горит → TeO ₂
Отношение к H ₂ O	не растворяются и не реагируют при н.у.		
Растворимость в	в C ₆ H ₆ CS ₂	не растворяются	
Взаимодействие с неметаллами	кроме Ng I ₂ , N ₂ , Se	кроме Ng I ₂ , N ₂ , S, C	только O ₂ и галогены
Взаимодействие с металлами	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



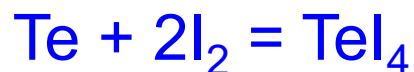
(Se, Te)



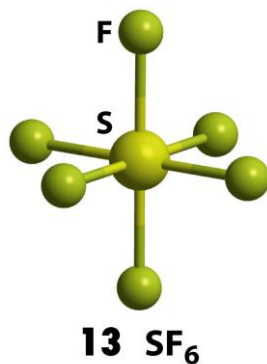
(Br)



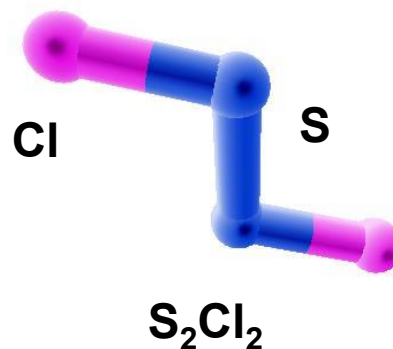
(Te)



(но не S, Se)

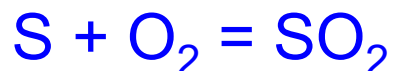


Structure 2-13
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by G.F. Shriver, F.W. Atkins, L.L. Overton, J.F. Rouke, M.T. Wells, and F.A. Armstrong

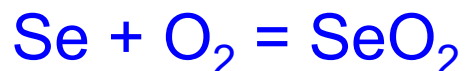


Свойства серы, селена и теллура

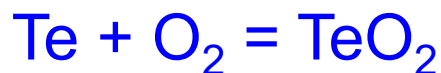
2. Горение



голубое пламя

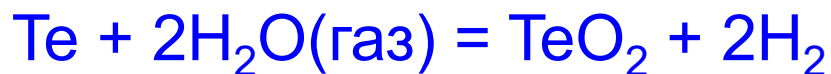


красное пламя



голубое пламя

3. Окисление

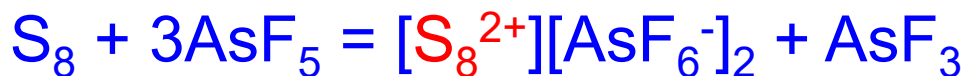


(t°)

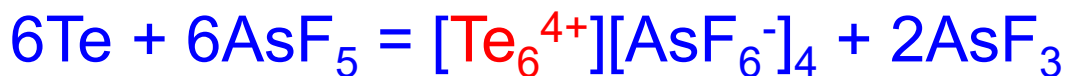


Свойства серы, селена и теллура

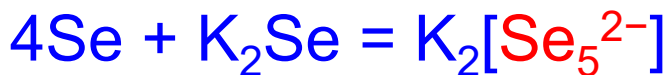
4. Образование поликатионов и полианионов



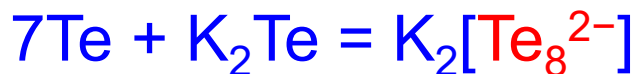
в жидком SO_2



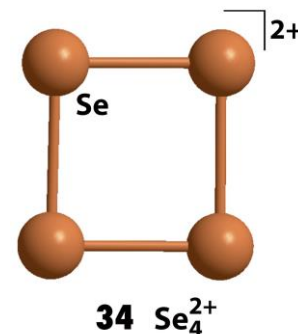
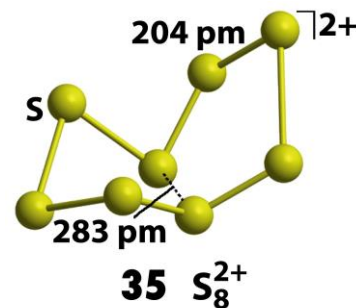
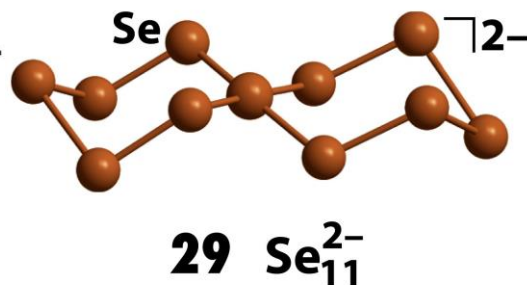
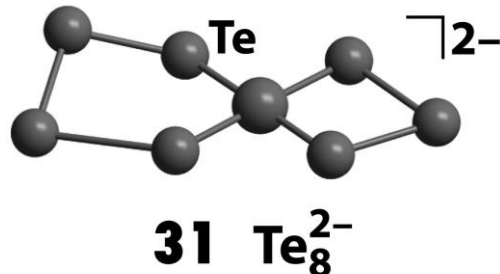
в жидком SO_2



в ДМФ

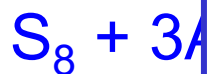


в ДМФ



Свойства серы, селена и теллура

4. Образование

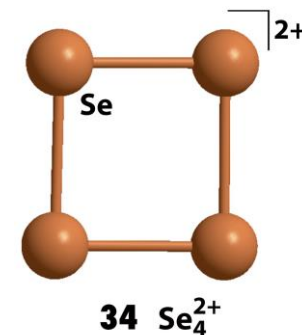
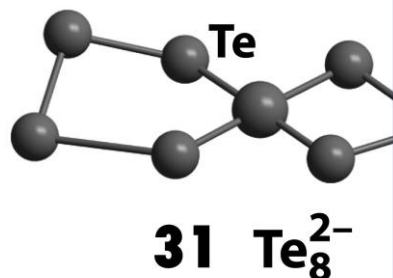
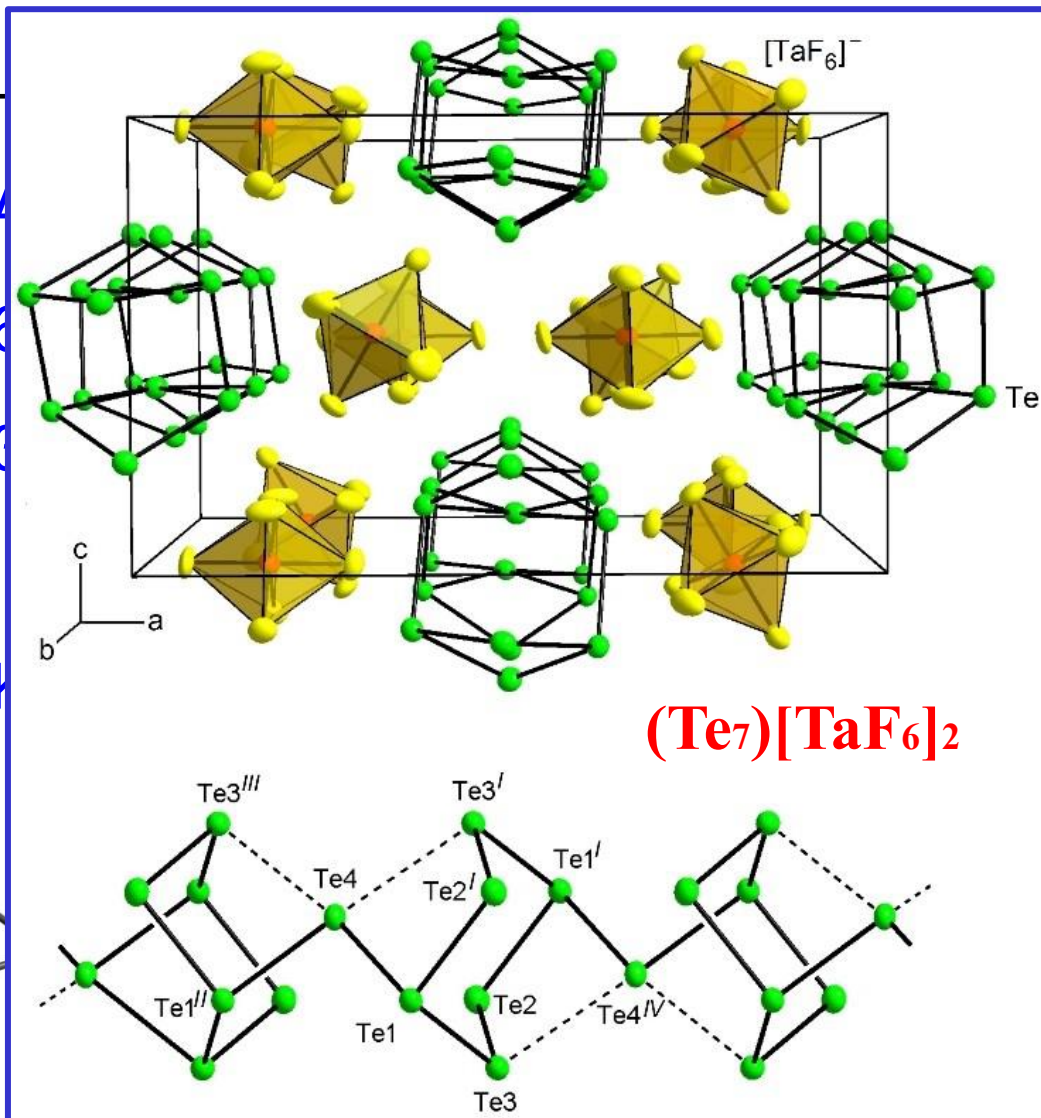


жидком SO_2



МФ

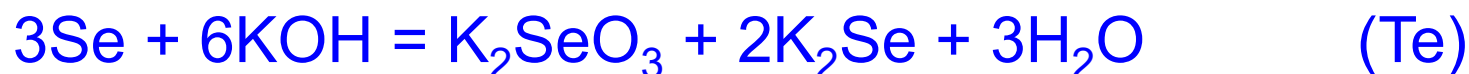
МФ



Z. Anorg. Allg. Chem. 2023, 649, e202300142

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

Po: [Xe]4f¹⁴5d¹⁰6s²6p⁴

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								

Металл

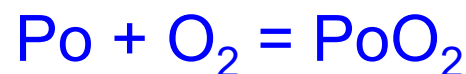
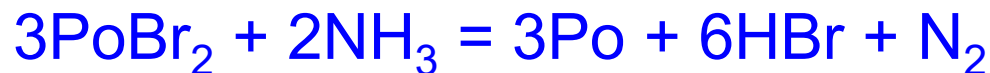
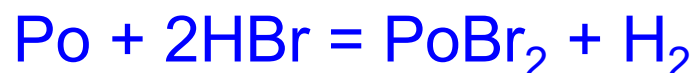
$T_{\text{пл}} = 527 \text{ К}$, $T_{\text{кип}} = 1235 \text{ К}$

