

# Элементы 16й группы Халькогены

## 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 |                 |    |    |    |           |     |    |

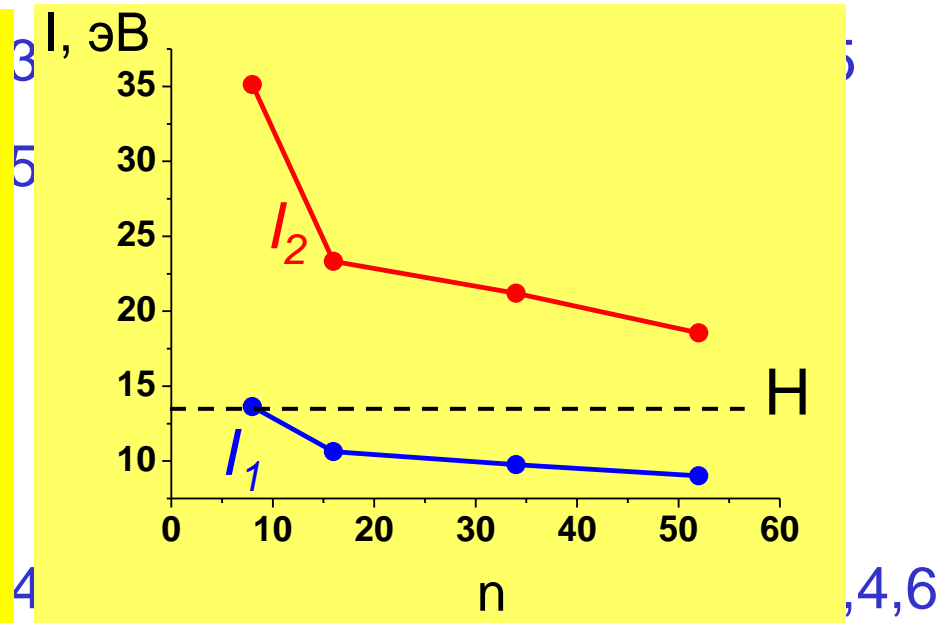
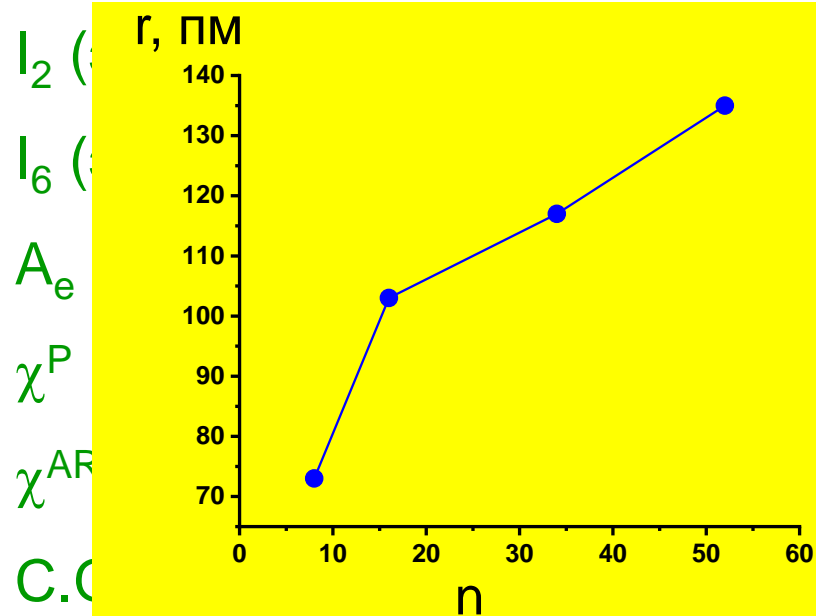
**O** – кислород, **S** – сера, **Se** – селен, **Te** – теллур, **Po** – полоний

# 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                |



# 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

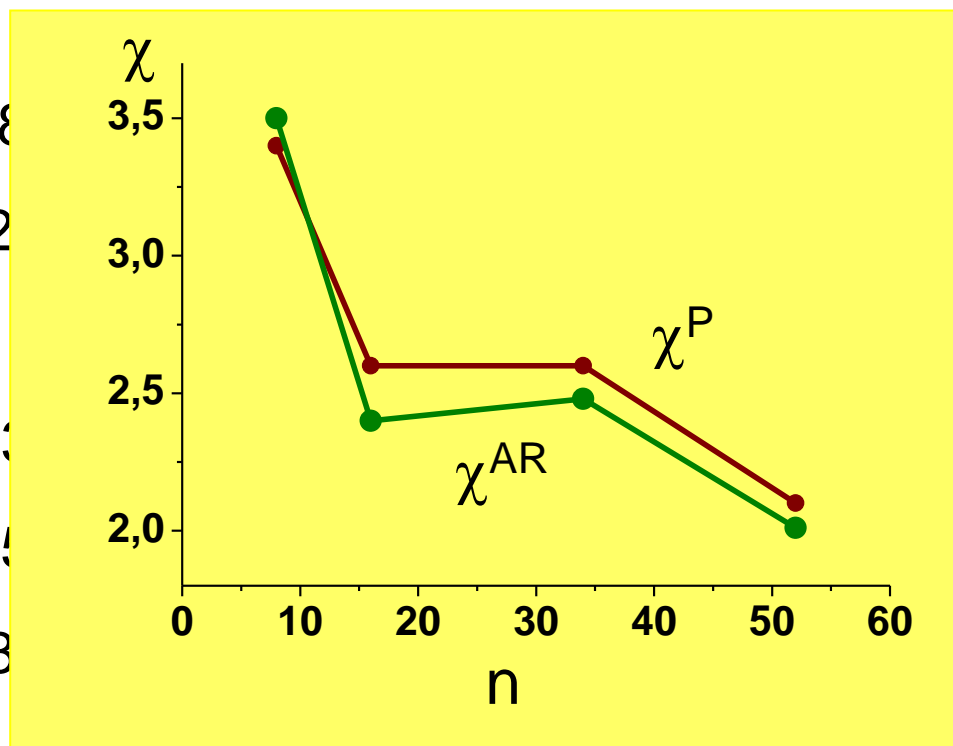
С.О.

-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.<br>газ                   | желтое<br>ТВ. В-ВО       | серое<br>ТВ. В-ВО    | серое<br>ТВ. В-ВО |
| Т.пл., °С   | -219                            | 120                      | 220                  | 450               |
| Т.кип., °С  | -183                            | 446                      | 685                  | 990               |
| Аллотропия  | O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> | ромбическая<br>моноклин. | кристалл.<br>аморфн. | —                 |
| Строение  | молекулы                        | молекулы,<br>полимеры    | полимер,<br>молекулы | полимер           |
| $\Delta H^{\circ}_{\text{дисс}}(298)$ ,<br>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

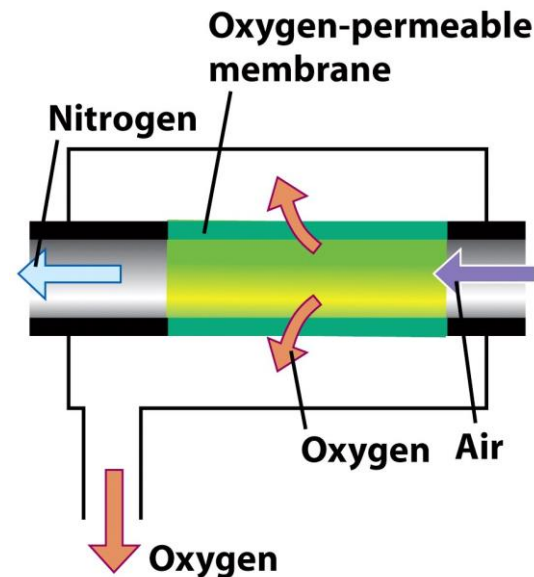


Figure 14-3  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by D.F. Shriver, P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller, and F.A. Armstrong



# 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



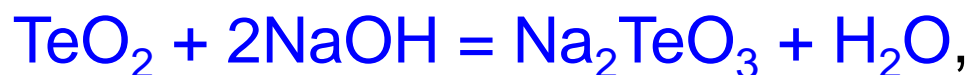
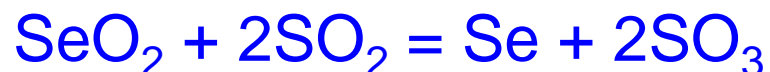
HgS

# Нахождение в природе и получение

## Селен, теллур

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

Получают из отходов медного производства



далее электролиз раствора



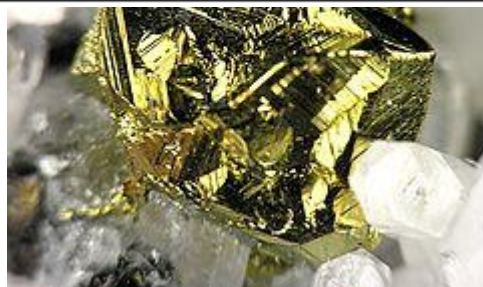
$\text{CuFeS}_2$

# Нахождение в природе и получение

## Селен, теллур

Сопутствуют селен в минералах  $\text{CuFeS}_2$

|    |       |    |       |    |       |    |        |    |        |
|----|-------|----|-------|----|-------|----|--------|----|--------|
| 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 |

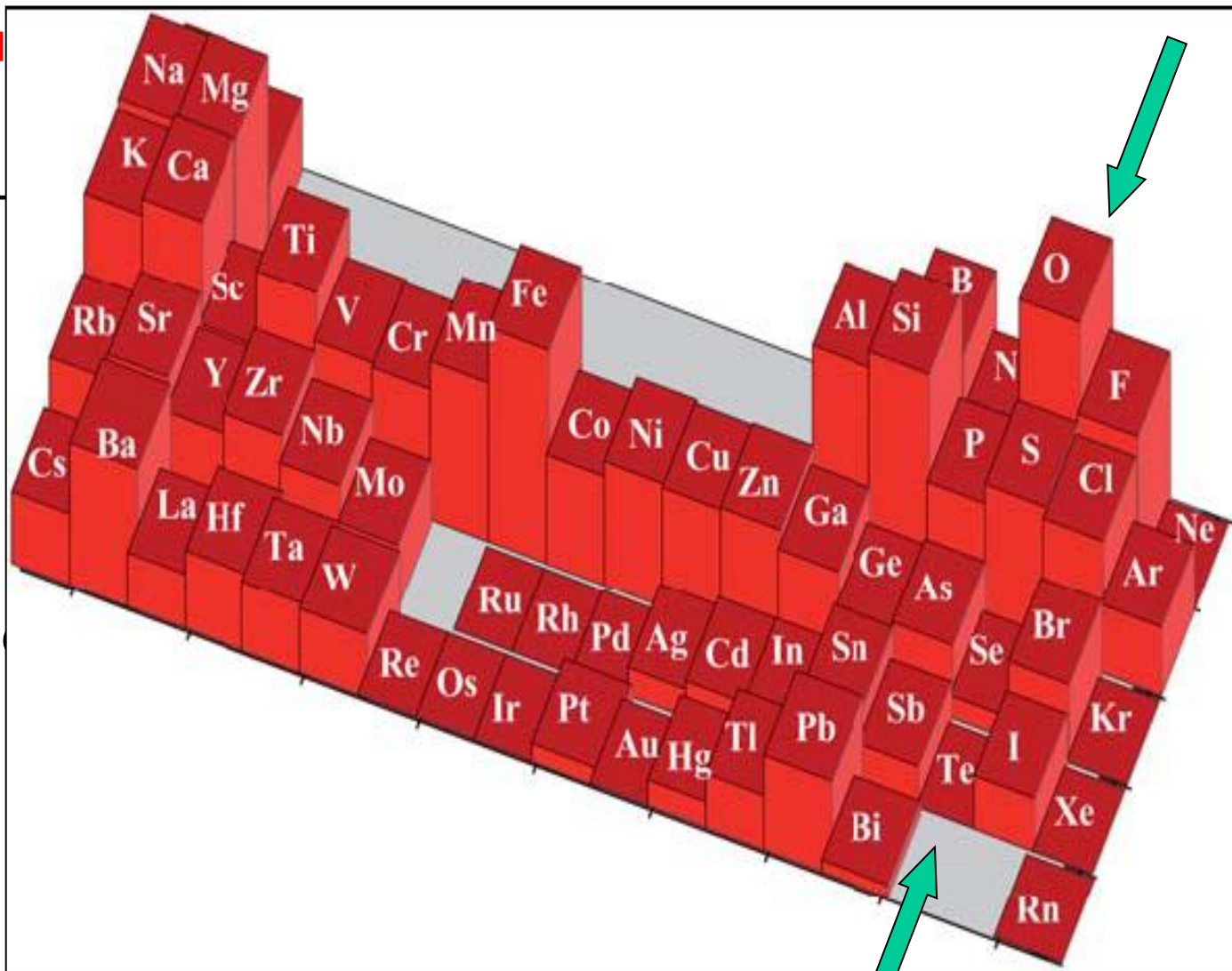


# Нахождение в природе и получение

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

# 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  $20^\circ C$ )

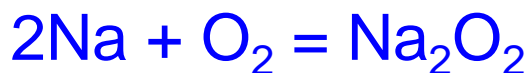
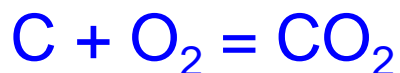
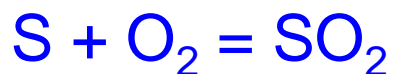
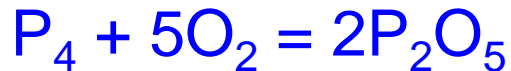
Хорошо растворим в неполярных растворителях

