



---

# Элементы 16й группы Халькогены

*Неорганическая химия, 1 курс, 2024/2025*

## 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 |                 |    |    |    |           |          |    |    |

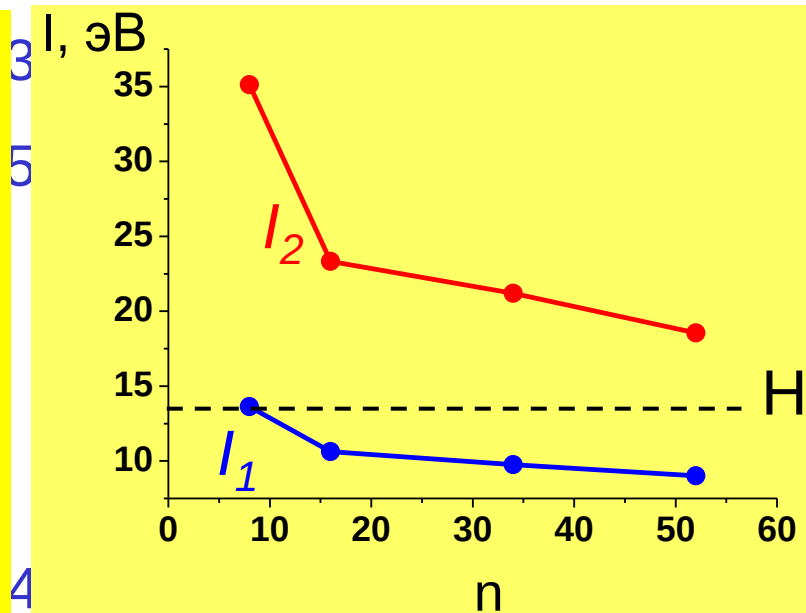
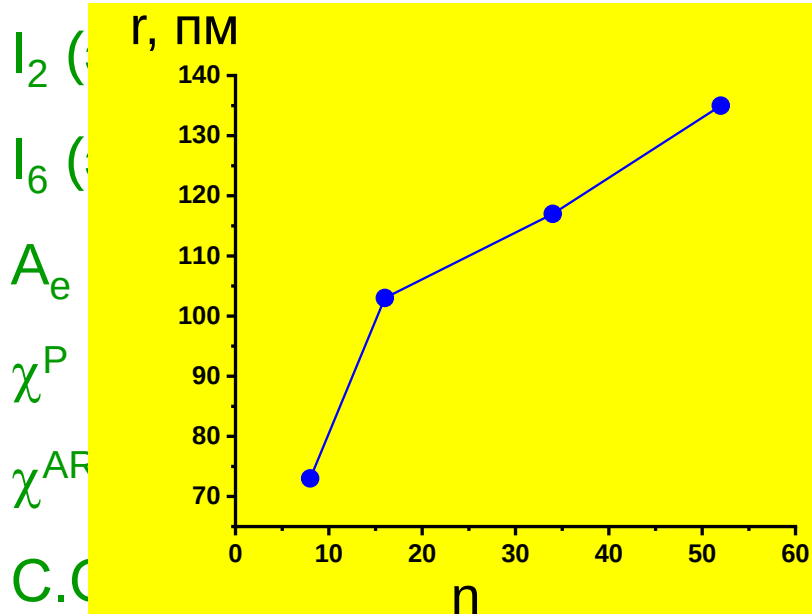
**O** – кислород, **S** – сера, **Se** – селен, **Te** – теллур, **Po** – полоний