Не имеет стабильных
изотопов, изучен хуже
халькогенов

PbPo обнаружен в природе

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

Основные с.о. **-2, +2 и +4**

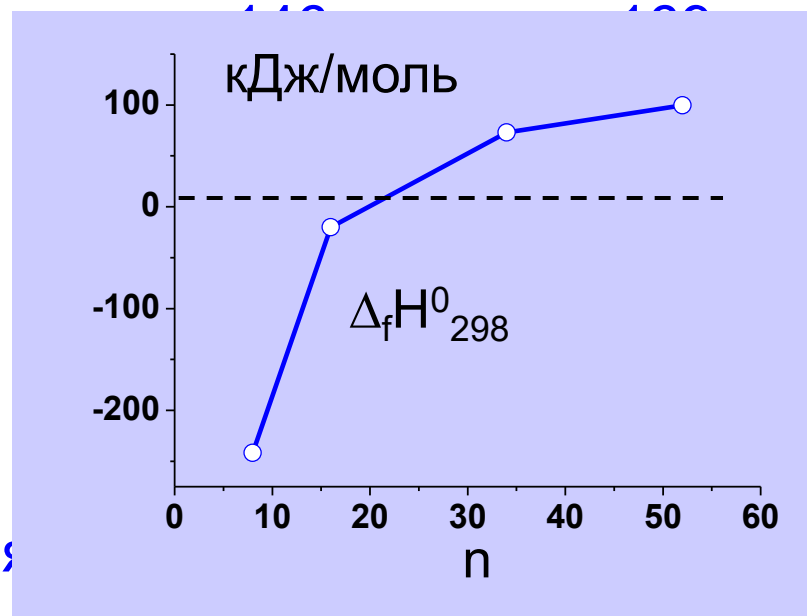
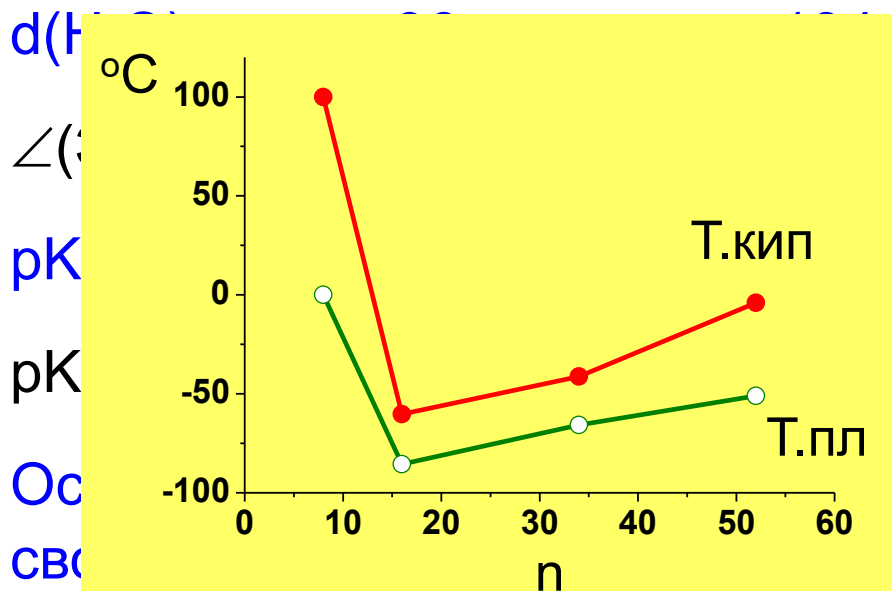


Гидриды

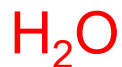
	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te
Т.пл., °С	0	-85.5	-65.7	-51.0
Т.кип., °С	100	-60.3	-41.3	-4.0
$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	-241.8	-20.2	73.0	99.6
d(H-Э), пм	96	134	146	169
∠(H-Э-H), °	104.5	92	91	90
pKa ₁	14	7.05	4.0	3.0
pKa ₂	—	14.2	11.0	10.7
Особые свойства	р-ритель	легко окисляется	горит на воздухе	разл.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

Гидриды

	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te
Т.пл., °C	0	-85.5	-65.7	-51.0
Т.кип., °C	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

$\Delta_f H^0_{298}$,
кДж/моль

$d(\text{H}-\text{Э})$, пм

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

$\text{pK}a_1$

$\text{pK}a_2$

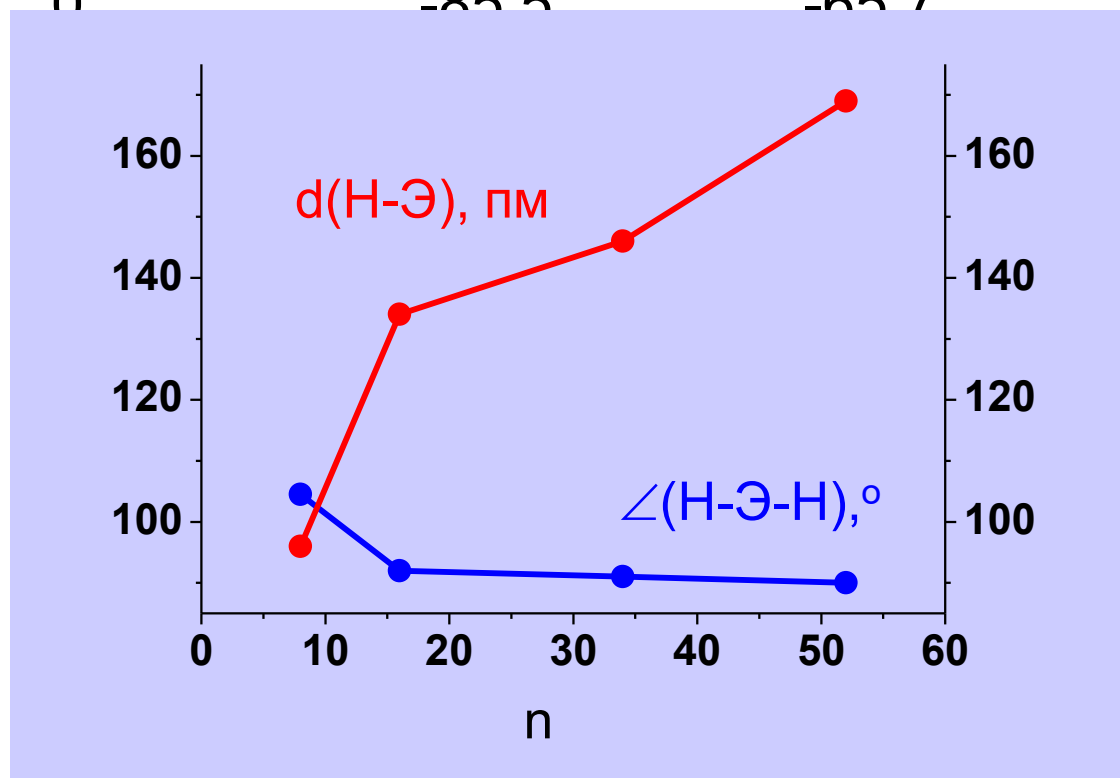
Особые
свойства

р-ритель

легко
окисляется

горит на
воздухе

разл.
при 0°C

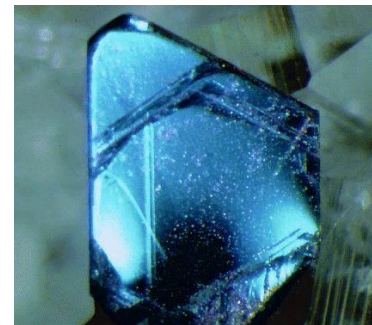
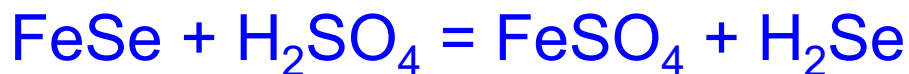


Гидриды

	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
∠(Н-Э-Н), °	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

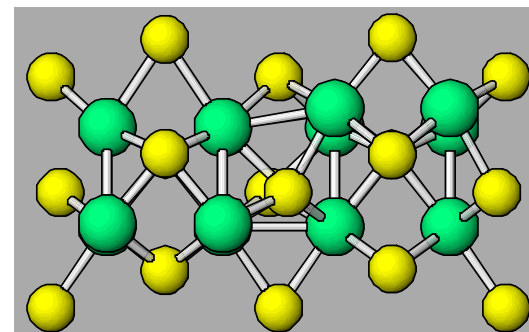
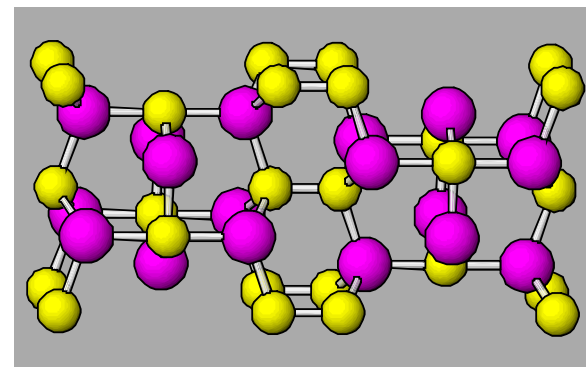
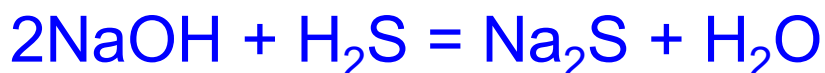
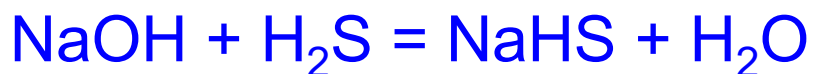
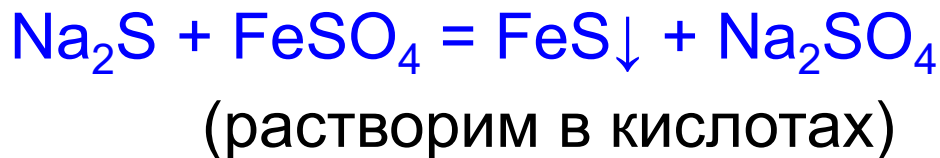
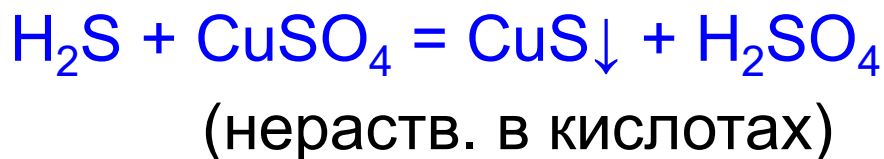
Гидриды

1. Получение



CuS

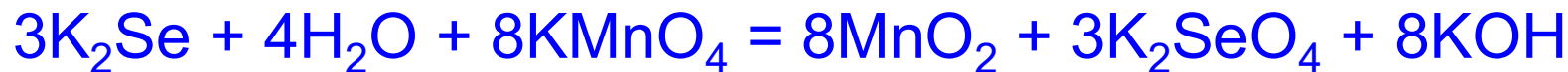
2. Образование солей



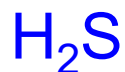
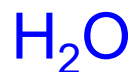
FeS

Гидриды

3. Окисление



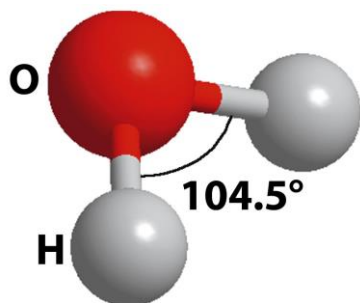
4. Другие гидриды



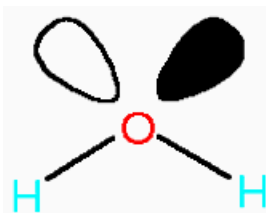
...