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



# Свойства кислорода

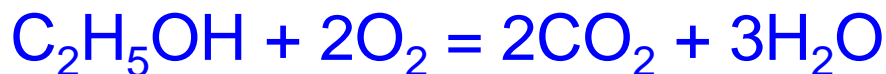
## 3. Окисляет металлы и неметаллы



} неметаллы

} металлы

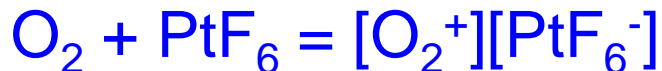
## 4. Окисляет органические и неорганические соединения



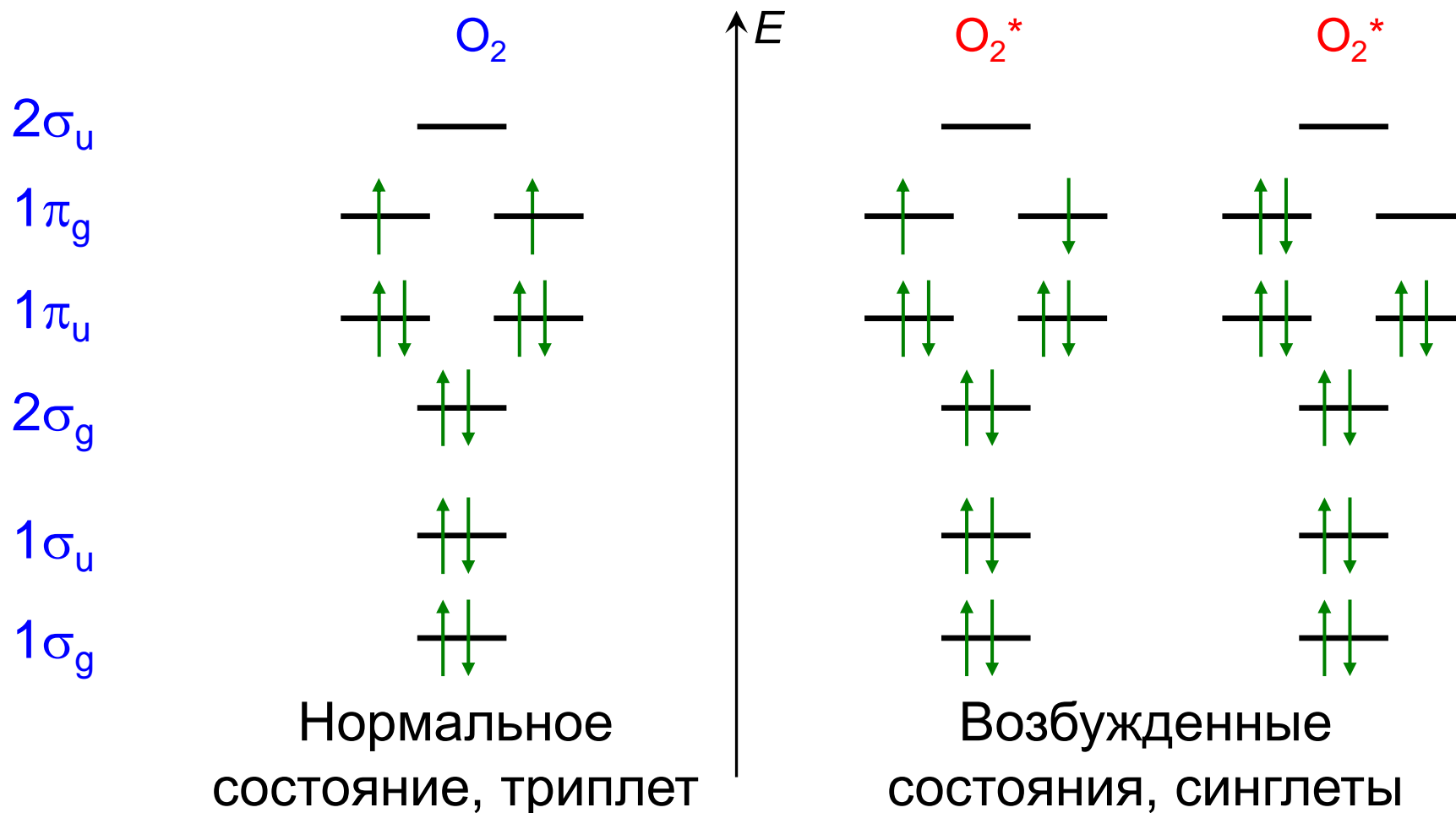
} органические

} неорганические

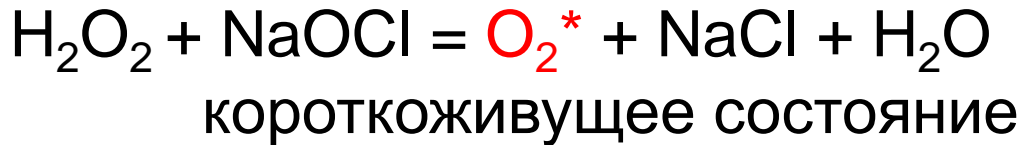
## 5. Окисляется сильными окислителями



# Молекулярный кислород



$$\Delta E = 92 \text{ кДж/моль}$$





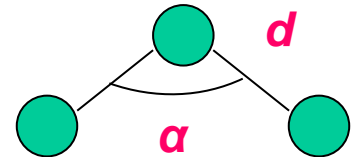
# Озон

## 1. Озон ( $O_3$ )

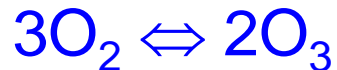
газ голубого цвета при н.у., с сильным запахом  
диамагнитен

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  $\approx 10\%$

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

# Озон

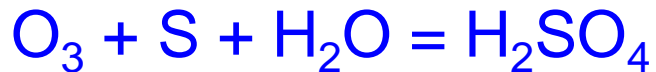
## 3. Сильнейший окислитель



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



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



в кислой среде



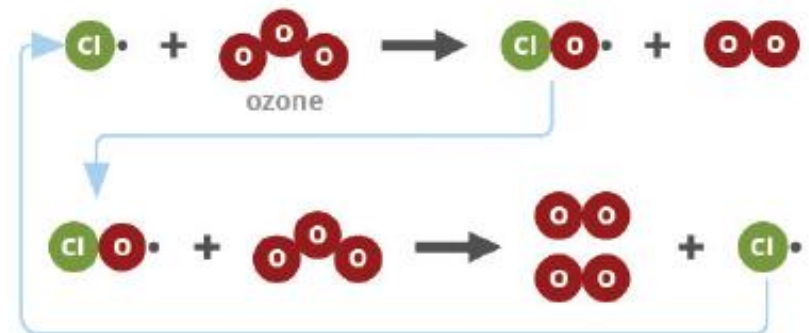
в щелочной среде



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

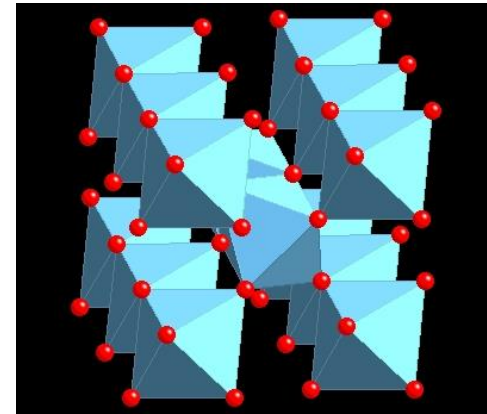


высокие к.ч., ионная связь, реагируют с водой

### 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



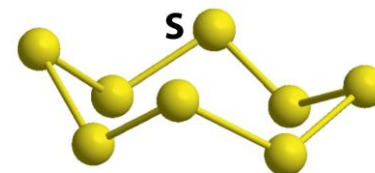
### 3. Оксиды p- и d-элементов в высоких с.о.

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  ${}^1S_\infty$   
 $d(S-S) = 205-207$  пм

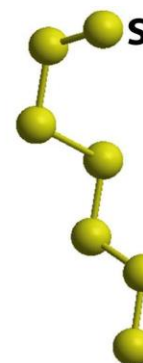


2  $S_8$

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 ( ${}^1Te_\infty$ )

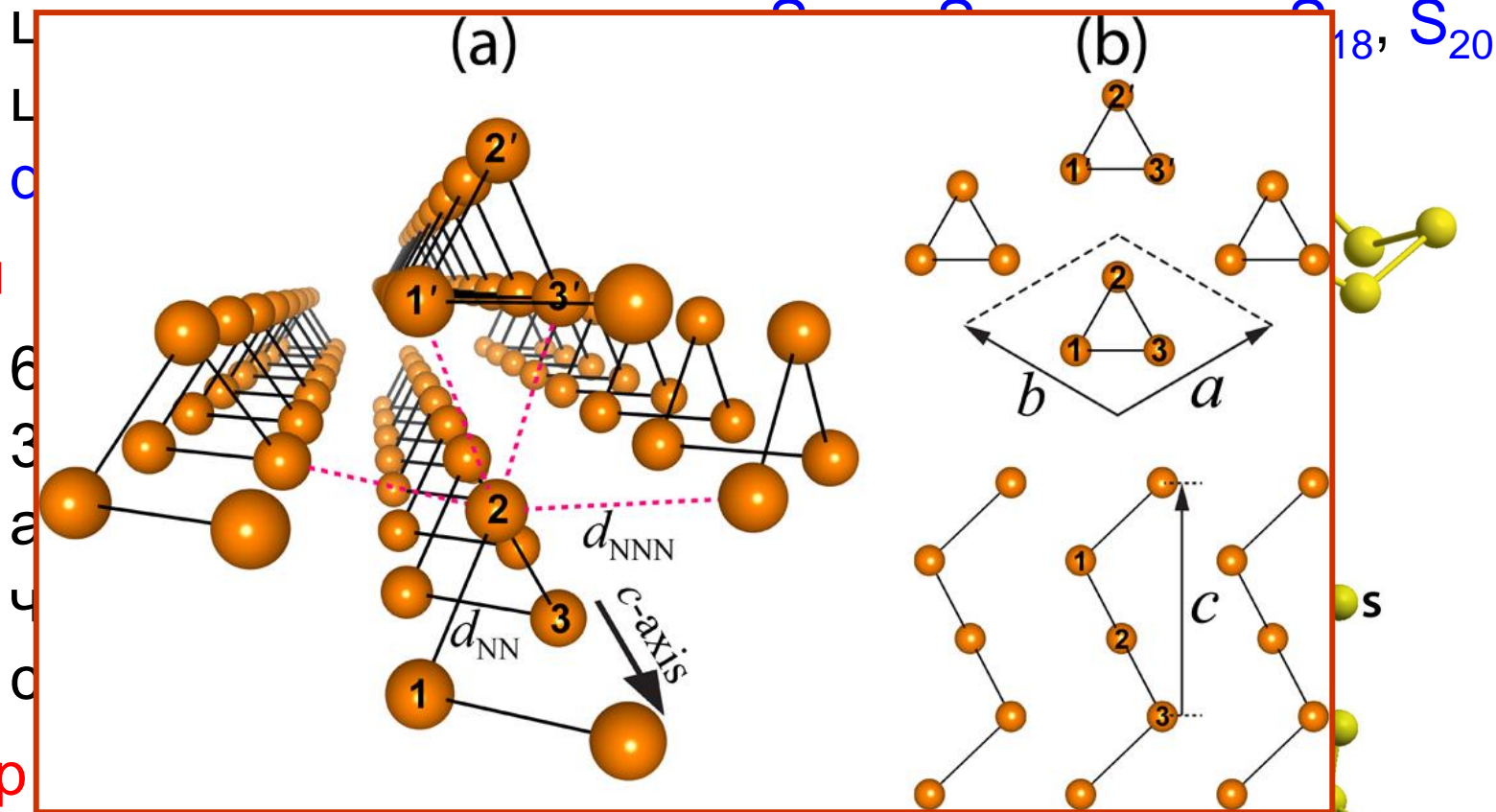
катенация вместо  $\pi$  связи !

# Аллотропия серы, селена и теллура

Серя

Селен

Теллур



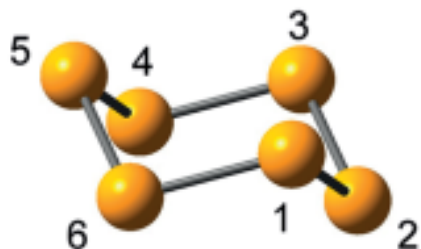
только кристаллический ( ${}^1\text{Te}_\infty$ )

катенация вместо  $\pi$  связи !