# Свойства элементов

|                     | O                               | S                               | Se                                               | Te                                               |
|---------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| Ат. Номер           | 8                               | 16                              | 34                                               | 52                                               |
| Эл. Конф.           | 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup> | 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup> | 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup> | 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup> |
| Радиус (пм)         | 73                              | 103                             | 117                                              | 135                                              |
| I <sub>1</sub> (эВ) | 13.62                           | 10.63                           | 9.75                                             | 9.01                                             |
| I <sub>2</sub> (эВ) | 35.12                           | 23.33                           | 21.19                                            | 18.55                                            |
| I <sub>6</sub> (эВ) | 138.1                           | 88.05                           | 81.7                                             | 70.7                                             |
| A <sub>e</sub> (эВ) | 1.47                            | 2.08                            | 2.02                                             | 2.01                                             |
| χ <sup>P</sup>      | 3.4                             | 2.6                             | 2.6                                              | 2.1                                              |
| χ <sup>AR</sup>     | 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 <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup> | 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup> | 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup> | 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup> |
| Радиус (пм)         | 73                              | 103                             | 117                                              | 135                                              |
| I <sub>1</sub> (эВ) | 13.62                           | 10.63                           | 9.75                                             | 9.01                                             |
| I <sub>2</sub> (эВ) | 35.12                           | 23.33                           | 21.19                                            | 18.55                                            |
| I <sub>6</sub> (эВ) | 138.1                           | 88.05                           | 81.7                                             | 70.7                                             |
| A <sub>e</sub> (эВ) | 1.47                            | 2.08                            | 2.02                                             | 2.01                                             |
| χ <sup>P</sup>      | 3.4                             | 2.6                             | 2.6                                              | 2.1                                              |
| χ <sup>AR</sup>     | 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)

35.5

18.55

$I_6$  (эВ)

13.6

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

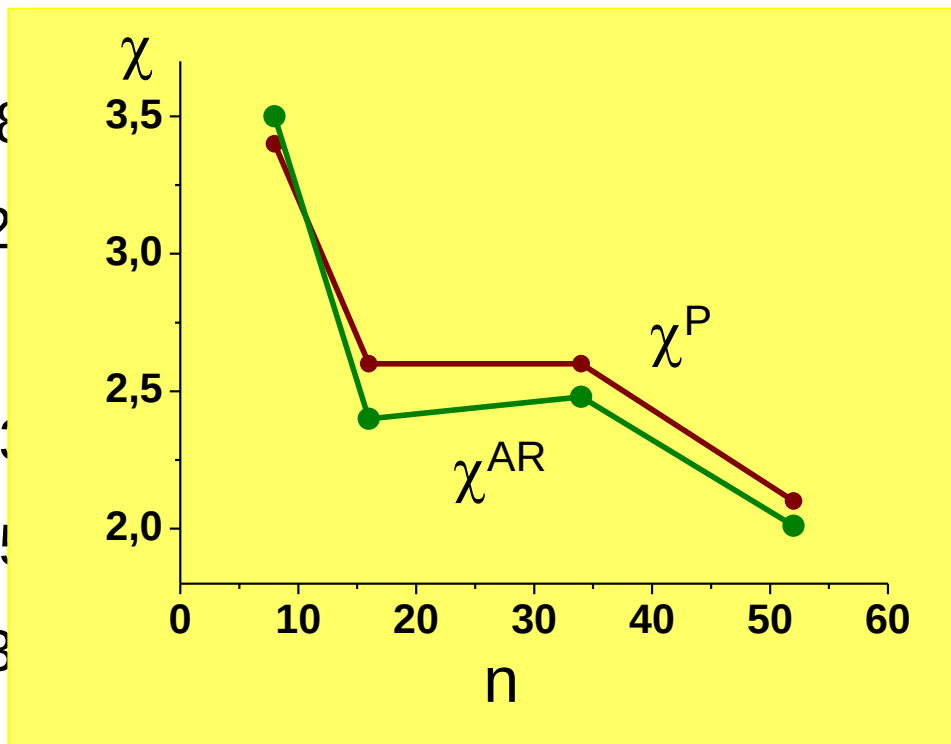
С.О.

-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., °C                                           | -219                            | 120                      | 220                  | 450               |
| Т.кип., °C                                          | -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