Вода



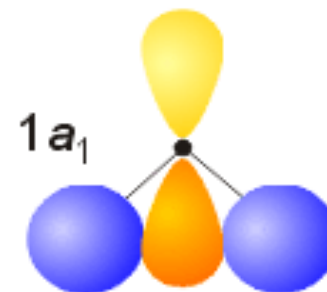
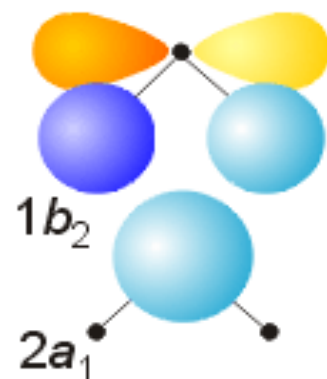
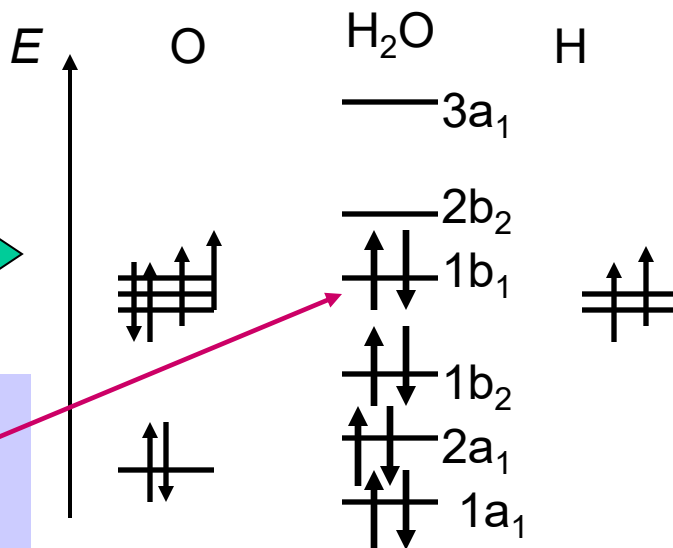
$$d(\text{H-O}) = 96 \text{ pm}$$



sp^3 – гибридизация
 AB_2E_2 по Гиллеспи

МО (H_2O) →

Определяет
 донорные
 свойства воды



Структура воды

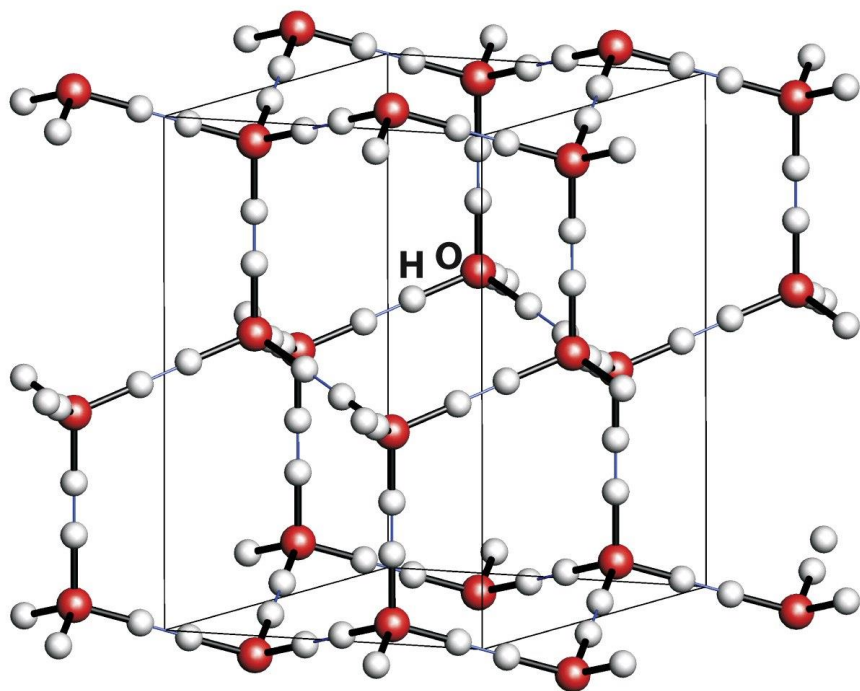


Figure 9-5
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Лед-1

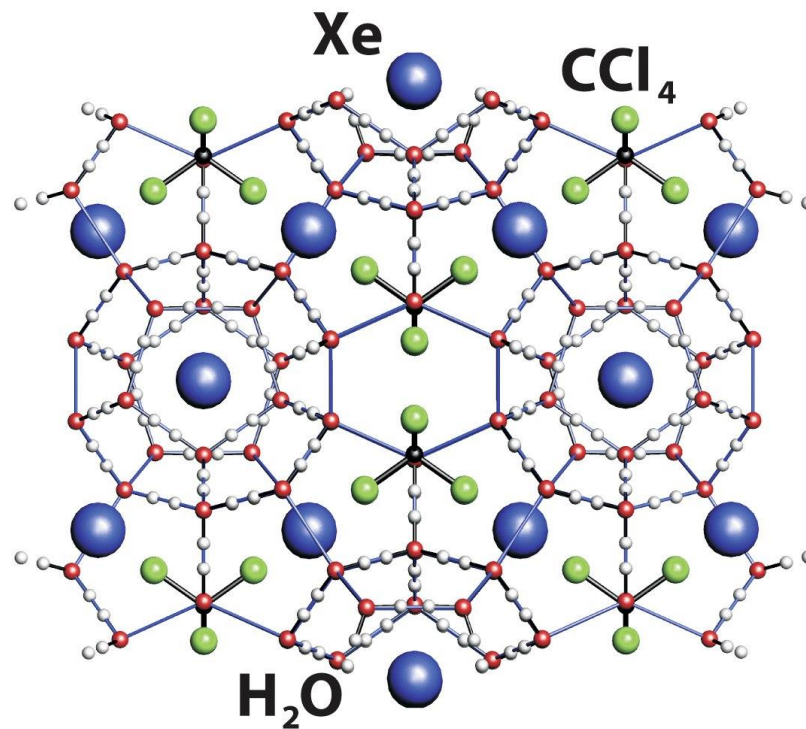
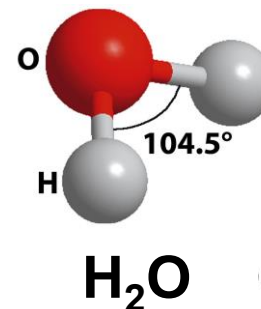
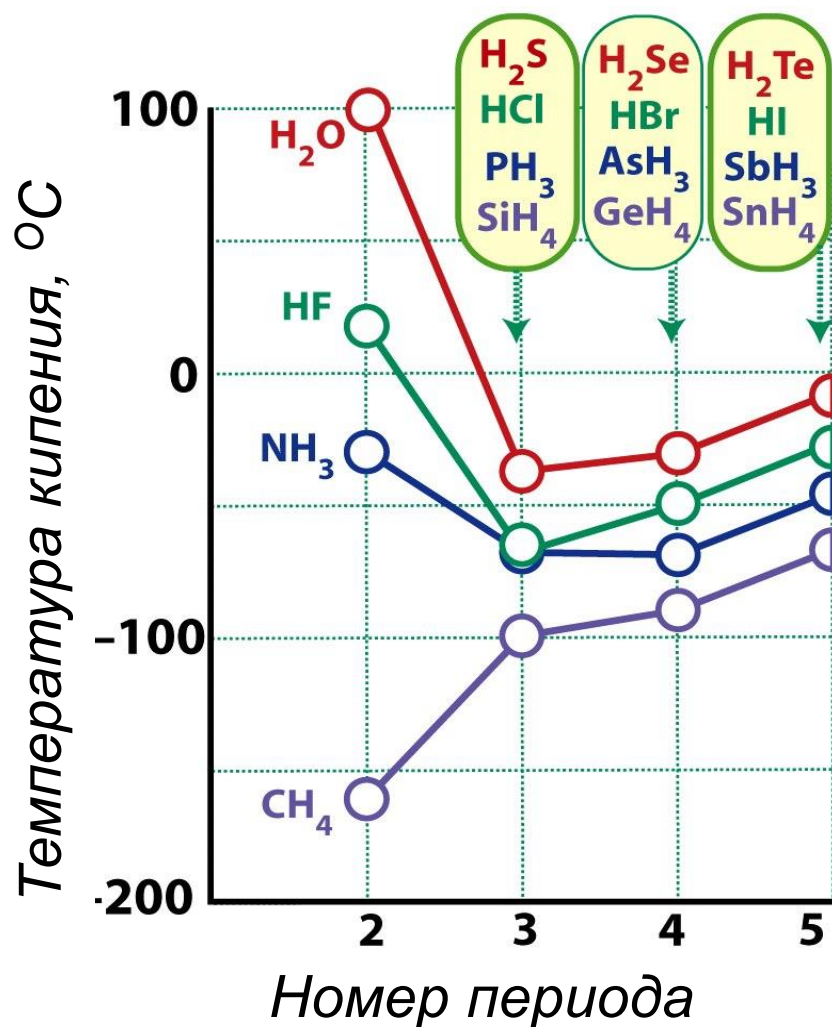


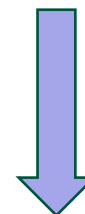
Figure 9-9
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Клатрат $(\text{Xe})_2(\text{CCl}_4)_6 \cdot 46(\text{H}_2\text{O})$

Структура воды



H₂O тв. – 3 водородные связи
 H₂O ж. – 4 водородные связи



$\rho(\text{H}_2\text{O ж.}) > \rho(\text{H}_2\text{O тв.})$!

Figure 9-4

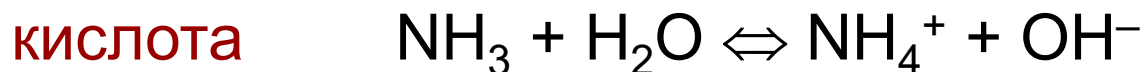
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

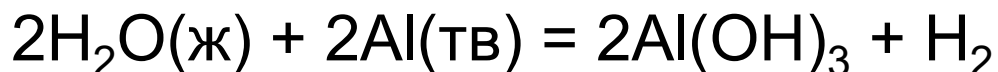
Свойства воды

1. $\Delta_f G^0_{298} = -237.1$ кДж/моль $\varepsilon_{298} = 78.39$ $\mu = 1.84$ D

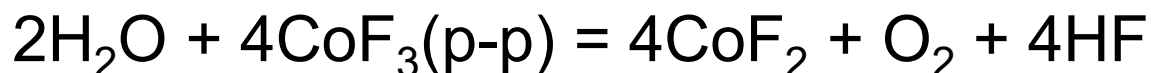
$$d_{\text{ж}} = 1 \text{ г/см}^3 \quad d_{\text{ТВ}} = 0.92 \text{ г/см}^3$$