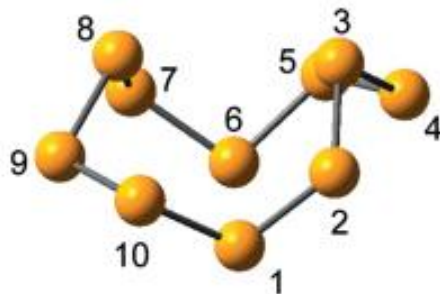
$3 S_n$

# Аллотропия серы, селена и теллура

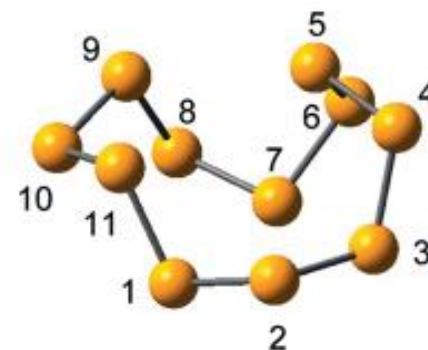
Se<sub>6</sub>



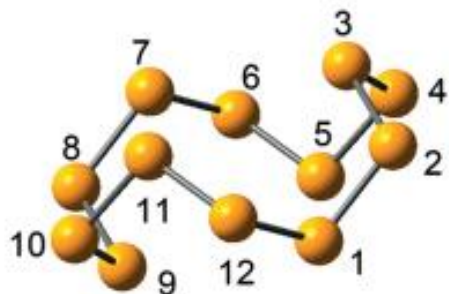
Se<sub>10</sub>



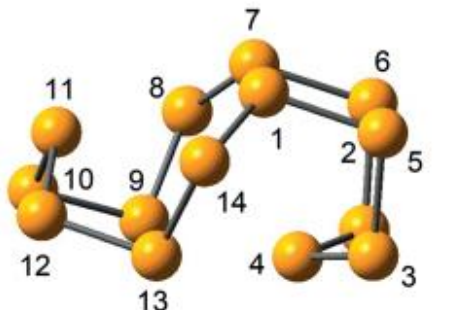
Se<sub>11</sub>



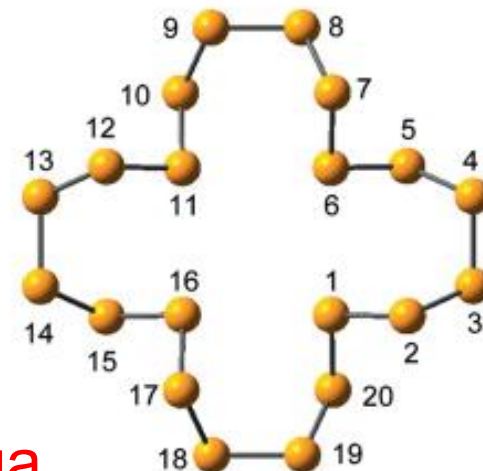
Se<sub>12</sub>



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

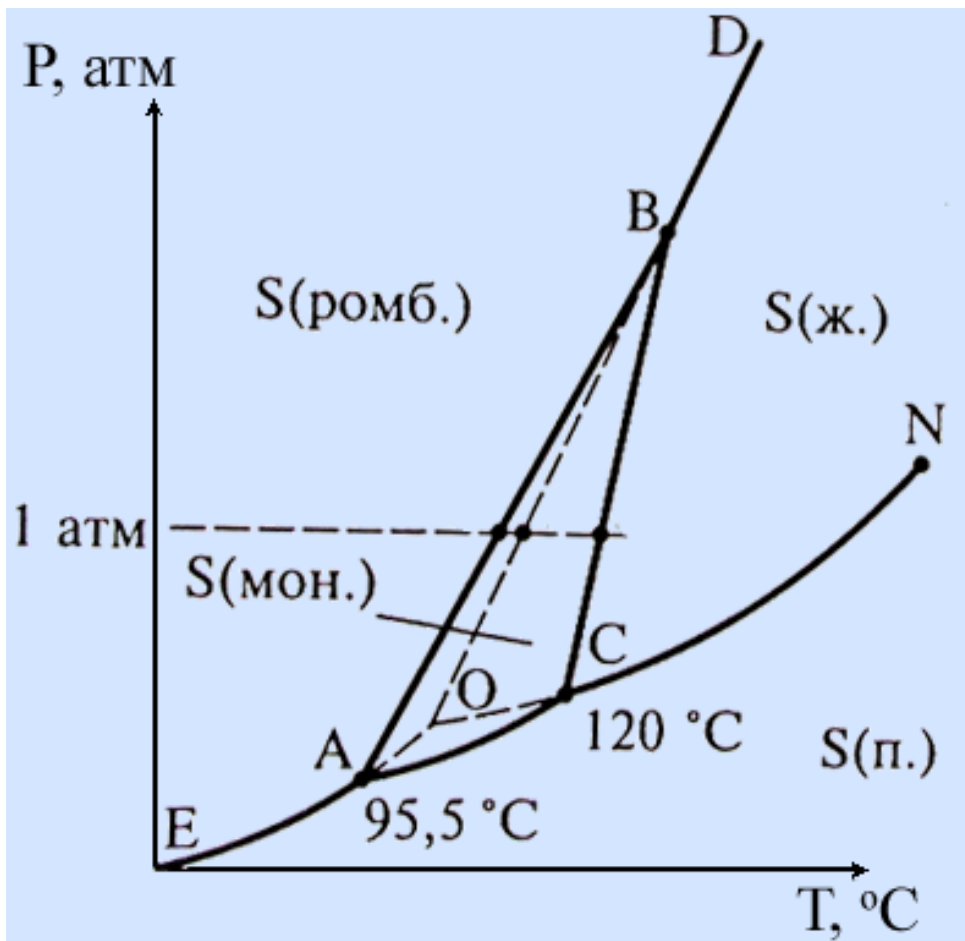


Se<sub>20</sub>



Циклические формы селена

# Диаграмма состояния серы



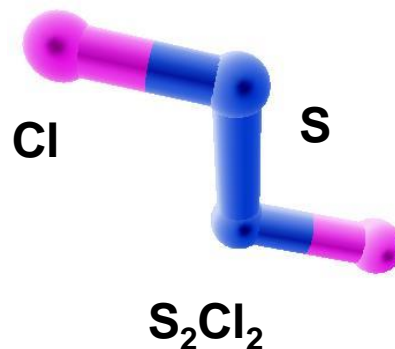
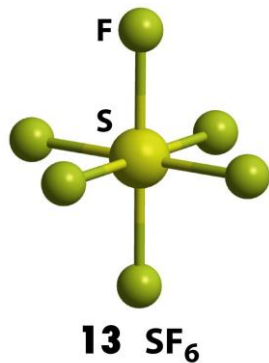


# Свойства серы, селена и теллура

|  | S  | Se   | Te                                  |
|--|--|--|-------------------------------------|
| Отношение к O <sub>2</sub>                           | горит<br>→ SO <sub>2</sub>                         | горит<br>→ SeO <sub>2</sub>                        | горит<br>→ 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><br>CS <sub>2</sub> | не растворяются                                    |                                     |
| Взаимодействие с<br>неметаллами                      | кроме Ng<br>I <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , Se   | кроме Ng<br>I <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , S, C | только O <sub>2</sub><br>и галогены |
| Взаимодействие с<br>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

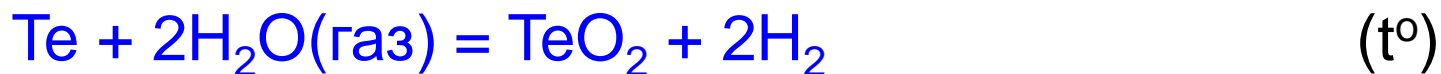


# Свойства серы, селена и теллура

## 2. Горение

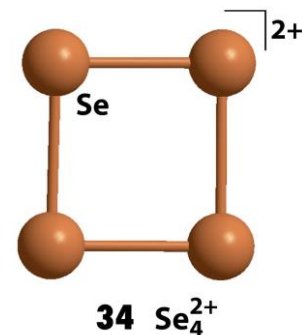
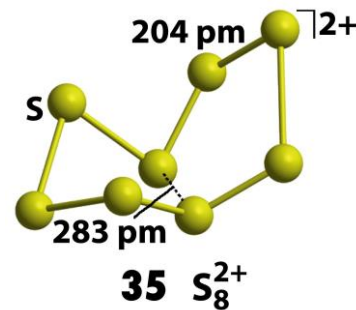
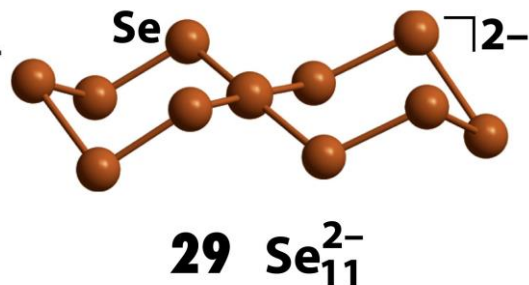
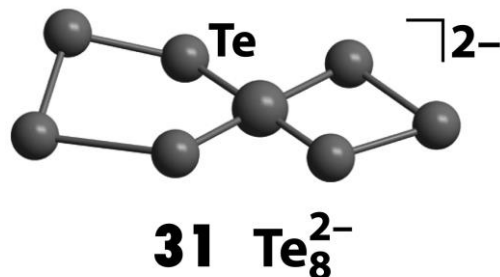
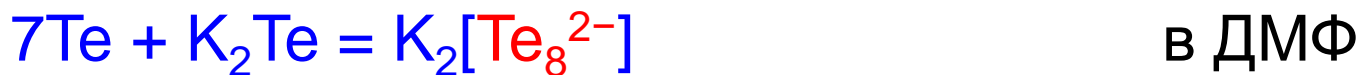


## 3. Окисление



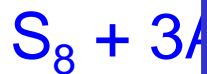
# Свойства серы, селена и теллура

## 4. Образование поликатионов и полианионов



# Свойства серы, селена и теллура

## 4. Образование

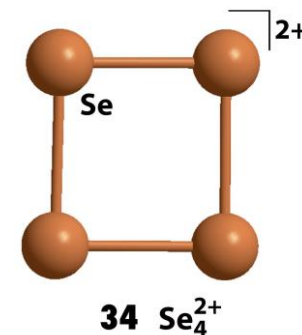
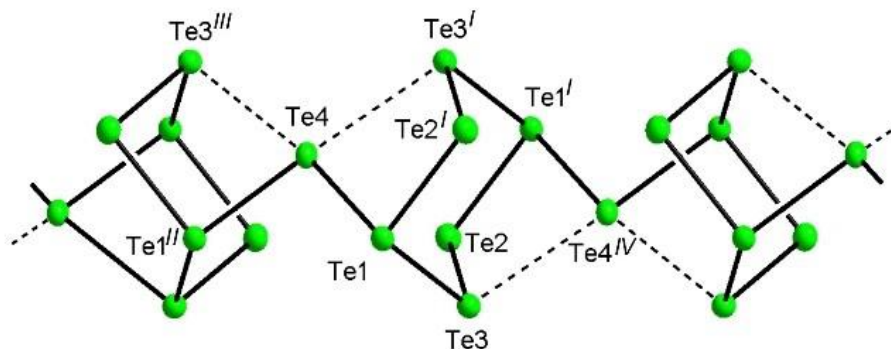
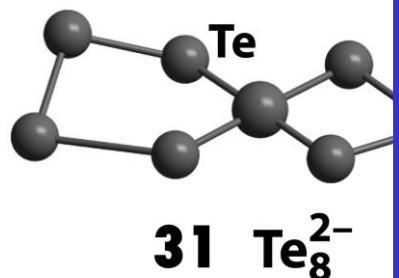
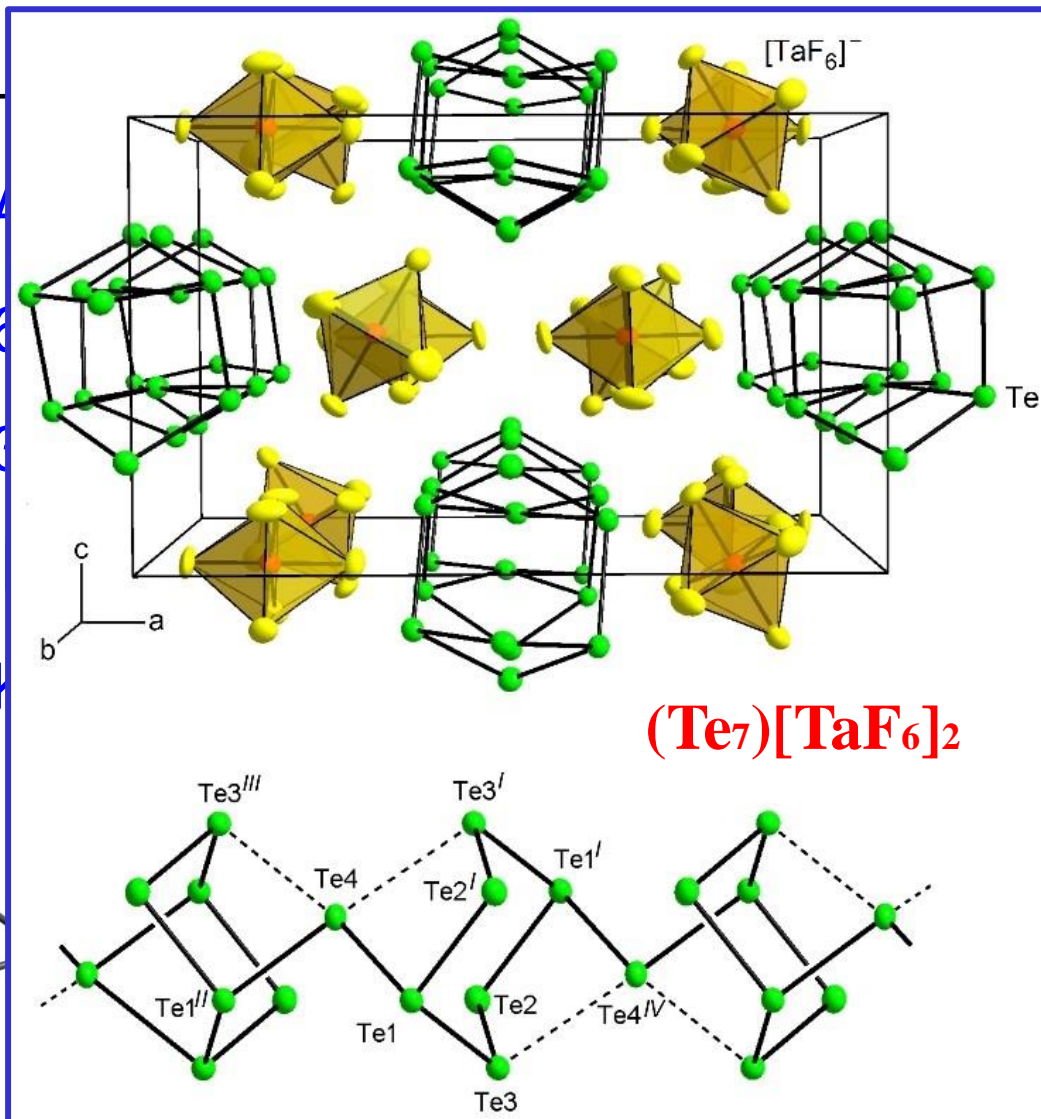