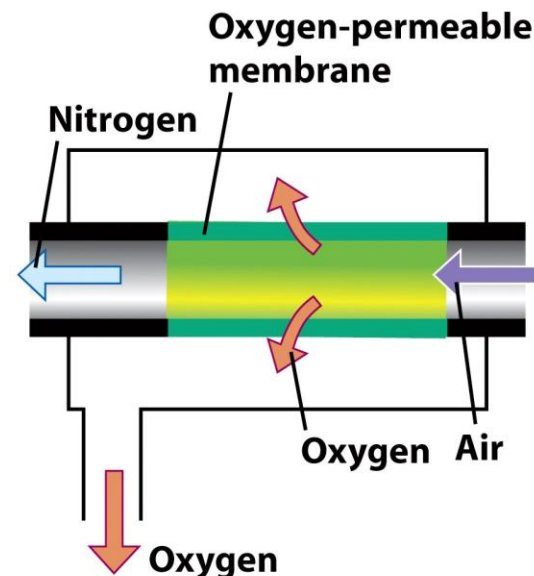


Figure 14-3  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong



# 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

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

кат.: C/Al



S



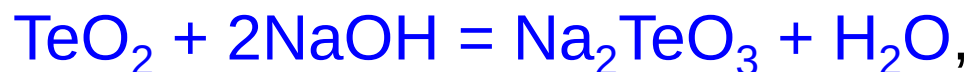
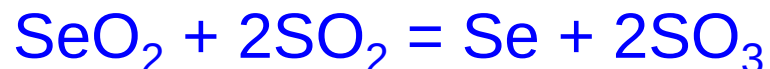
HgS