3. Окислитель

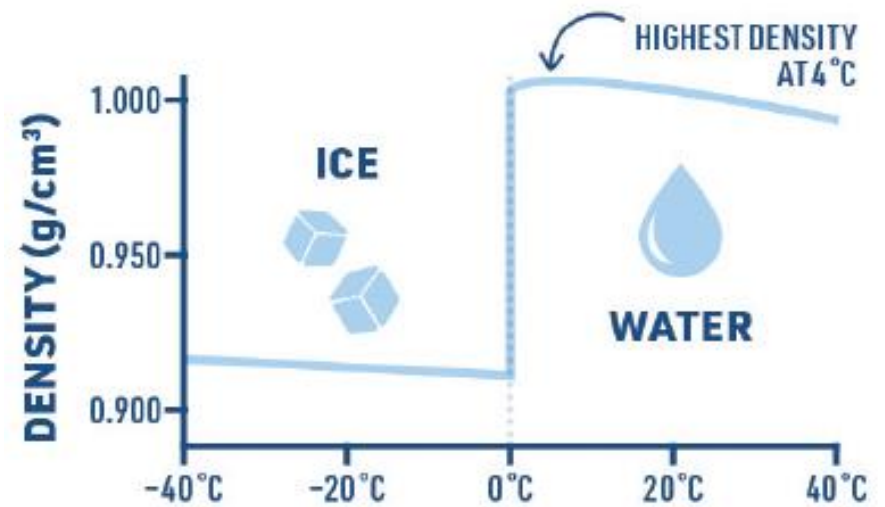
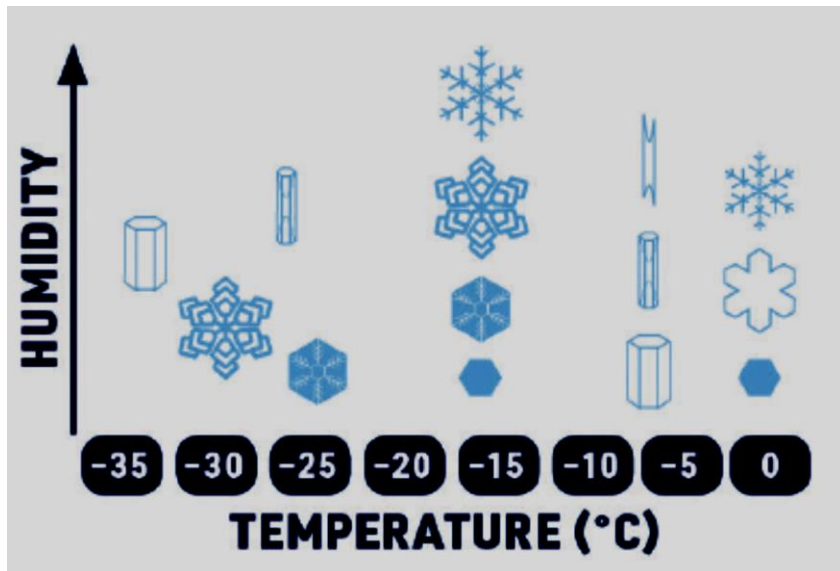
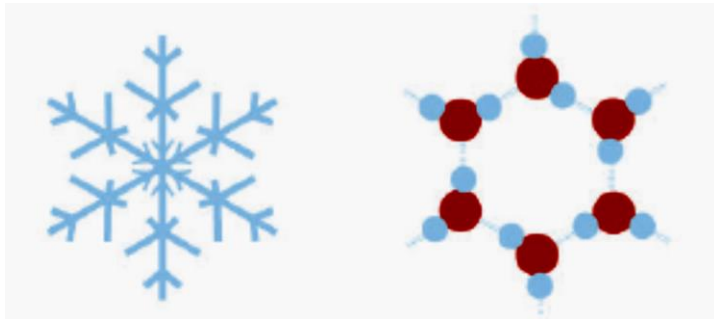


4. Восстановитель



Свойства воды

5. Вода и лед



Пероксид водорода

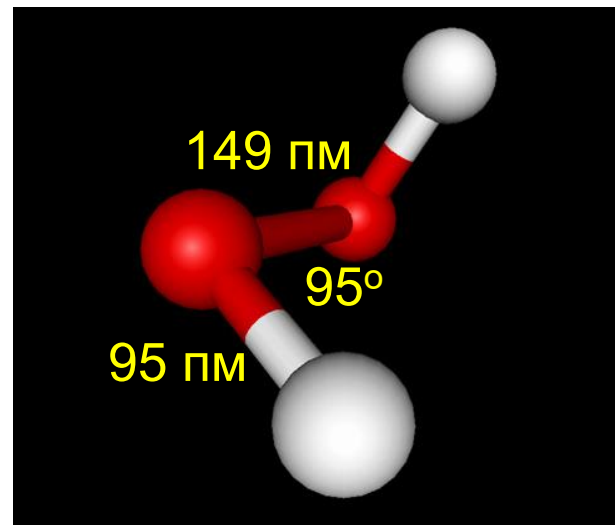
H_2O_2 бледно-голубая жидкость

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

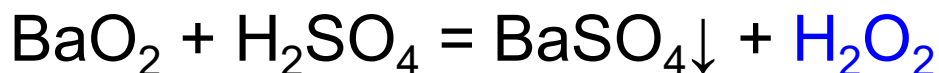
$$T_{\text{кип}} = 152\text{ }^{\circ}\text{C} \text{ (с разложением)}$$

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

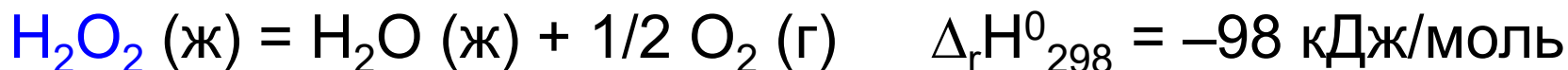
$$\mu = 1.57 \text{ D}$$



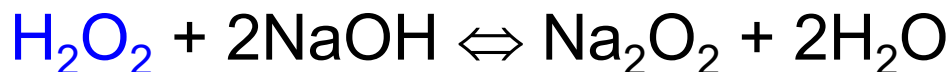
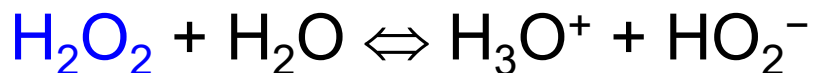
Получение:



Разложение:



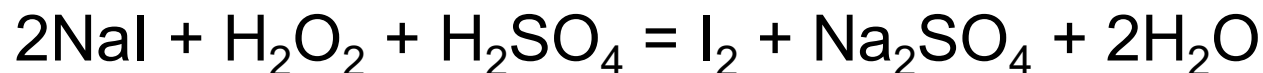
Кислота:



$$\text{pK}_a = 11.65$$

Red/OX свойства H_2O_2

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



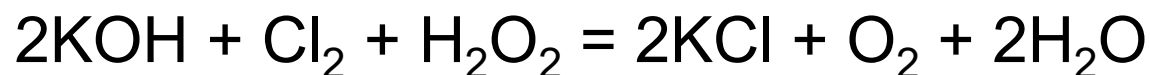
$$E^0 (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = +0.68 \text{ В}$$

3. Окислитель в щелочной среде



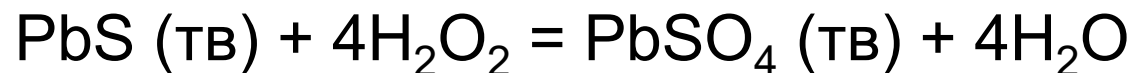
$$E^0 (\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-) = +1.14 \text{ В}$$

4. Восстановитель в щелочной среде



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

5. Гетерогенный окислитель



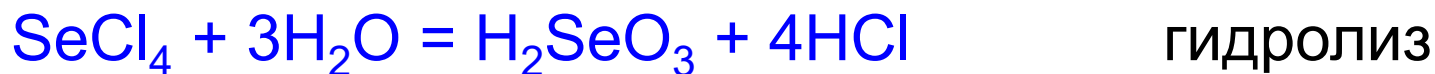
Галогениды серы, селена и теллура

	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
Cl	S_xCl_2 ($x \geq 3$)		Te_3Cl_2
	S_2Cl_2	Se_2Cl_2	
	SCl_2	$SeCl_2$	
	SCl_4 (разл. $< 0^\circ C$)	$SeCl_4$	$TeCl_4$
Br	S_2Br_2	Se_2Br_2	$TeBr$
		$SeBr_2$	$TeBr_2$
		$SeBr_4$	$TeBr_4$
			Te_2I
I			Tel
		SeI_4	Tel_4

Галогениды серы, селена и теллура

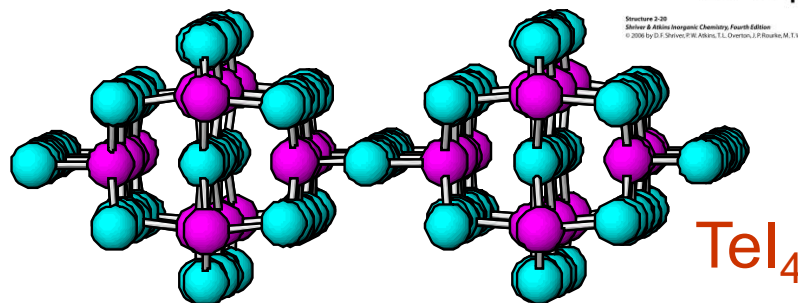
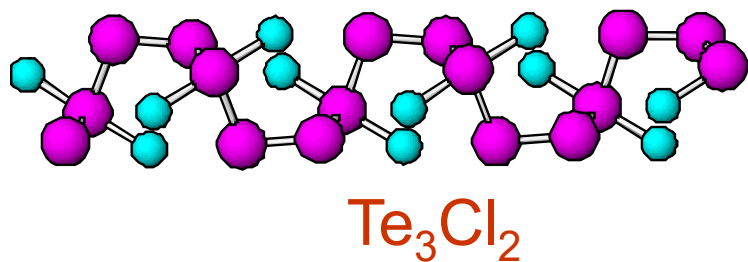
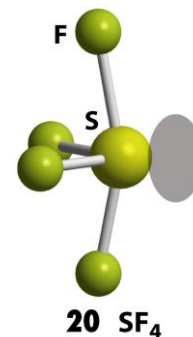
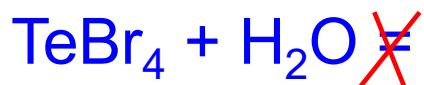
1. Галогениды S, Se – жидкости и газы, кроме тв. SeCl_4

Гигроскопичны, кроме SF_6



2. Галогениды теллура – твердые вещества, кроме TeF_6

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



Structure 2.20
Sutton & Allen Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D.F. Sutton, F.R. Allen, T.L. Overton, J.F. Rourke, M.T. Welton, and F.A. Armstrong

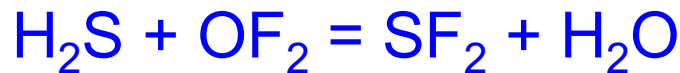
Получение галогенидов серы, селена и теллура

1. Прямым методом получают гексафториды S, Se, Te; S_2Cl_2 и S_2Br_2 ; $SeCl_4$ и $TeCl_4$; $SeBr_4$ и $TeBr_4$; все иодиды теллура

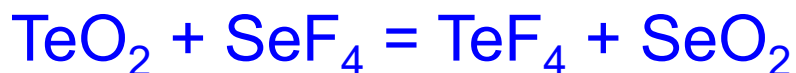
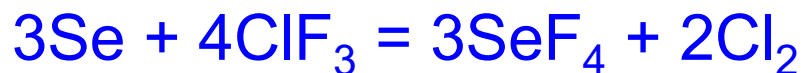
2. Получение низших галогенидов Se, Te