идком  $SO_2$



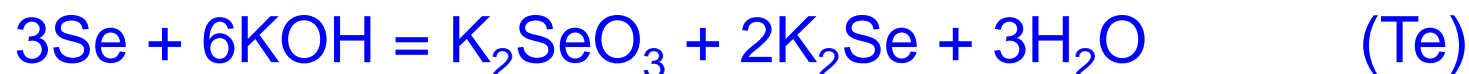
MФ

MФ



# Свойства серы, селена и теллура

## 5. Диспропорционирование



## 6. Восстановление



## 7. S, Se, Te образуют халькогениды

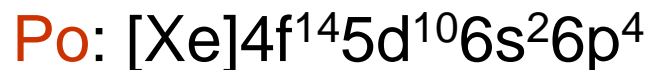
Халькогениды ЩМ и ЩЗМ – ионные соединения,

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 |                 |    |    |    |           |           |    |



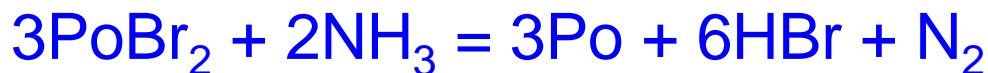
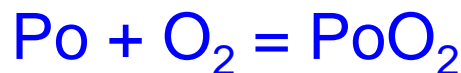
Металл

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

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**



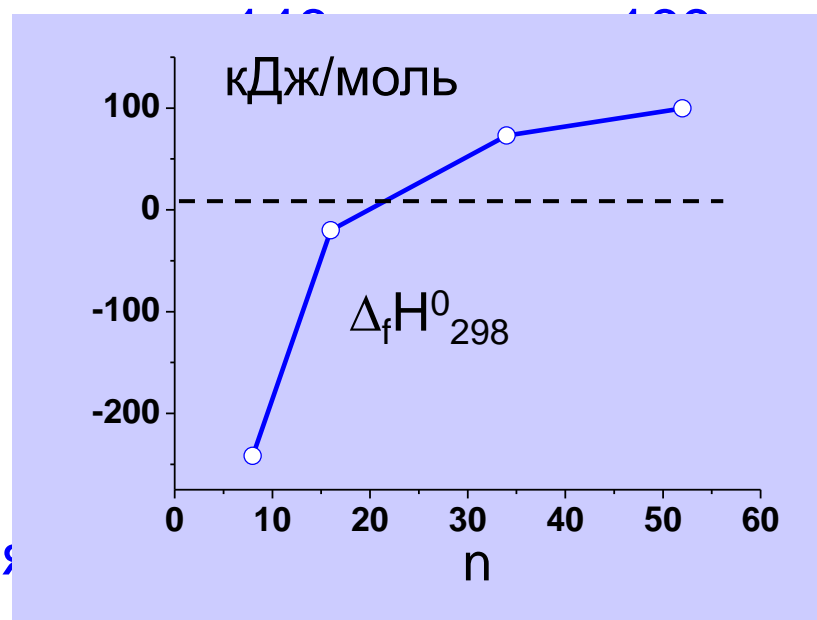
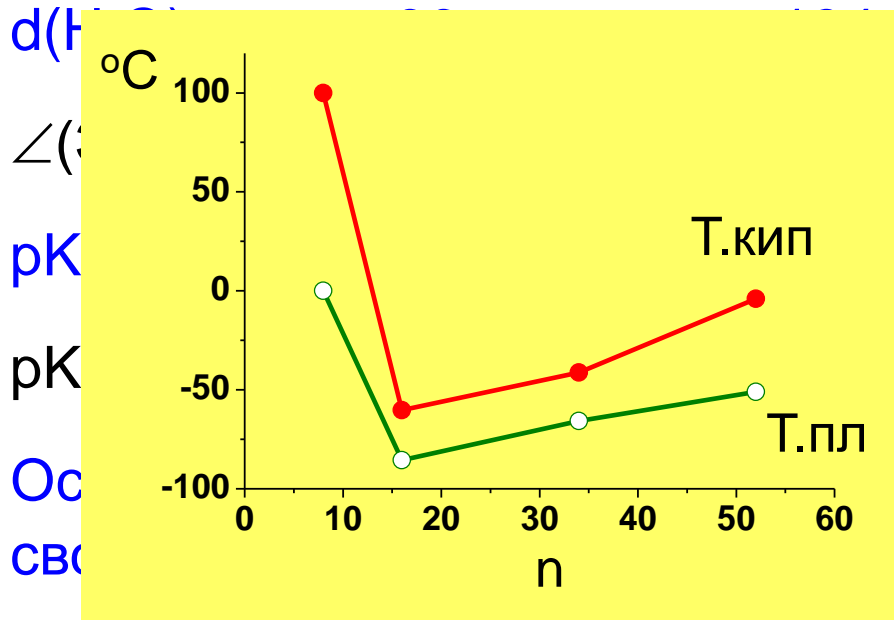
# Гидриды

|                                    | 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              |
| $\Delta_f H^0_{298}$ ,<br>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<br>свойства                 | p-ритель         | легко<br>окисляется | горит на<br>воздухе | разл.<br>при 0°С  |

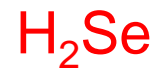


# Гидриды

|                                    | 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              |
| $\Delta_f H^0_{298}$ ,<br>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

-89.4

99.6

$d(H-E)$ , пм

97

$d(H-E)$ , пм

134

146

160

169

$\angle(H-E-H)$ , °

104.5

$\angle(H-E-H)$ , °

92

91

89.5

90

$pK_{a1}$

14

7

3.9

3.0

$pK_{a2}$

11.2

14

10.3

10.7

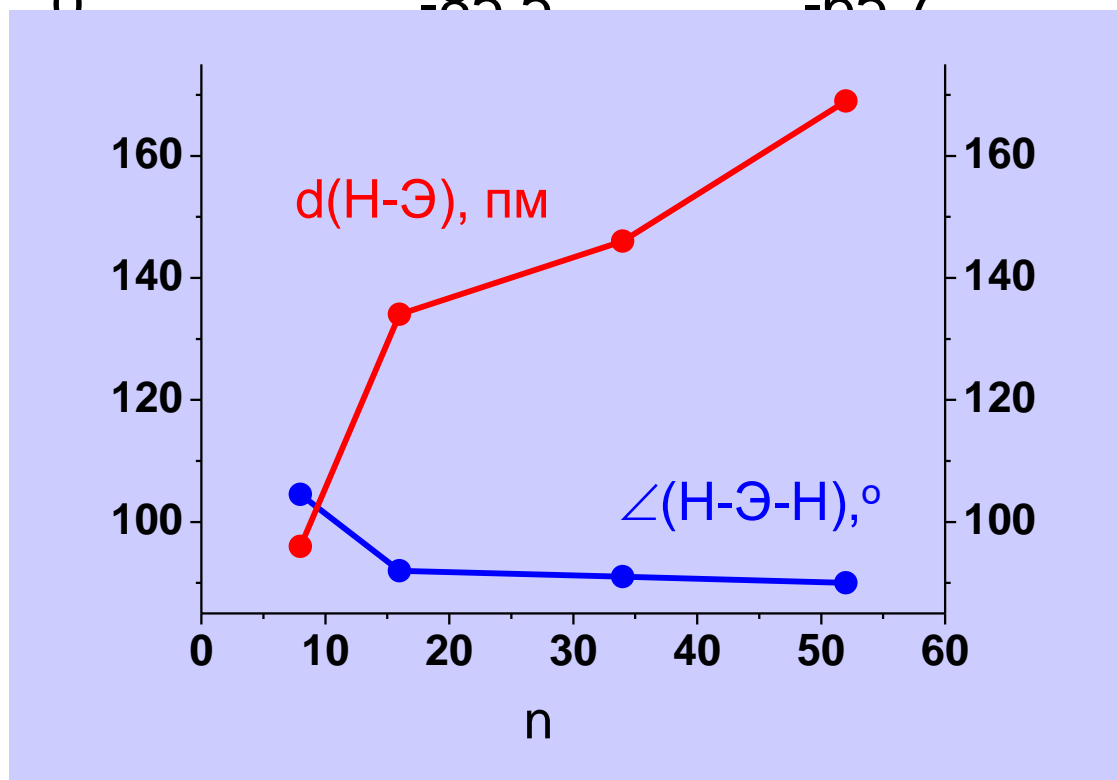
Особые  
свойства

р-ритель

легко  
окисляется

горит на  
воздухе

разл.  
при 0°C

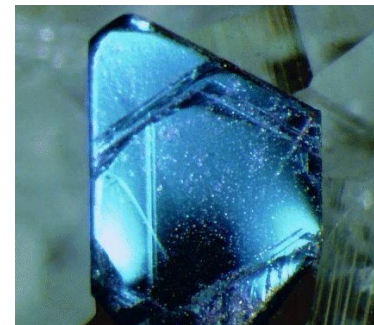
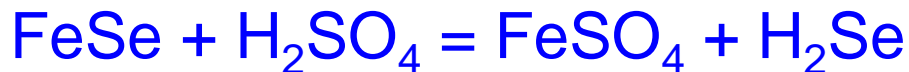


# Гидриды

|                                    | 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              |
| $\Delta_f H^0_{298}$ ,<br>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°C     |

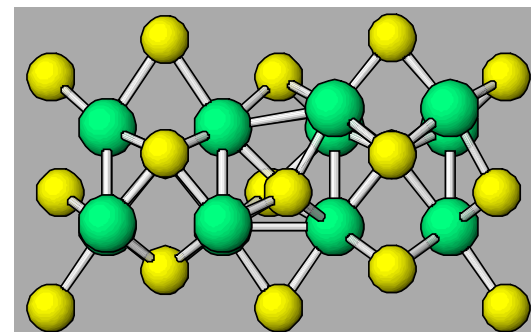
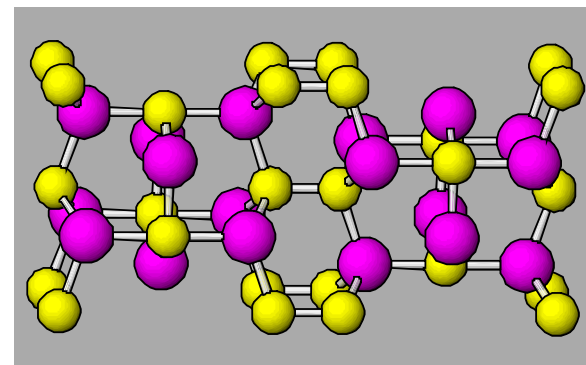
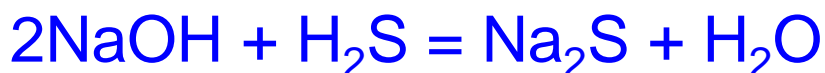
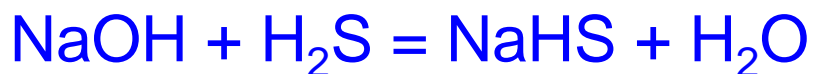
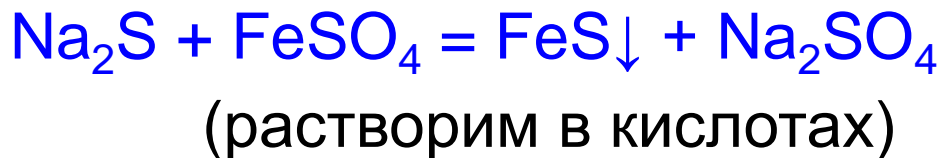
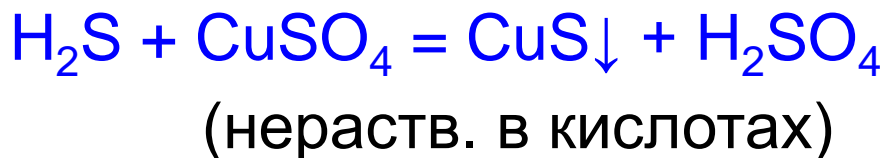
# Гидриды

## 1. Получение



CuS

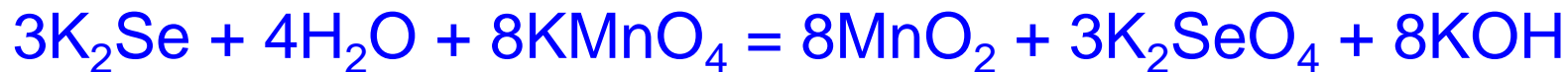
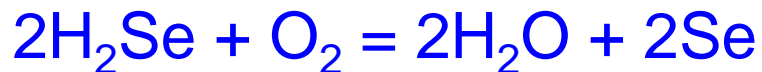
## 2. Образование солей



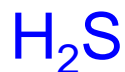
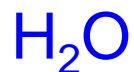
FeS

# Гидриды

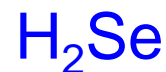
## 3. Окисление



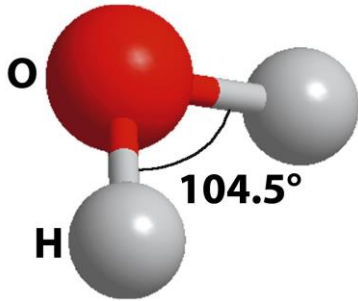
## 4. Другие гидриды



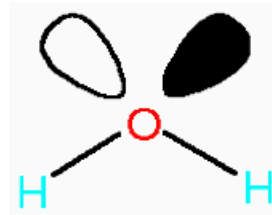
...