# Нахождение в природе и получение

## Селен, теллур

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

Получают из отходов медного производства



далее электролиз раствора



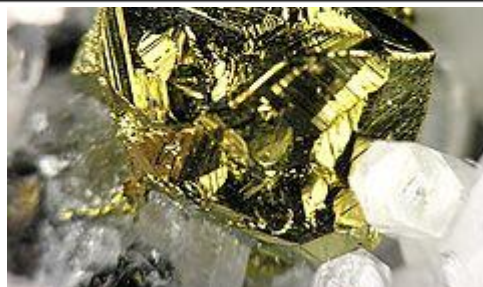
$\text{CuFeS}_2$

# 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 |

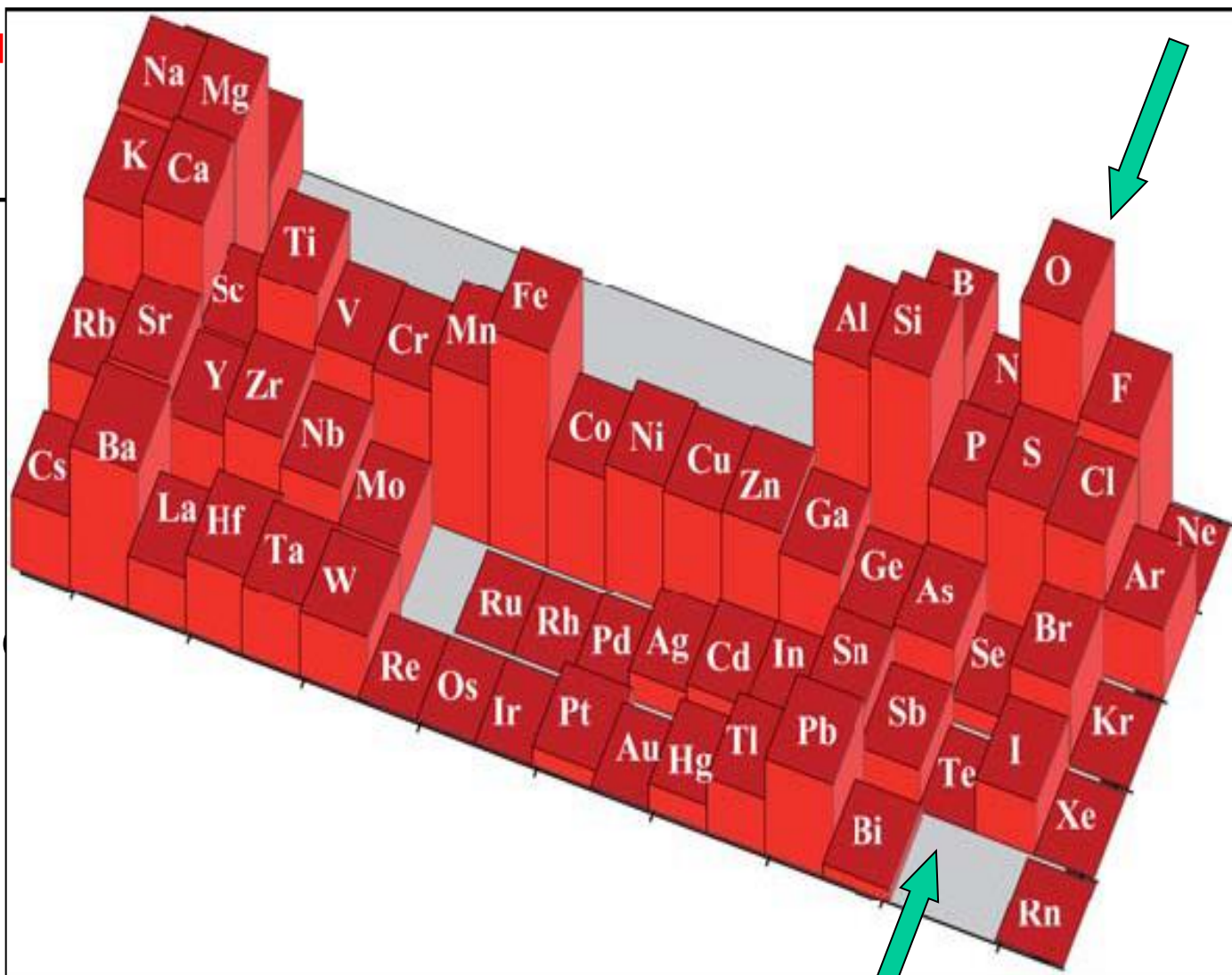


# Нахождение в природе и получение

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



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  $20^\circ C$ )

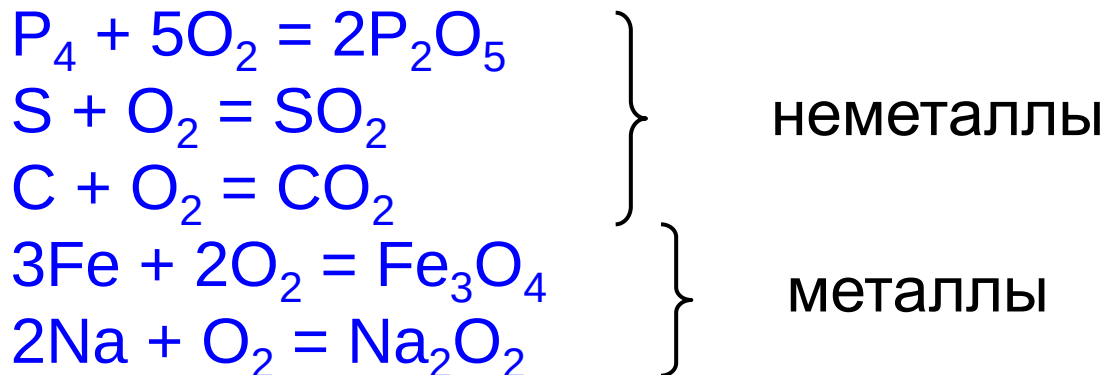
Хорошо растворим в неполярных растворителях