3. Получение дигалогенидов серы

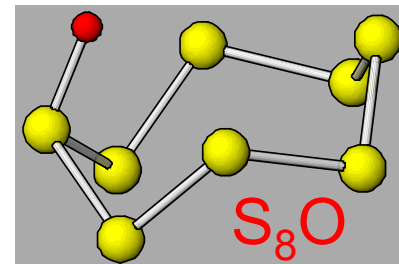


4. Получение тетрафторидов



Оксиды серы, селена и теллура

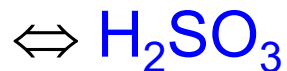
S, Se, Te образуют оксиды ЭO_2 и ЭO_3
Также известны S_8O , S_2O , SO , S_2O_3 , Se_2O_5



т.пл. = $-75.5\text{ }^\circ\text{C}$

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

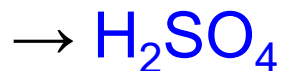
растворим в воде



т.пл. = $16.9\text{ }^\circ\text{C}$

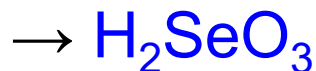
т.кип. = $44.8\text{ }^\circ\text{C}$

реагирует с водой



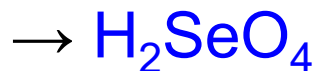
т.субл. = $315\text{ }^\circ\text{C}$

хорошо растворим



т.пл. = $118.5\text{ }^\circ\text{C}$

реагирует с водой



т.субл. = $450\text{ }^\circ\text{C}$

плохо растворим

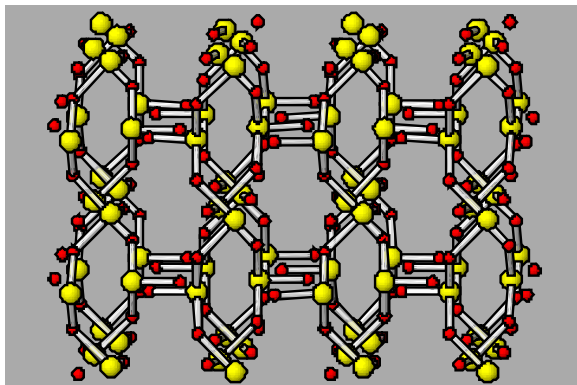


разлагается в
твердой фазе

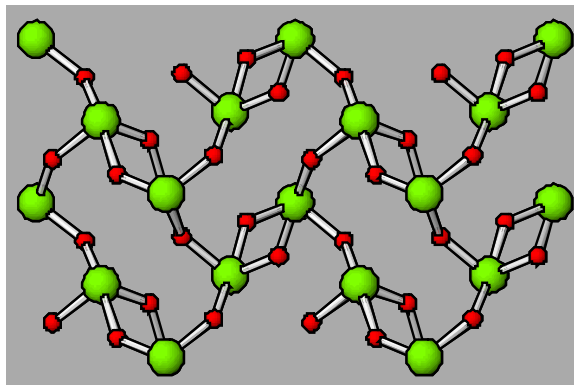
не растворим

Диоксиды серы, селена и теллура

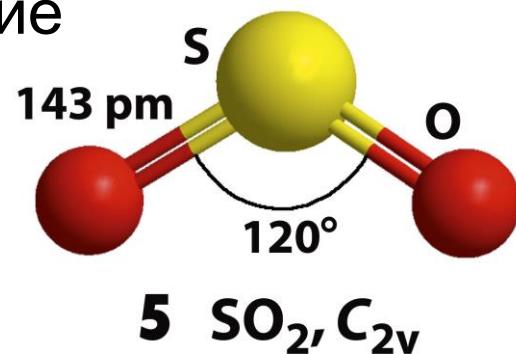
SO_2 , SeO_2 , TeO_2 имеют различное строение



SeO_2 , к.ч.=3

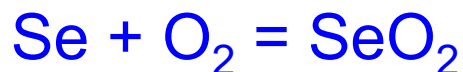


TeO_2 , к.ч.=4



SO_2
 sp^2 -гибридизация

Получение:



Растворимость в щелочах



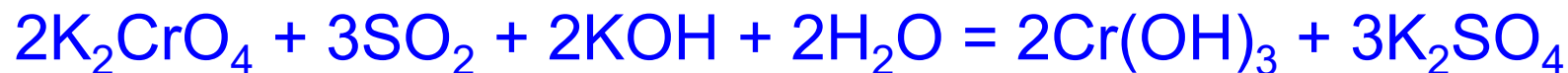
Свойства SO₂

1. Получение в промышленности:

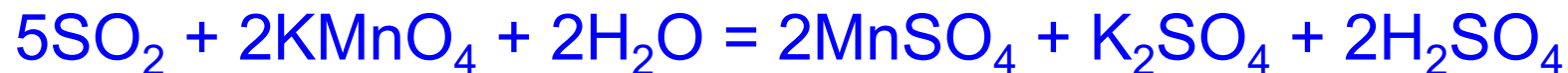


2. Растворимость: 40 л SO₂ в 1 л H₂O

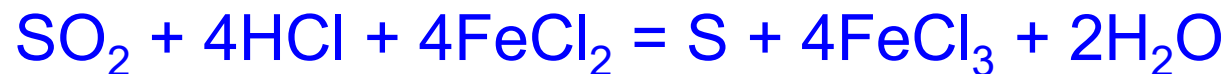
3. Восстановитель в щелочной среде:



4. Восстановитель в кислой среде:

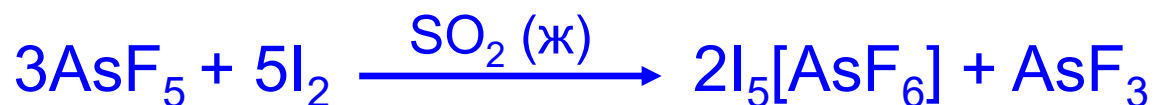


5. Слабый окислитель в кислой среде:

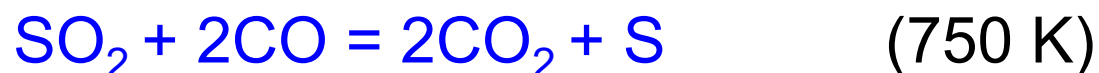


Свойства SO₂

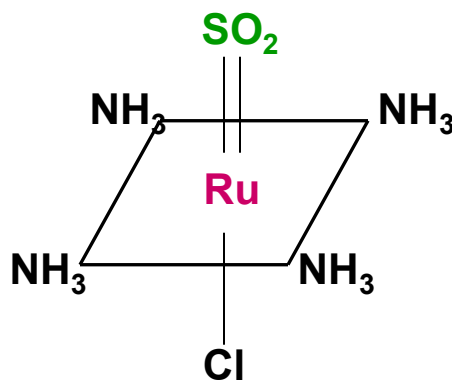
6. Растворитель



7. Окислитель в газовой фазе

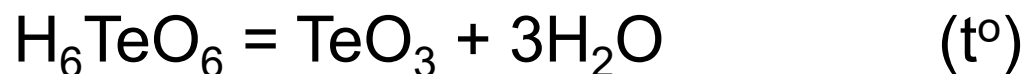
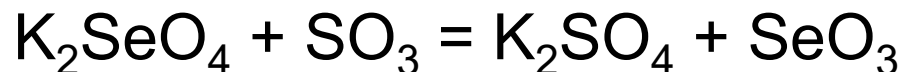


8. Лиганд в комплексных соединениях

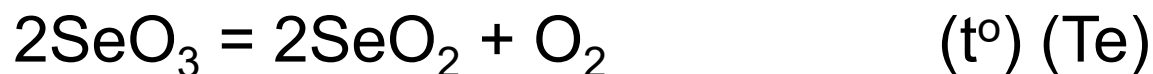


Триоксиды серы, селена и теллура

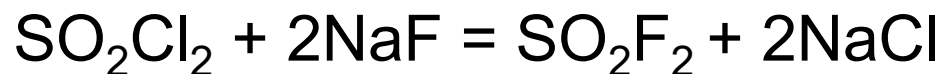
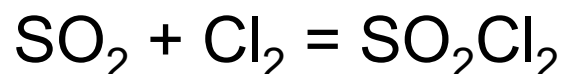
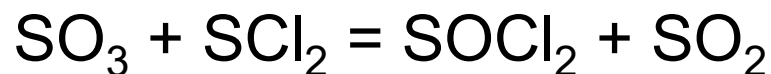
Получение



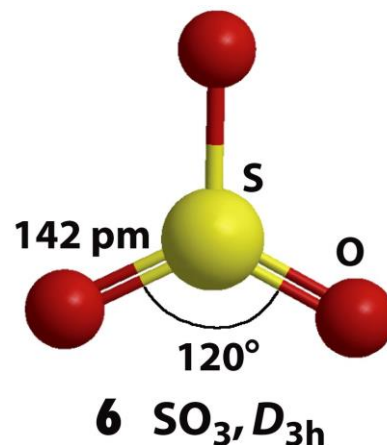
SeO_3 , TeO_3 неустойчивы при нагревании



Оксогоалогениды:

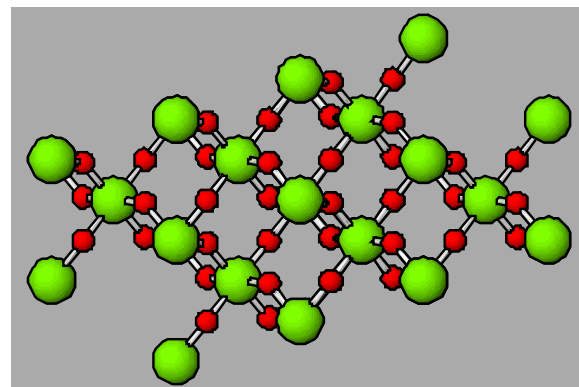


кат. С



Structure 15-6
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

SO_3
 sp^2 -гибридизация



TeO_3 , к.ч.=6

Кислородные кислоты S, Se, Te



сернистая

$$\text{pK}_{\text{a}1} = 1.82$$

$$\text{pK}_{\text{a}2} = 6.92$$

устойчива

только в р-ре



селенистая

$$\text{pK}_{\text{a}1} = 2.45$$

$$\text{pK}_{\text{a}2} = 7.3$$

гигроскопичные

белые крист.