# Вода



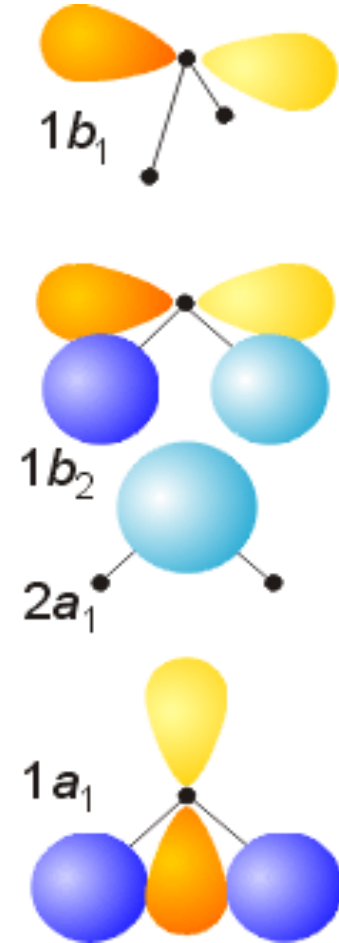
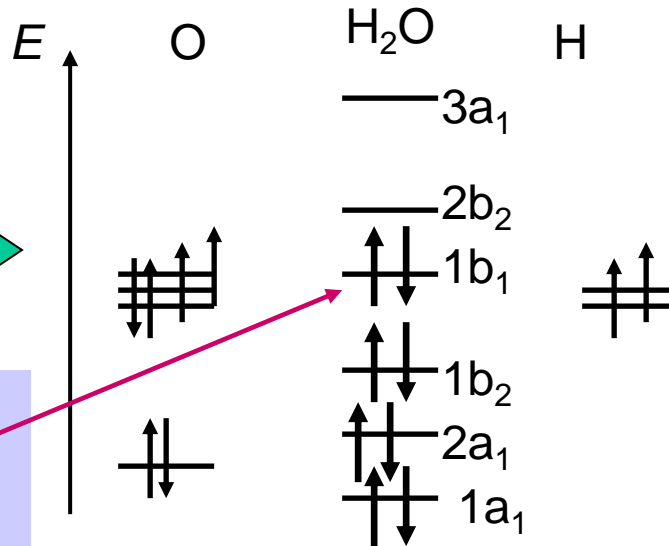
$$d(\text{H-O}) = 96 \text{ pm}$$



$sp^3$  – гибридизация  
 $AB_2E_2$  по Гиллеспи

МО ( $H_2O$ ) →

Определяет  
 донорные  
 свойства воды



# Структура воды

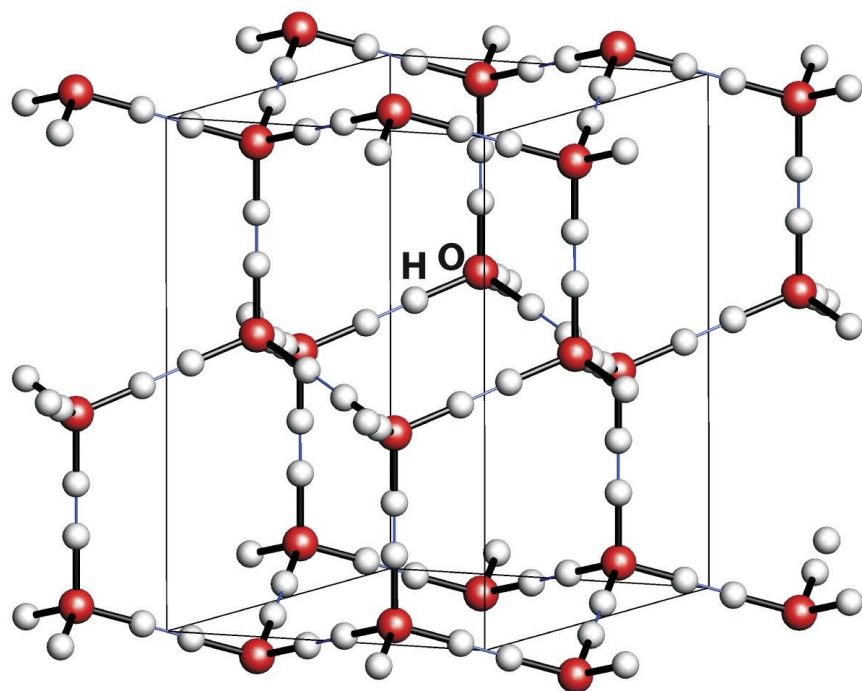


Figure 9-5  
*Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition*  
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Лед-1

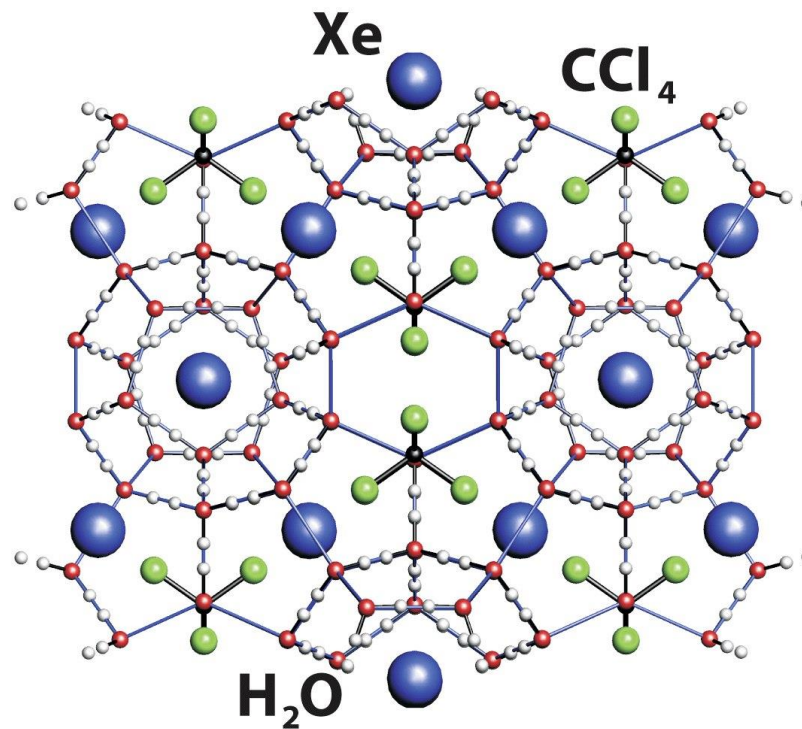


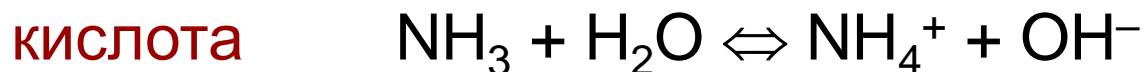
Figure 9-9  
*Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition*  
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

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

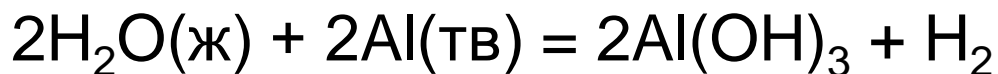
# Свойства воды

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

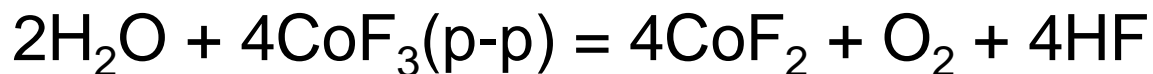
$d_{\text{ж}} = 1$  г/см<sup>3</sup>     $d_{\text{ТВ}} = 0.92$  г/см<sup>3</sup>



## 3. Окислитель



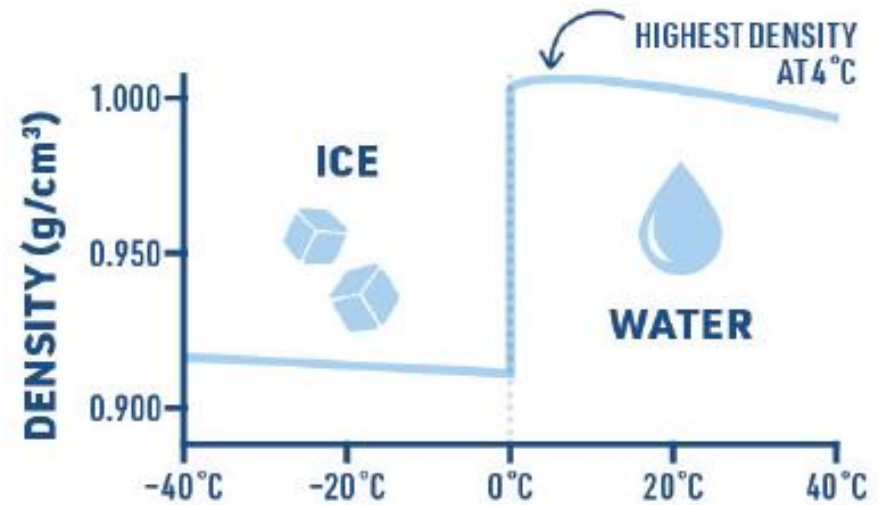
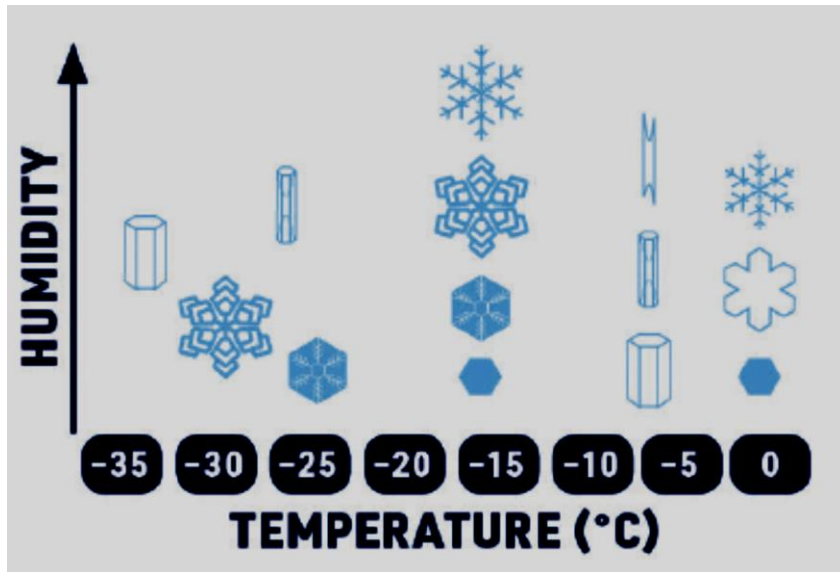
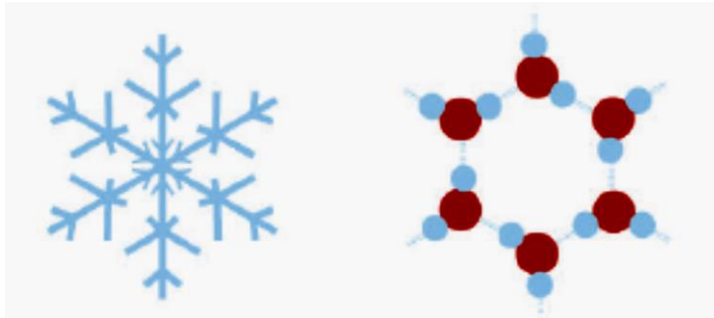
## 4. Восстановитель





# Свойства воды

## 5. Вода и лед



# Пероксид водорода

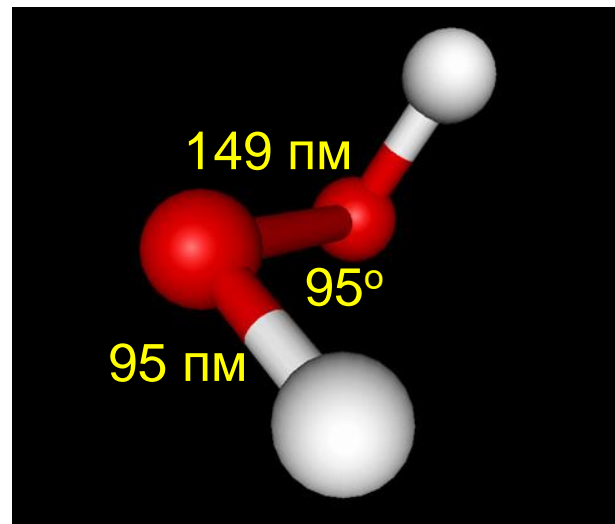
$\text{H}_2\text{O}_2$  бледно-голубая жидкость