теллуристая

$$\text{pK}_{\text{a}1} = 2.51$$

$$\text{pK}_{\text{a}2} = 7.7$$

белые кристаллы

плохо растворимы



серная

$$\text{pK}_{\text{a}1} = -3.1$$

$$\text{pK}_{\text{a}2} = 1.92$$

вязкая жидкость

растворяет SO_3



селеновая

$$\text{pK}_{\text{a}1} = -2$$

$$\text{pK}_{\text{a}2} = 2.01$$

жидкость

т.пл. = -57°C



ортотеллуровая

$$\text{pK}_{\text{a}1} = 7.68$$

$$\text{pK}_{\text{a}2} = 11.3$$

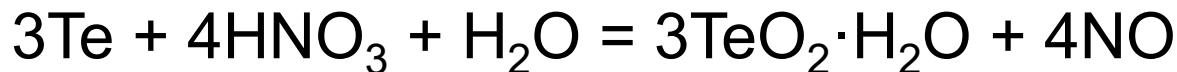
белые кристаллы

растворяется

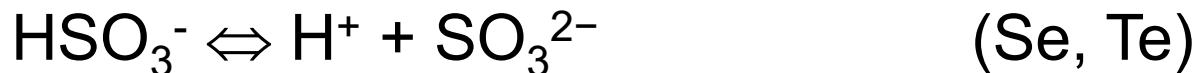
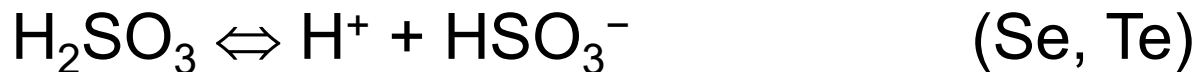
только при t°

Кислородные кислоты S, Se, Te (IV)

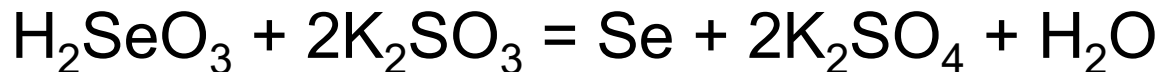
1. Получение



2. Диссоциация



3. Red/Ox свойства



Получение и свойства H₂SO₄

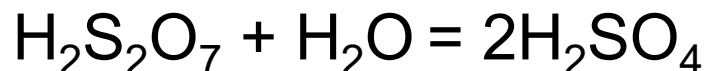
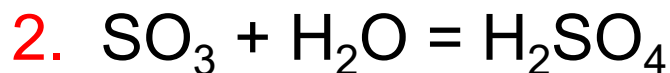
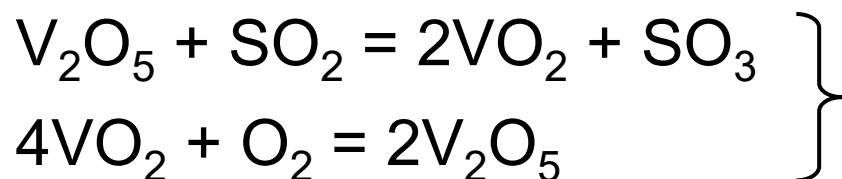
1. Контактный процесс



При низких Т мала скорость реакции

При высоких Т равновесие сдвигается влево

Катализатор V₂O₅/SiO₂/K₂SO₄



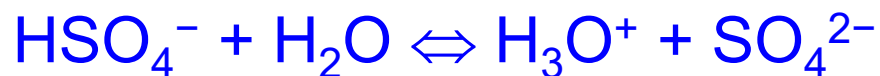
растворение SO₃

получение олеума

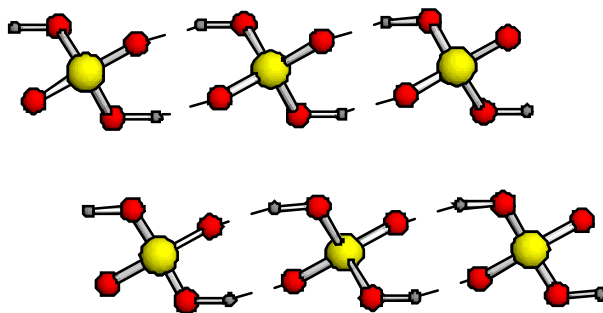
разбавление олеума

Получение и свойства H₂SO₄

3. Сильная кислота



4. Минерализатор



Получение и свойства H₂SO₄

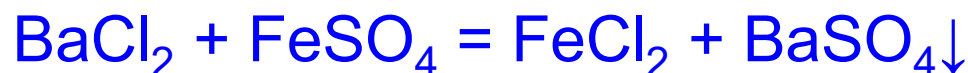
5. Окислитель при $c > 70\%$



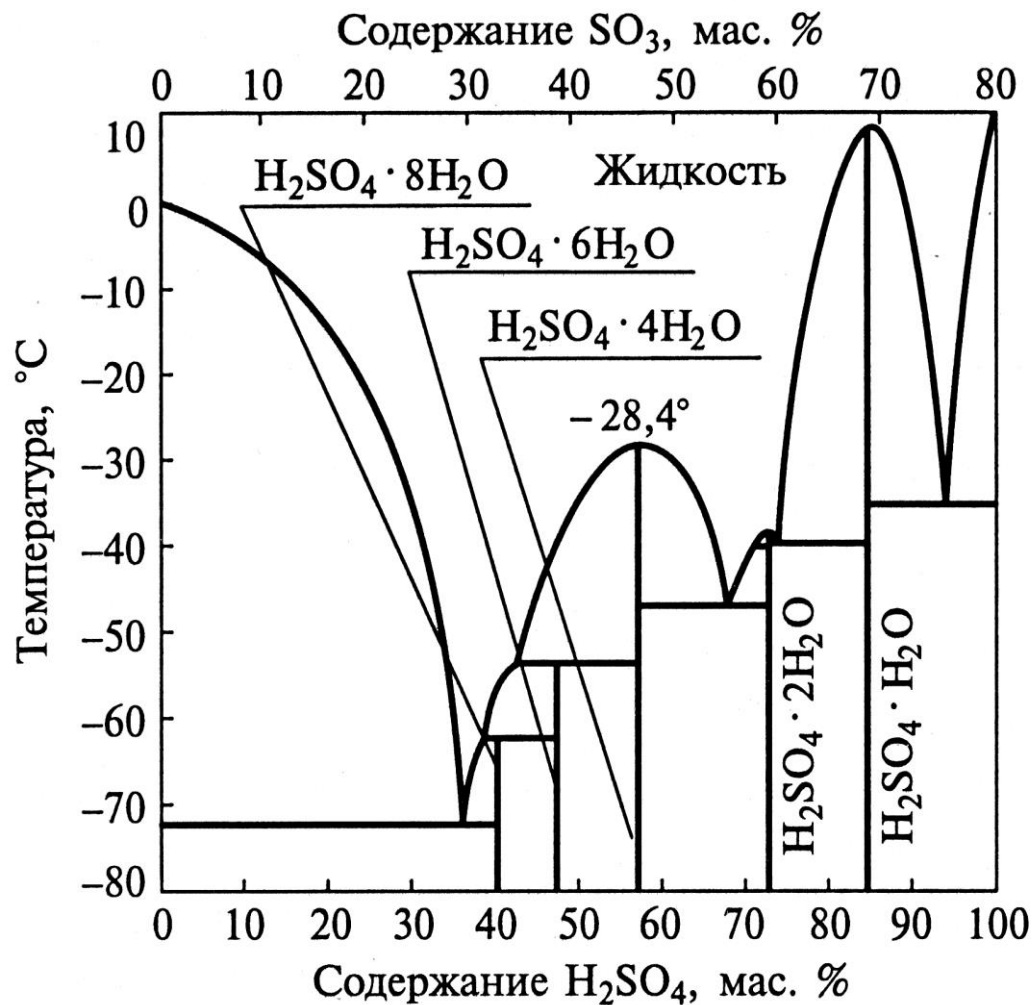
$$E(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_2) = 0.16 \text{ В}$$

6. Образует соли – сульфаты

Растворимы в воде, кроме $\text{M}^{\text{II}}\text{SO}_4$

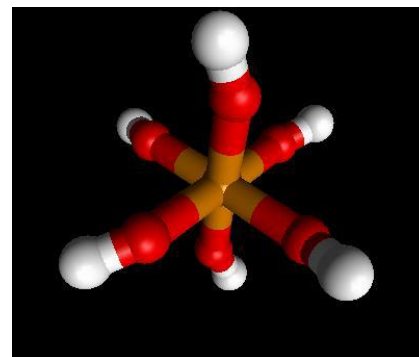
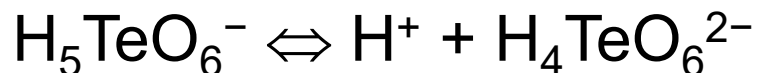
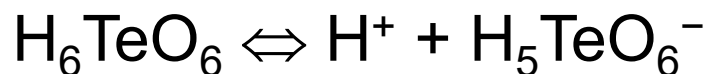


Фазовая диаграмма $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$



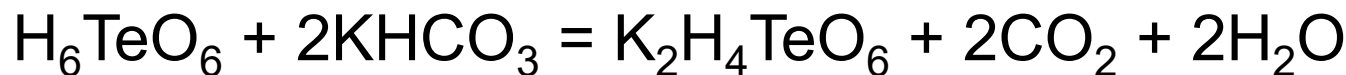
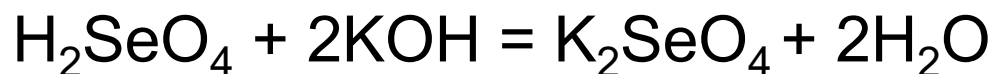
Кислородные кислоты Se, Te (VI)

1. Диссоциация

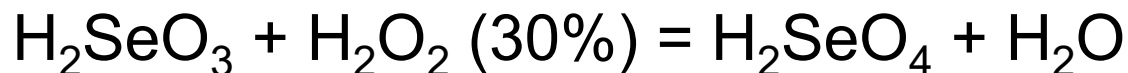


H_6TeO_6

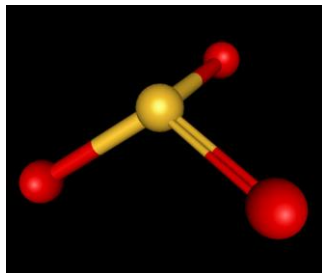
2. Свойства



3. Получение

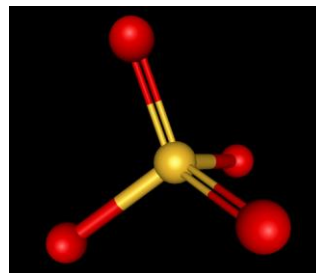
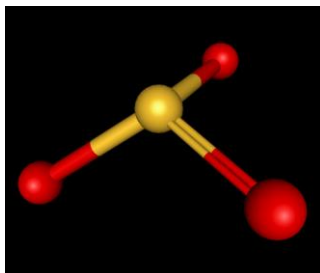


Сравнение силы кислот



Ослабление π -связи Э–О

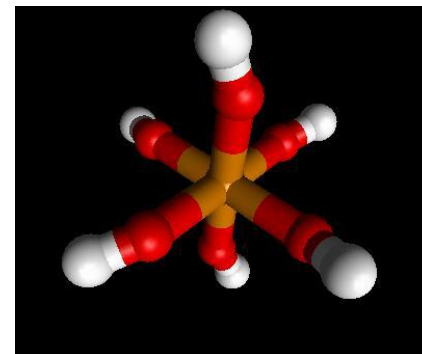
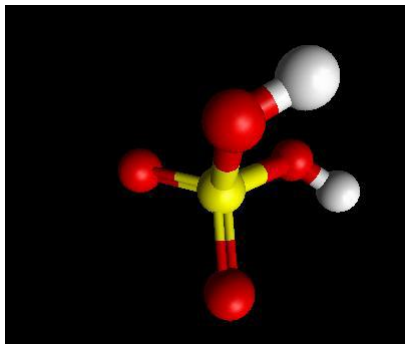
Уменьшение силы кислот



Увеличение числа связей Э=О

Увеличение силы кислот

Сравнение силы кислот

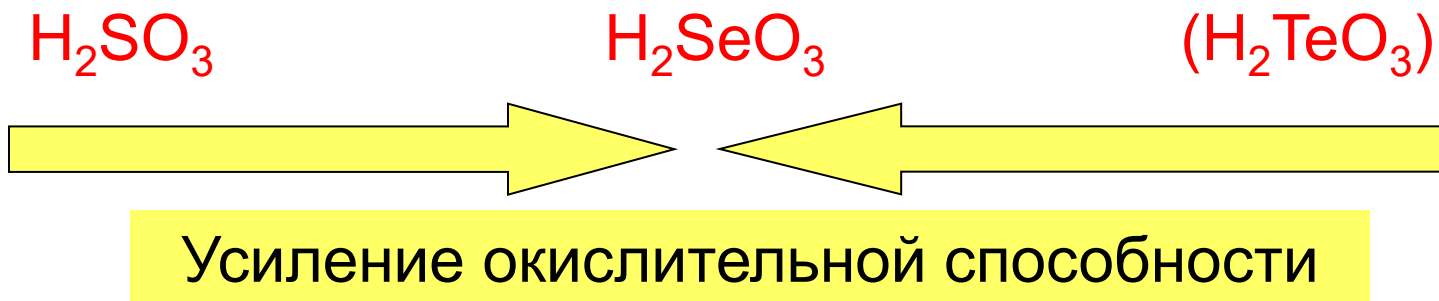


Ослабление π -связи Э–О

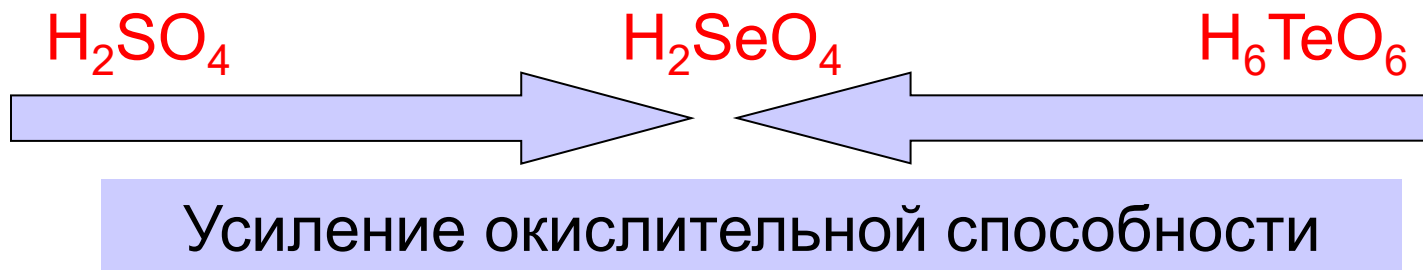
Уменьшение числа связей Э=О

Уменьшение силы кислот

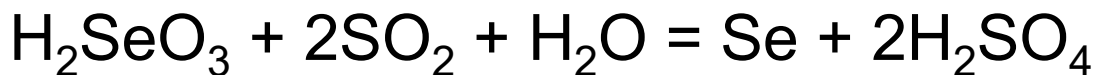
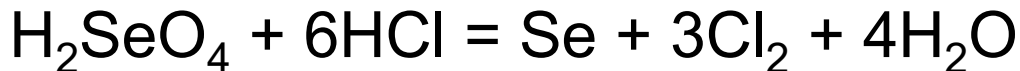
Окислительные свойства кислот



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

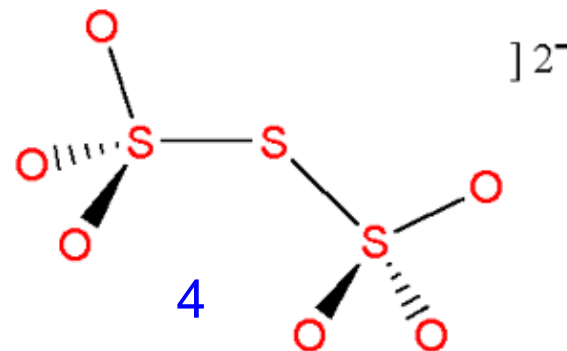
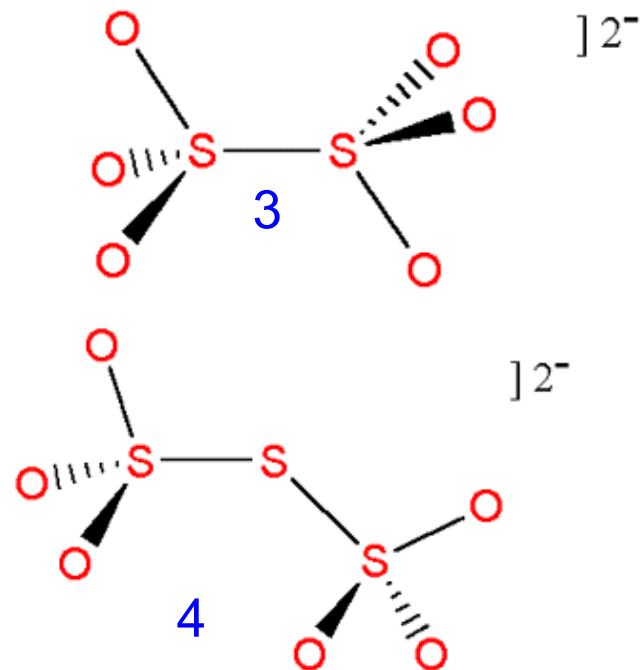
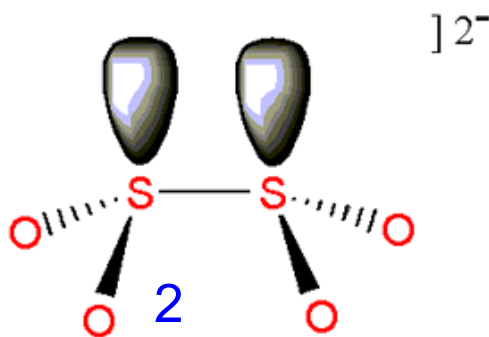
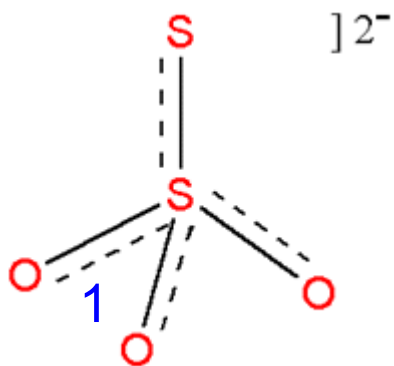


Экранирование !

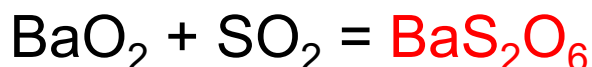
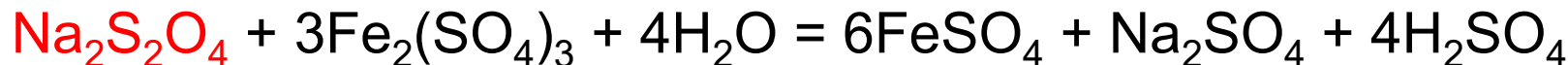
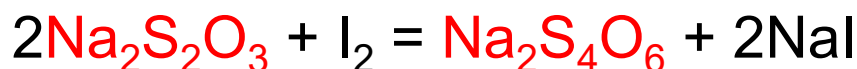


Кислородные кислоты со связью S-S

- | | | | |
|-------------------------------------|---------------|-------------|---|
| 1. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | тиосерная | тиосульфат | $\text{pK}_{\text{a}1} = 0.6$; $\text{pK}_{\text{a}2} = 1.74$ |
| 2. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ | дитионистая | дитионит | $\text{pK}_{\text{a}1} = 0.35$; $\text{pK}_{\text{a}2} = 2.45$ |
| 3. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ | дитионовая | дитионат | $\text{pK}_{\text{a}1} = 0.12$ |
| 4. $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$ | трितिоновая | тритионат | |
| 5. $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ | тетратионовая | тетратионат | |
| 6. $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ | политионовые | политионаты | |
| (x = 5...20) | | | |

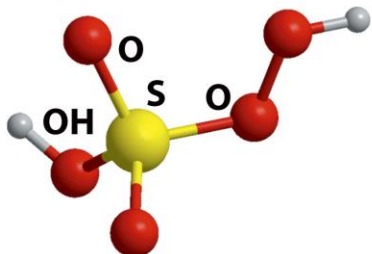


Получение и свойства тиокислот



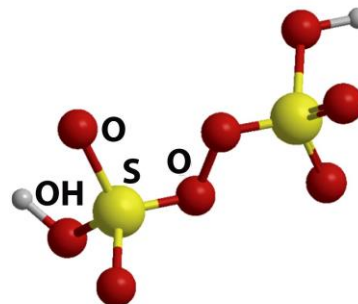
Пероксокислоты серы

1. H_2SO_5 кислота Каро (пероксомonosерная) окислитель
2. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ пероксодисерная сильный окислитель



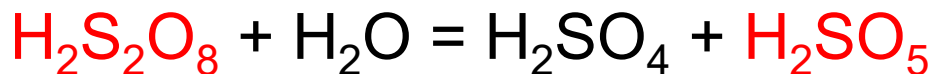
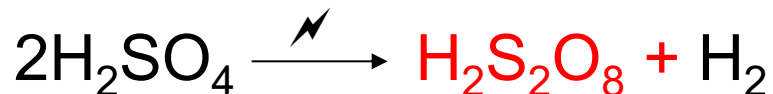
19 Peroxomonosulfuric acid, H_2SO_5

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



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

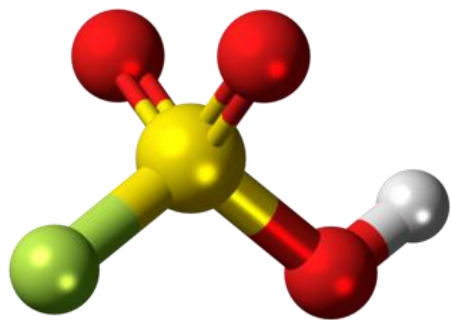
Галогенокислоты серы

1. HSO_3F фторсульфоновая **очень сильная к-та**

т.пл. = $-88\text{ }^{\circ}\text{C}$, т.кип. = $167\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pK}_a \approx -9$

2. HSO_3Cl хлорсульфоновая **очень сильная к-та**

т.пл. = $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, т.кип. = $152\text{ }^{\circ}\text{C}$



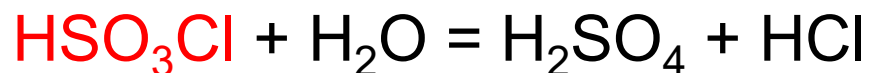
Соли:

1. Фторсульфонаты
2. Хлорсульфонаты



Галогенокислоты серы

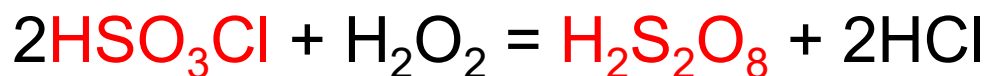
Гидролиз:



Свойства:



«волшебная кислота» ($\text{pK}_a \approx -23$)