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

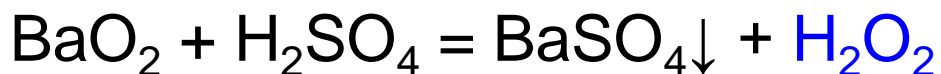
$$T_{\text{кип}} = 152 \text{ }^\circ\text{C} \text{ (с разложением)}$$

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

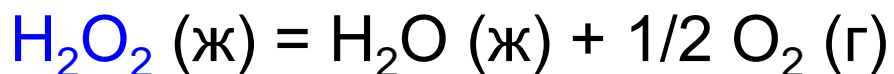
$$\mu = 1.57 \text{ D}$$



Получение:

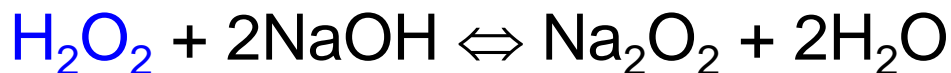
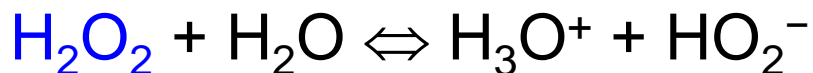


Разложение:



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

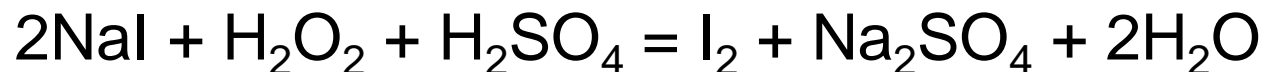
Кислота:



$$pK_a = 11.65$$

## Red/OX свойства $\text{H}_2\text{O}_2$

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



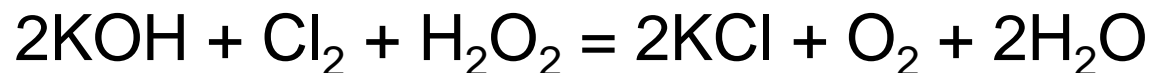
$$E^0 (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = +0.68 \text{ В}$$

3. Окислитель в щелочной среде



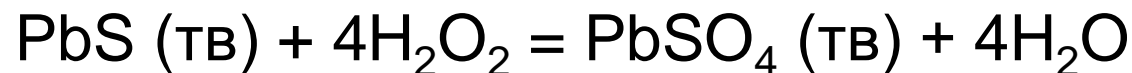
$$E^0 (\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-) = +1.14 \text{ В}$$

4. Восстановитель в щелочной среде



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

5. Гетерогенный окислитель



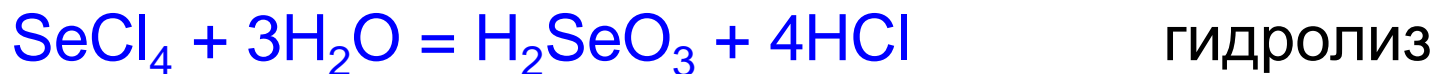
# Галогениды серы, селена и теллура

|    | S                    | Se         | Te         |
|----|----------------------|------------|------------|
| F  | $S_2F_2$             | $Se_2F_2$  |            |
|    | $SF_2$               | $SeF_2$    |            |
|    | $SF_4$               | $SeF_4$    | $TeF_4$    |
|    | $S_2F_{10}$          |            |            |
|    | $SF_6$               | $SeF_6$    | $TeF_6$    |
|    | $S_xCl_2 (x \geq 3)$ |            | $Te_3Cl_2$ |
| 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  |                      |            | $Tel$      |
|    |                      | $SeI_4$    | $Tel_4$    |

# Галогениды серы, селена и теллура

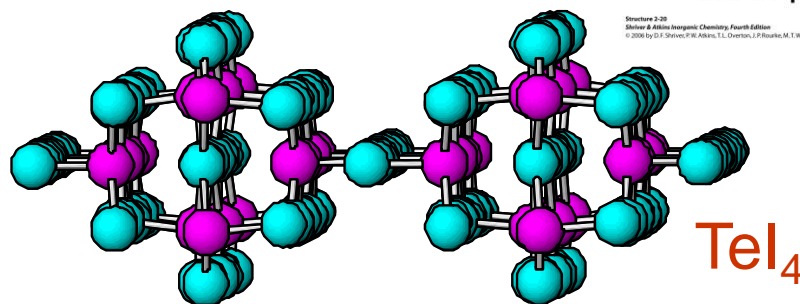
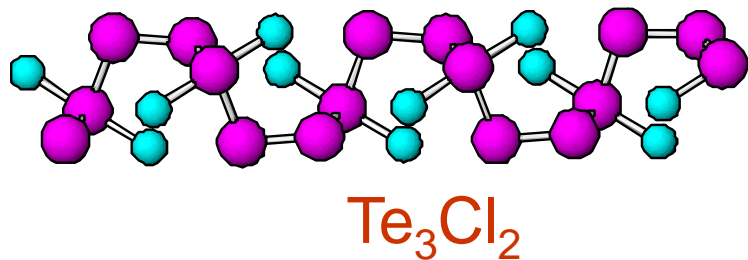
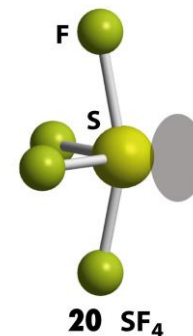
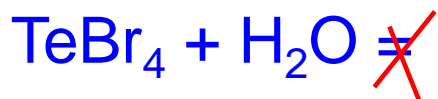
1. Галогениды S, Se – жидкости и газы, кроме тв.  $\text{SeCl}_4$

Гигроскопичны, кроме  $\text{SF}_6$



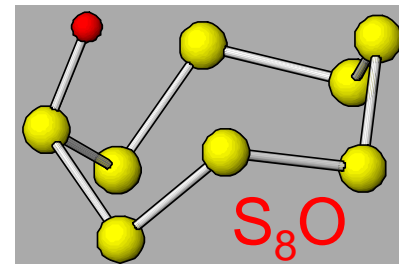
2. Галогениды теллура – твердые вещества, кроме  $\text{TeF}_6$

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



# Оксиды серы, селена и теллура

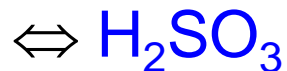
S, Se, Te образуют оксиды  $\text{ЭO}_2$  и  $\text{ЭO}_3$   
Также известны  $\text{S}_8\text{O}$ ,  $\text{S}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Se}_2\text{O}_5$



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

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

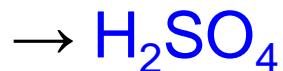
растворим в воде



т.пл. =  $16.9\text{ }^\circ\text{C}$

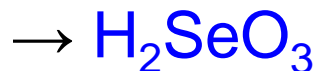
т.кип. =  $44.8\text{ }^\circ\text{C}$

реагирует с водой



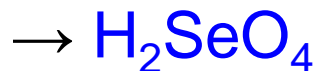
т.субл. =  $315\text{ }^\circ\text{C}$

хорошо растворим



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

реагирует с водой



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

плохо растворим

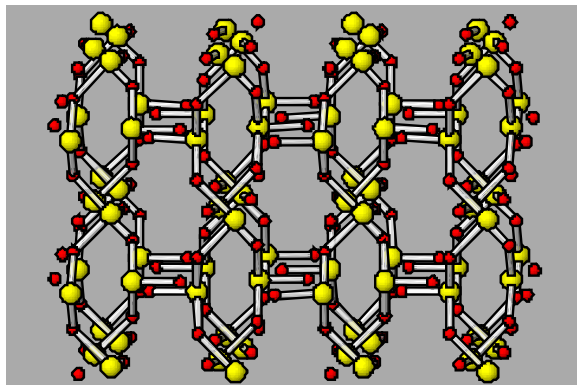


разлагается в  
твёрдой фазе

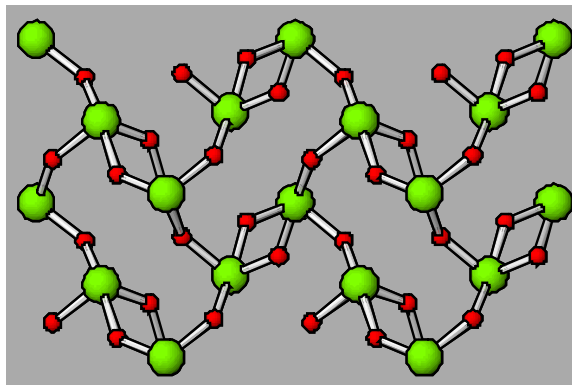
не растворим

# Диоксиды серы, селена и теллура

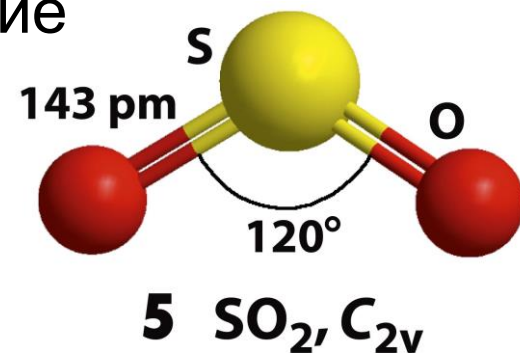
$\text{SO}_2$ ,  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{TeO}_2$  имеют различное строение



$\text{SeO}_2$ , к.ч.=3

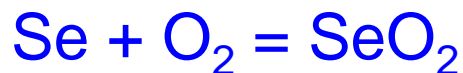


$\text{TeO}_2$ , к.ч.=4



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

Получение:



Растворимость в щелочах



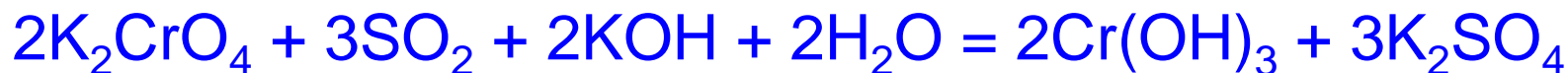
# Свойства SO<sub>2</sub>

1. Получение в промышленности:

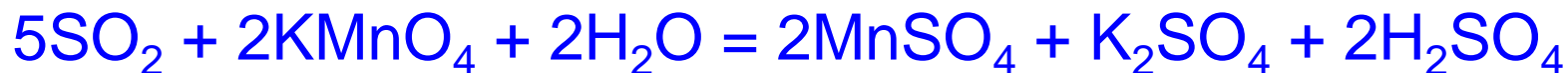


2. Растворимость: 40 л SO<sub>2</sub> в 1 л H<sub>2</sub>O

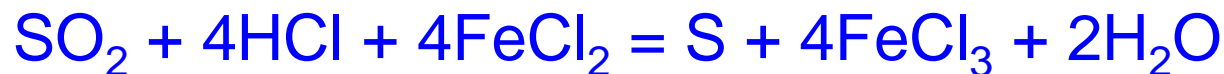
3. Восстановитель в щелочной среде:



4. Восстановитель в кислой среде:



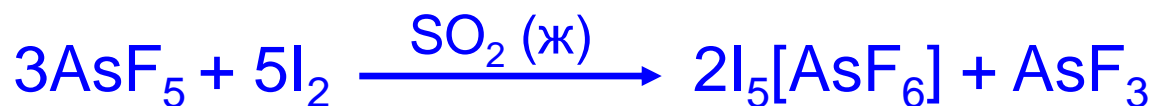
5. Слабый окислитель в кислой среде:



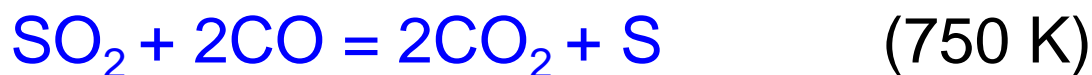


# Свойства SO<sub>2</sub>

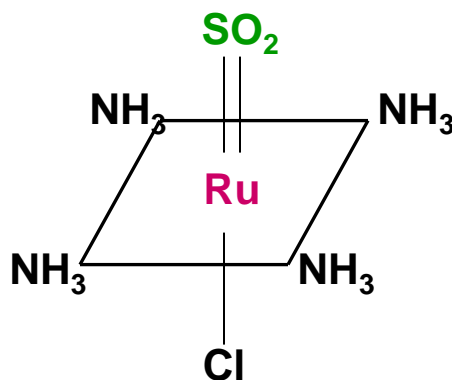
## 6. Растворитель



## 7. Окислитель в газовой фазе

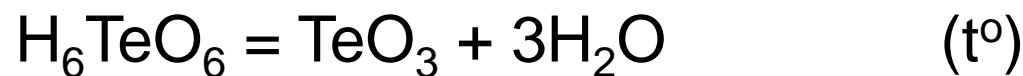
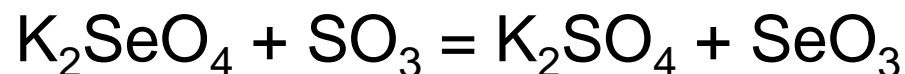


## 8. Лиганд в комплексных соединениях

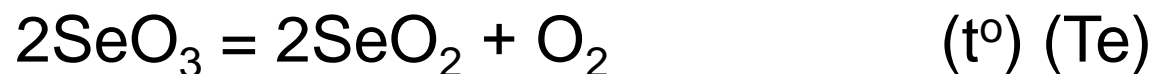


# Триоксиды серы, селена и теллура

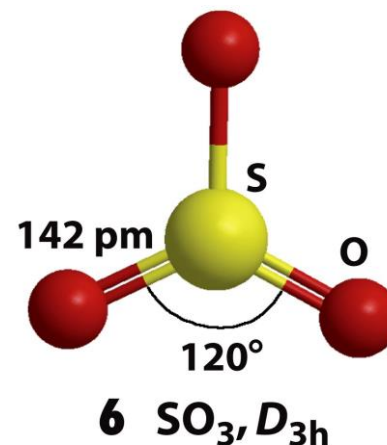
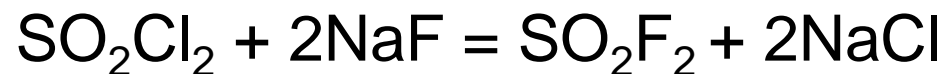
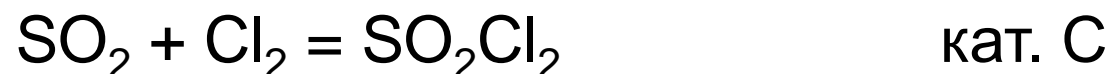
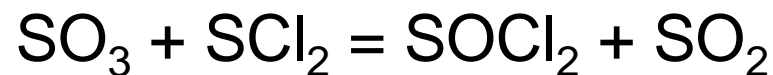
## Получение



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

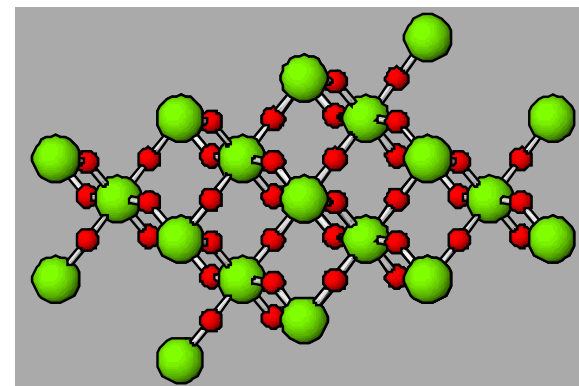


## Оксогалогениды:



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

$$pK_{a1} = 7.68$$

$$pK_{a2} = 11.3$$

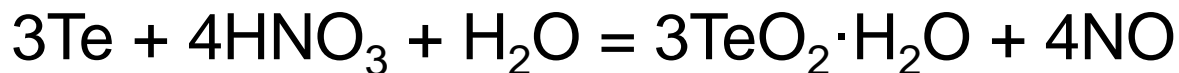
белые кристаллы

растворяется

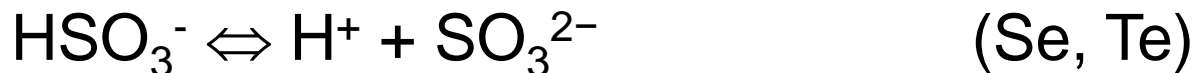
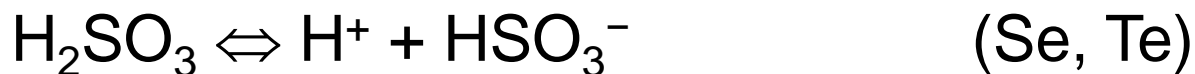
только при  $t^\circ$

# Кислородные кислоты S, Se, Te (IV)

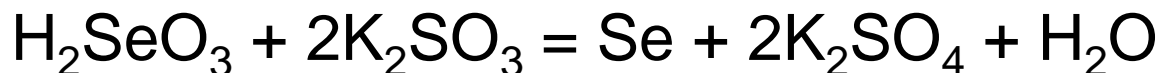
## 1. Получение



## 2. Диссоциация

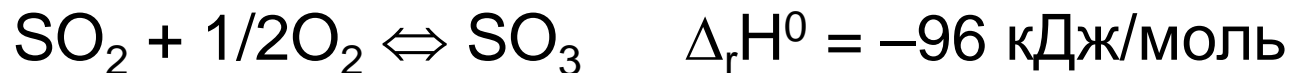


## 3. Red/Ox свойства



# Получение и свойства H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

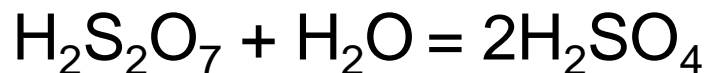
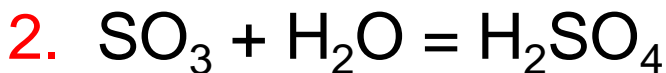
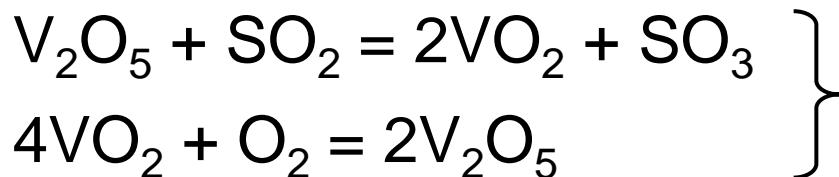
## 1. Контактный процесс



При низких T мала скорость реакции

При высоких T равновесие сдвигается влево

Катализатор V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



растворение SO<sub>3</sub>

получение олеума

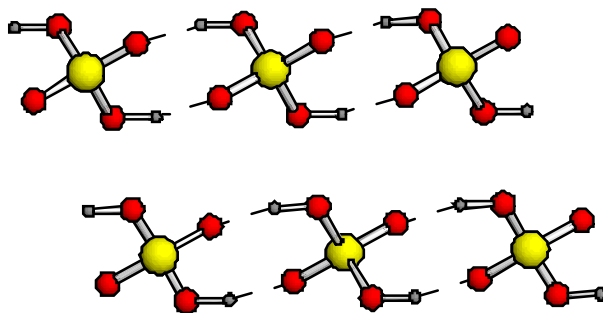
разбавление олеума

# Получение и свойства H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

## 3. Сильная кислота



## 4. Минерализатор



# Получение и свойства H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

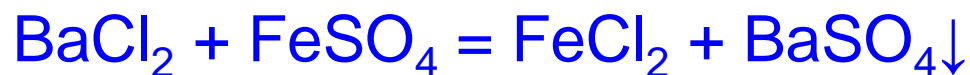
5. Окислитель при  $c > 70\%$



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

6. Образует соли – сульфаты

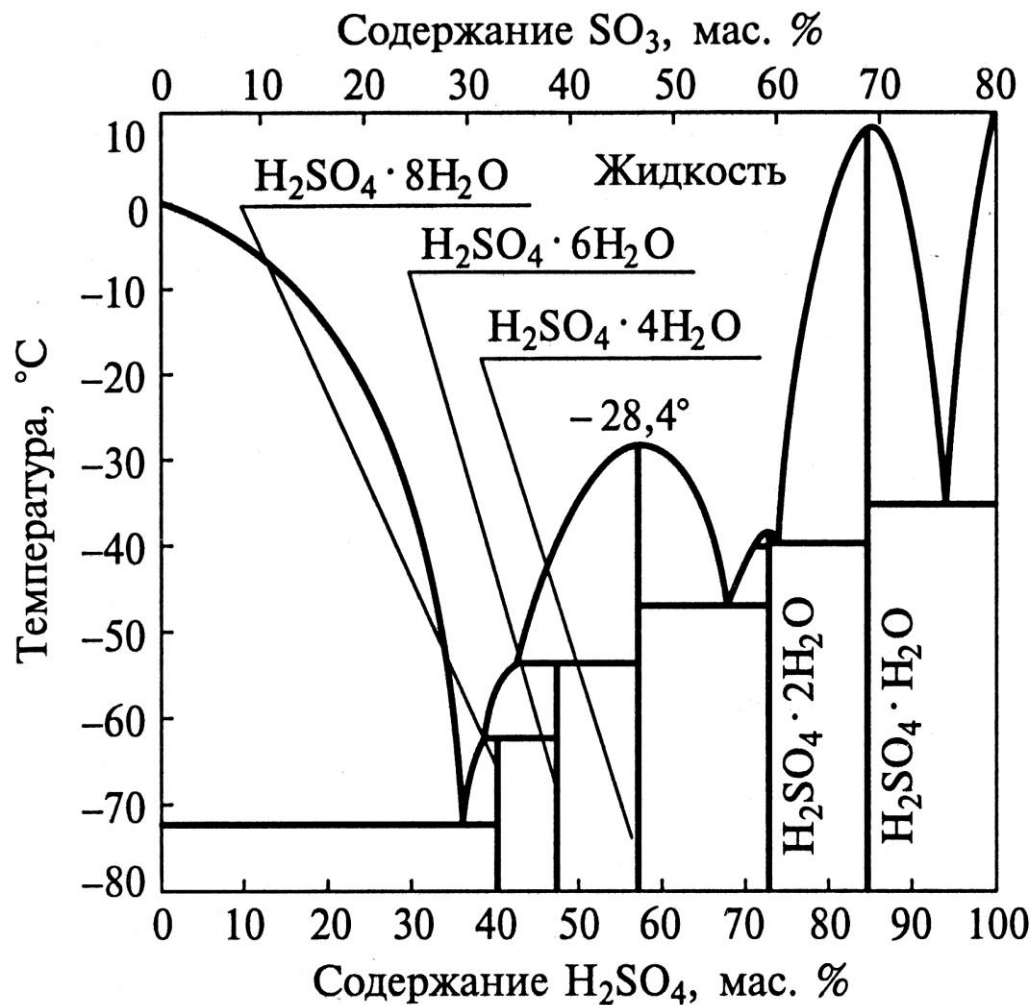
Растворимы в воде, кроме  $\text{M}^{\text{II}}\text{SO}_4$



$\text{K}_2\text{SO}_4$  т.пл. = 1342 К, т.кип. = 1962 К



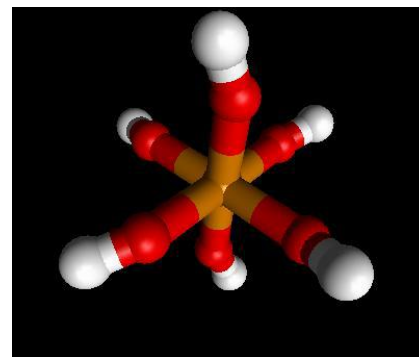
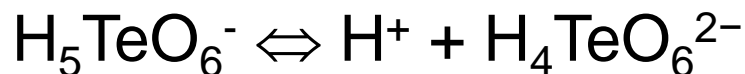
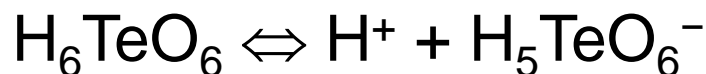
# Фазовая диаграмма H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O





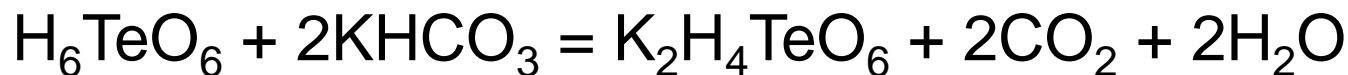
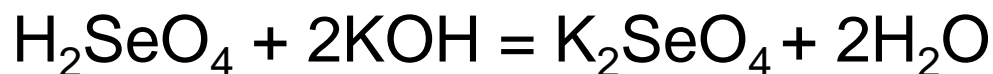
# Кислородные кислоты Se, Te (VI)

## 1. Диссоциация

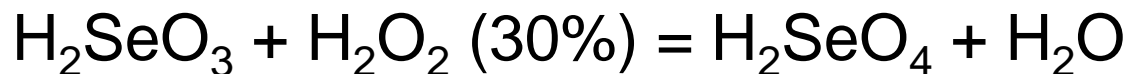


$\text{H}_6\text{TeO}_6$

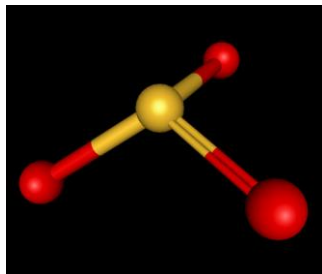
## 2. Свойства



## 3. Получение

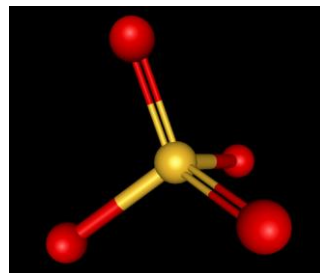
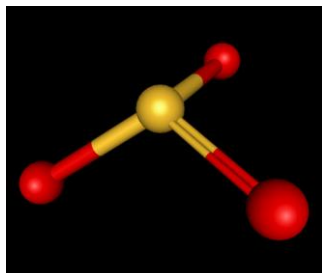


# Сравнение силы кислот



Ослабление  $\pi$ -связи Э–О

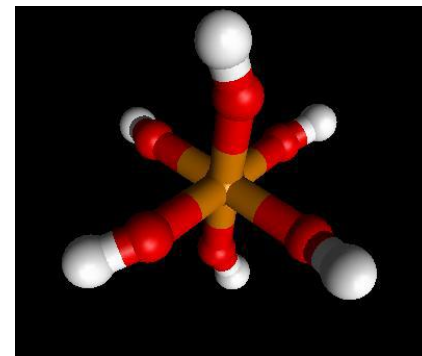
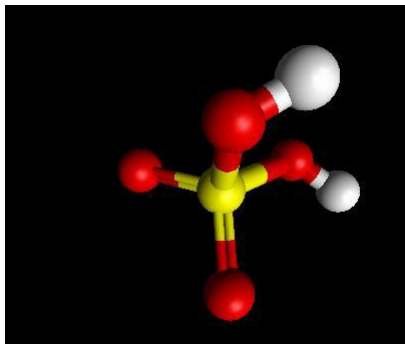
Уменьшение силы кислот