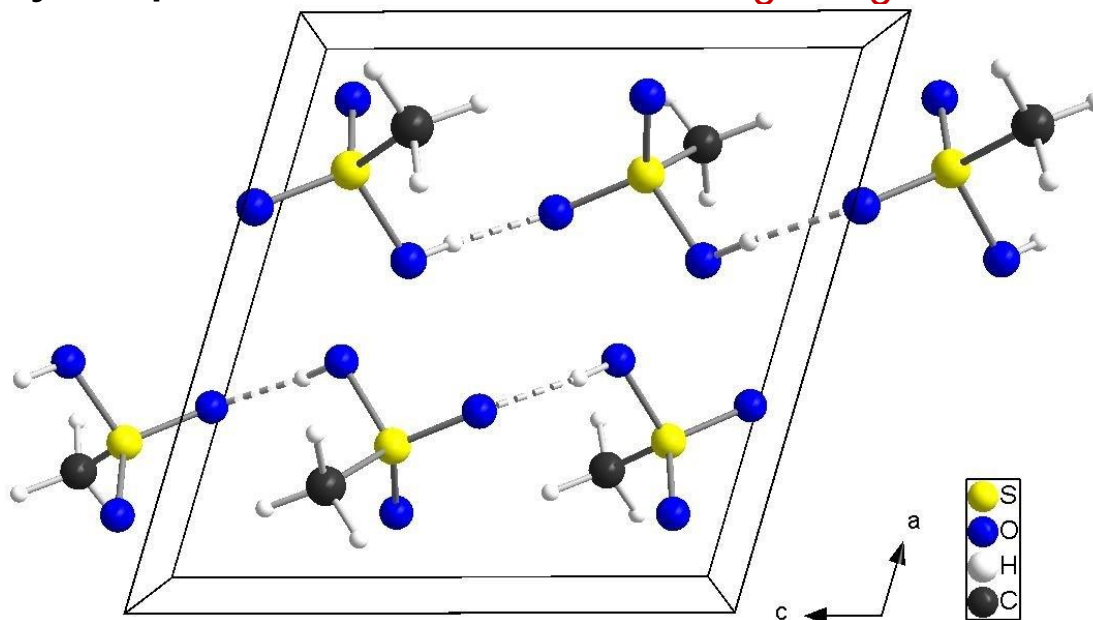
Бромсульфоновая кислота неустойчива:



Иодсульфоновая кислота неизвестна

Органосульфоновые кислоты

1. Общая формула RSO_3H , где $\text{R} = \text{Alk}, \text{Ar}$
2. Метансульфоновая кислота $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$



Получение:



Сильная кислота, $\text{pK}_a = -1.9$; $T_{\text{пл.}} = 19^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип.}} = 165^\circ\text{C}$

Соли – мезилаты:



Галогенметансульфоновые кислоты

1. Трифторметансульфоновая кислота $(\text{CF}_3)\text{SO}_3\text{H}$

$\text{pK}_a \approx -15$; соли – «трифлаты»

Т.пл. $-40\text{ }^\circ\text{C}$, Т.кип. $= 160\text{ }^\circ\text{C}$

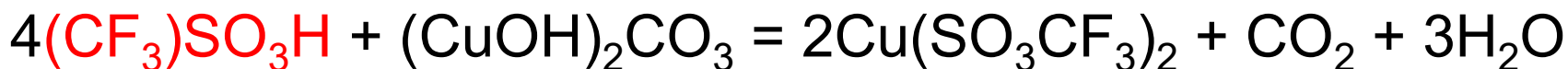
Получение:



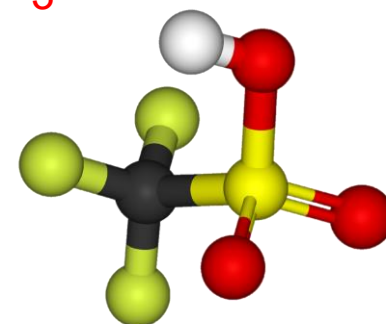
Образует кристаллогидраты:



Соли



2. Известны аналоги $(\text{CCl}_3)\text{SO}_3\text{H}$ и $(\text{CBr}_3)\text{SO}_3\text{H}$ и их соли



$(\text{CF}_3)\text{SO}_3\text{H}$

Галогенметансульфоновые кислоты

1. Трифторметансульфоновая кислота $(\text{CF}_3)\text{SO}_3\text{H}$

$\text{pK}_a \approx -15$; соли – «трифлаты»

Т.пл. \rightarrow

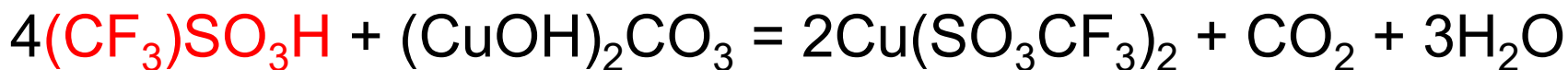
Получение:



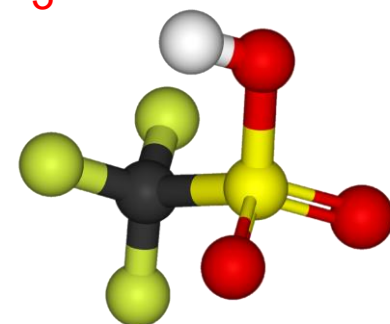
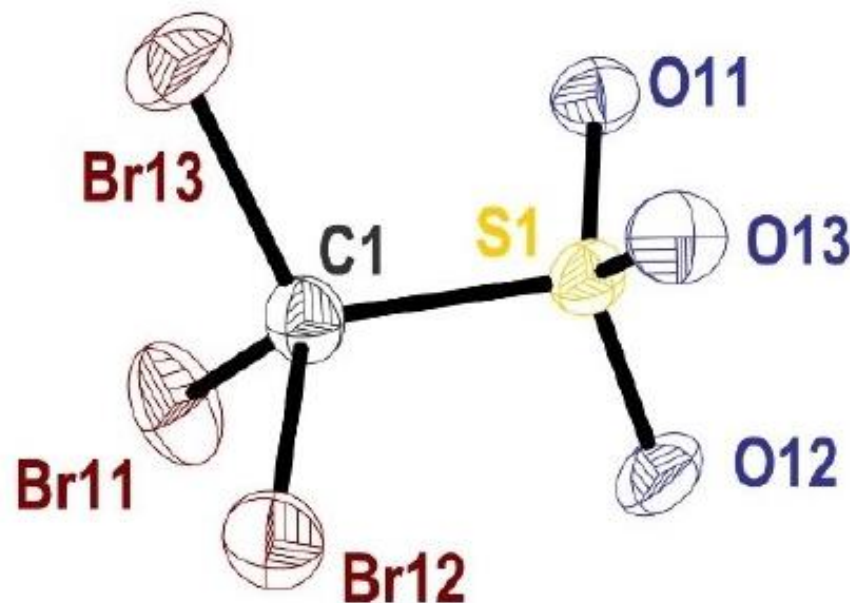
Образует кри



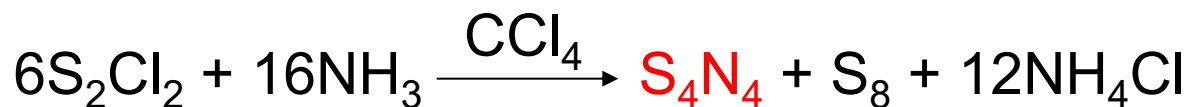
Соли



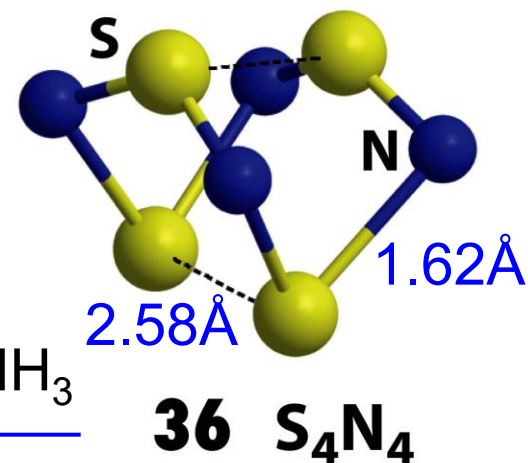
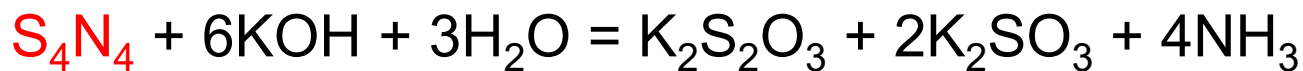
2. Известны аналоги $(\text{CCl}_3)\text{SO}_3\text{H}$ и $(\text{CBr}_3)\text{SO}_3\text{H}$ и их соли



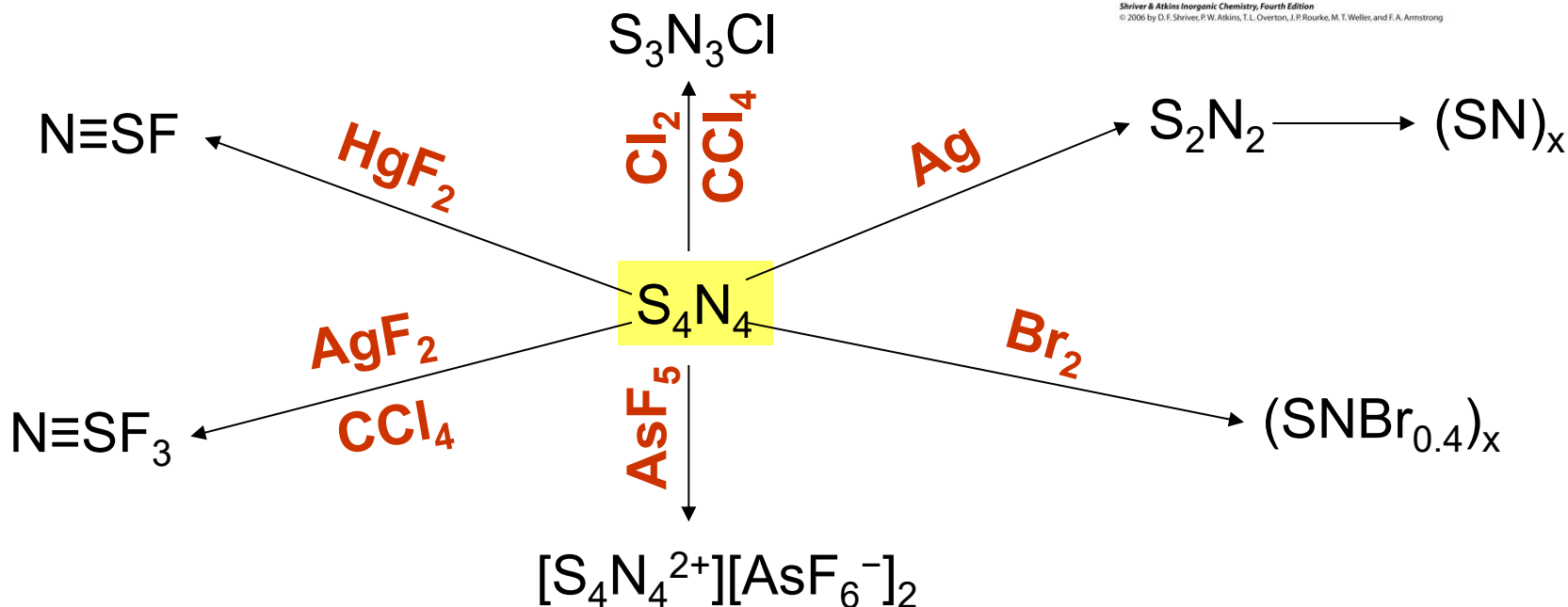
Соединения серы с азотом



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 $Se > Te \approx S$.