Увеличение числа связей Э=О

Увеличение силы кислот

# Сравнение силы кислот



Ослабление  $\pi$ -связи Э=О

Уменьшение числа связей Э=О

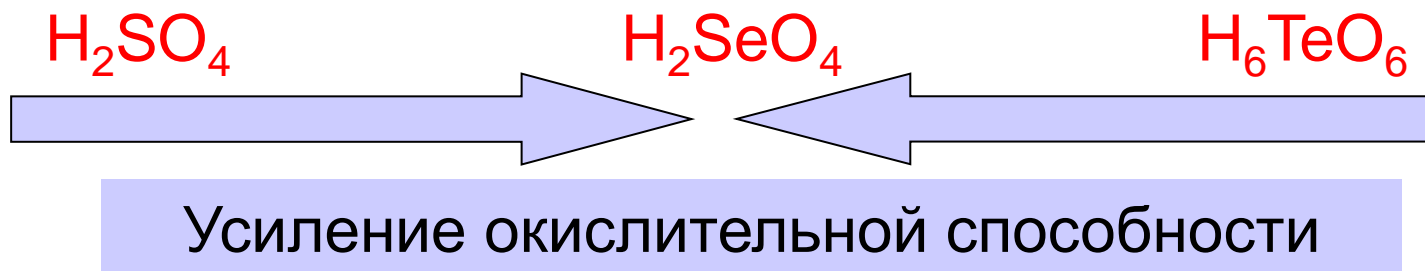
Уменьшение силы кислот

## Окислительные свойства кислот



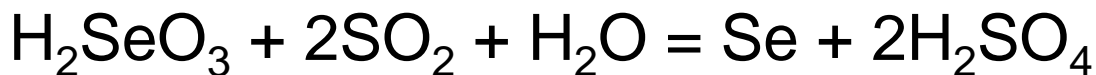
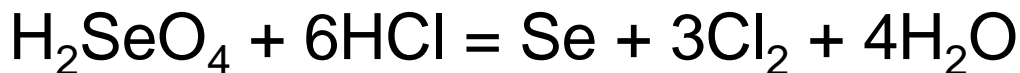
$\text{H}_2\text{SO}_3$  не может быть самым сильным окислителем, поскольку существует только в разбавленном растворе

---



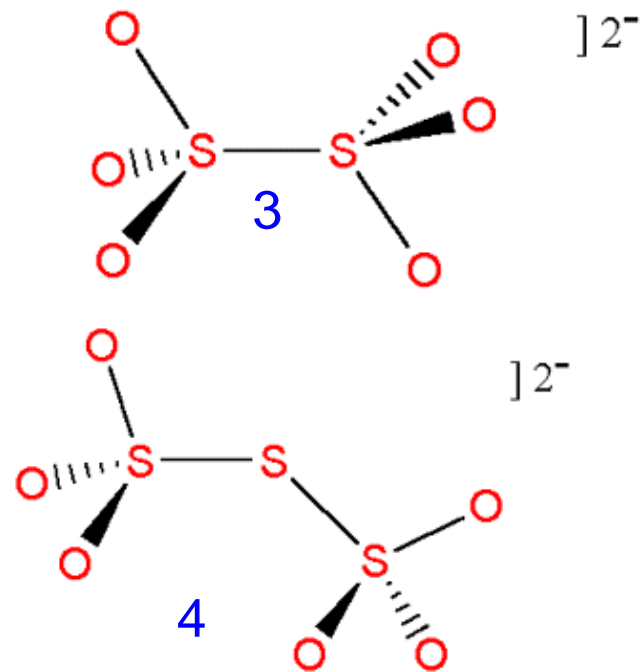
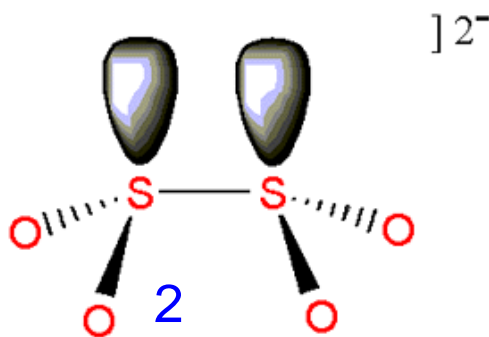
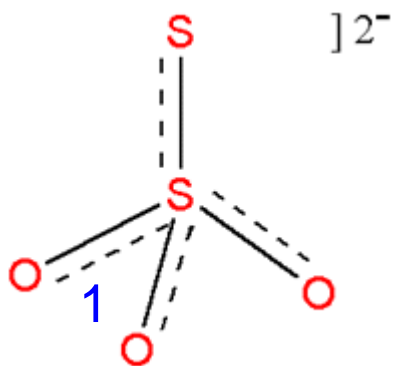
Экранирование !

---

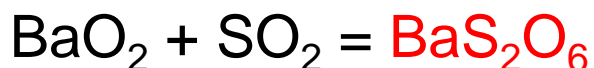
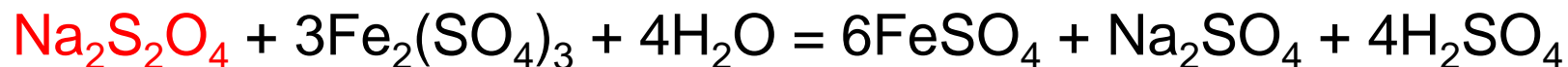


# Кислородные кислоты со связью S-S

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

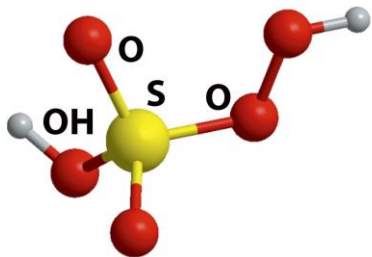


# Получение и свойства тиоокислот



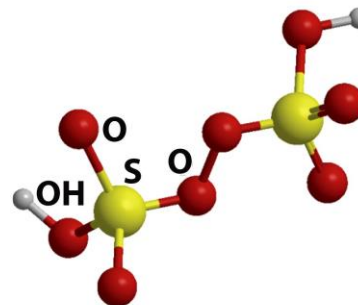
# Пероксокислоты серы

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



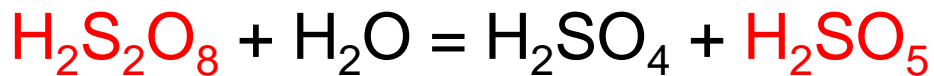
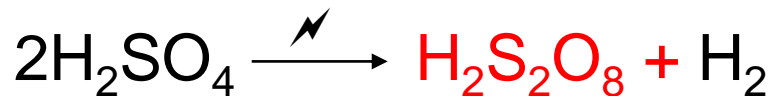
**19** Peroxomonosulfuric acid,  $\text{H}_2\text{SO}_5$

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



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

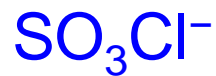
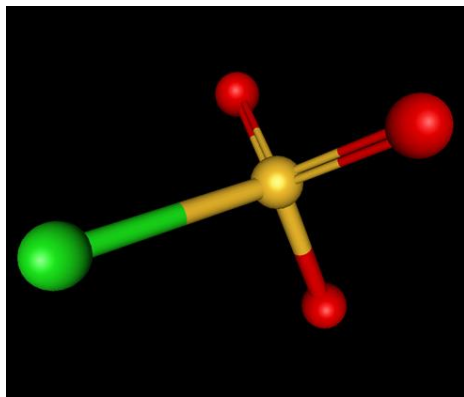
# Галогенокислоты серы

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

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

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

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



Соли:

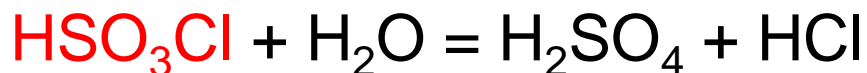
1. Фторсульфонаты
2. Хлорсульфонаты





# Галогенокислоты серы

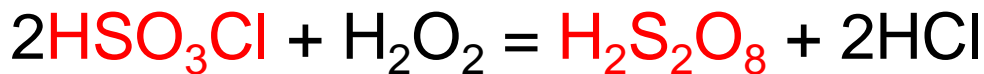
Гидролиз:



Свойства:



«волшебная кислота» ( $\text{p}K_a \approx -23$ )

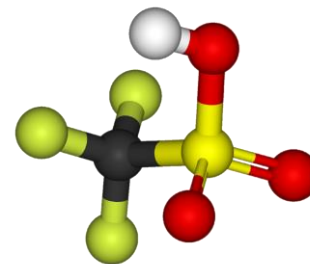
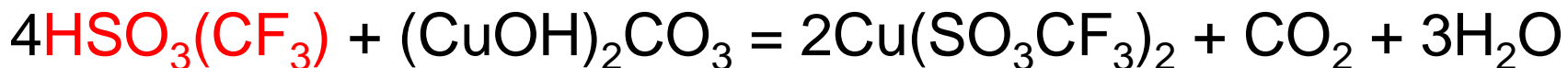


Бромсульфоновая кислота неустойчива:



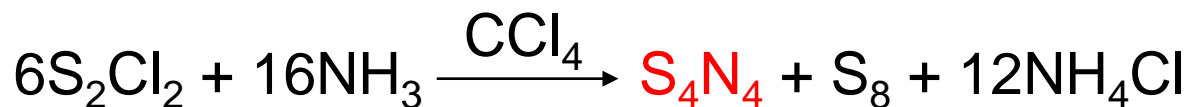
Трифторметансульфоновая кислота  $\text{HSO}_3(\text{CF}_3)$

$\text{p}K_a \approx -15$ ; соли – «трифлаты»

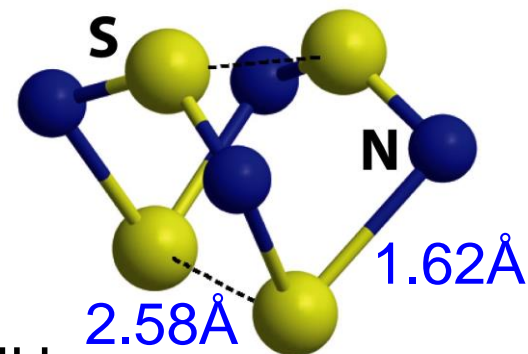
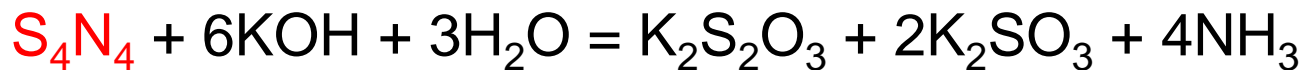


$\text{HSO}_3(\text{CF}_3)$

# Соединения серы с азотом

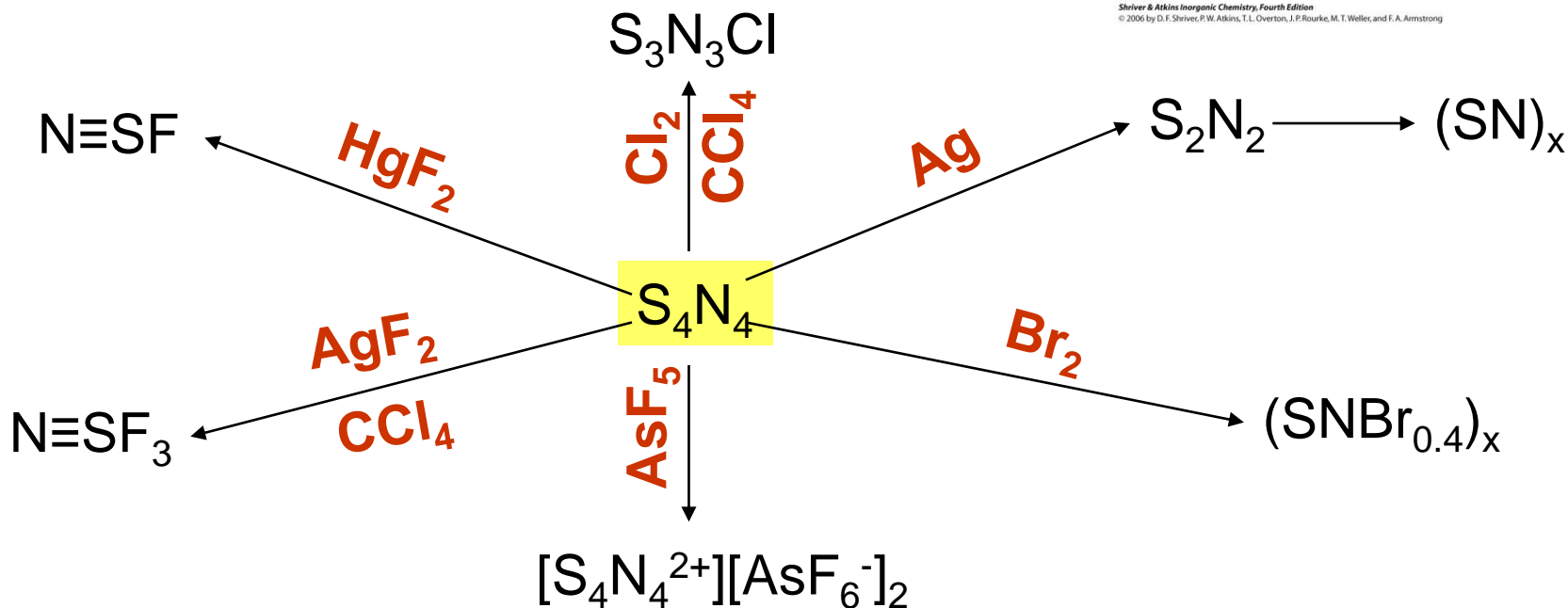


$\text{S}_4\text{N}_4$  нерастворим в воде,  
гидролизуется щелочью



**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  $Se > Te \approx S$ .