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

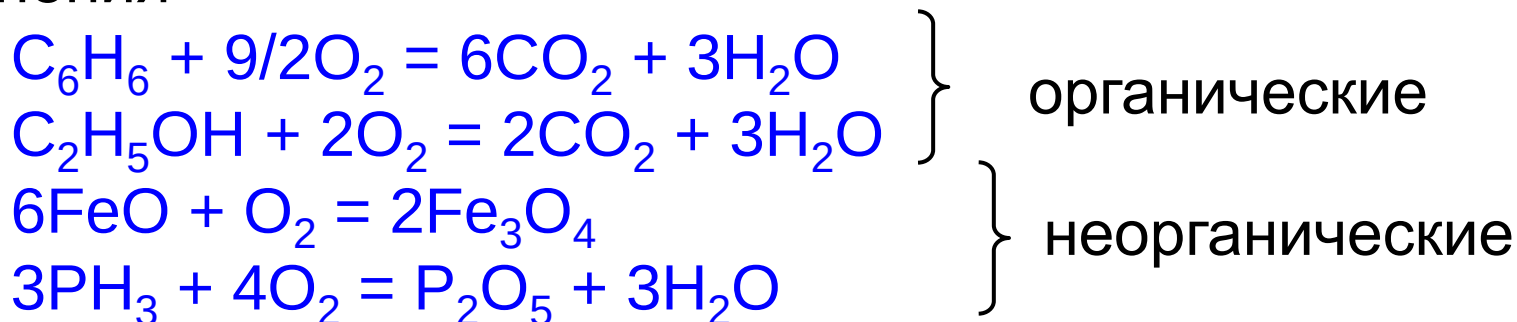


# Свойства кислорода

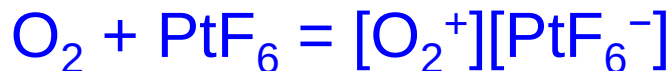
## 3. Окисляет металлы и неметаллы



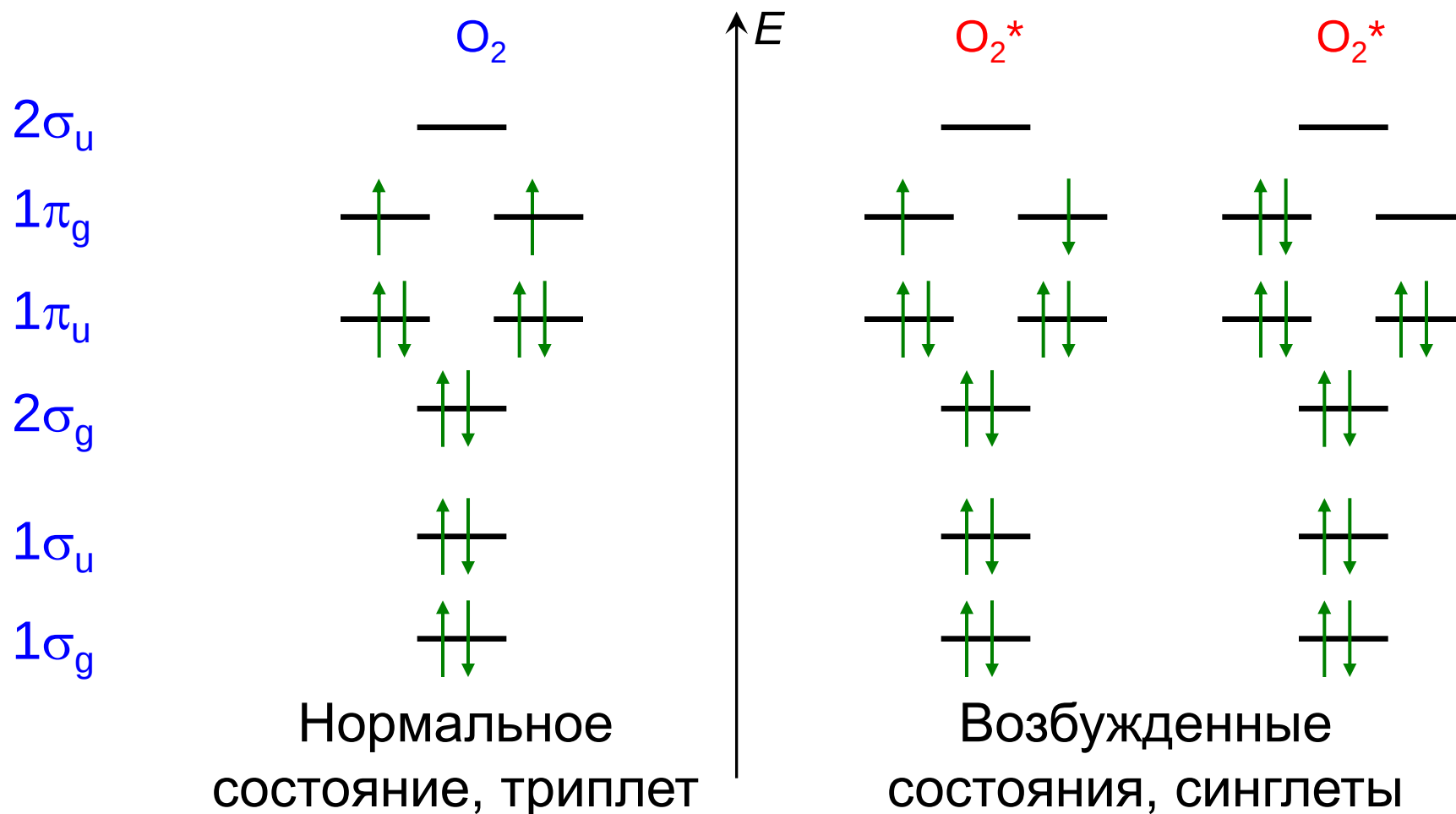
## 4. Окисляет органические и неорганические соединения



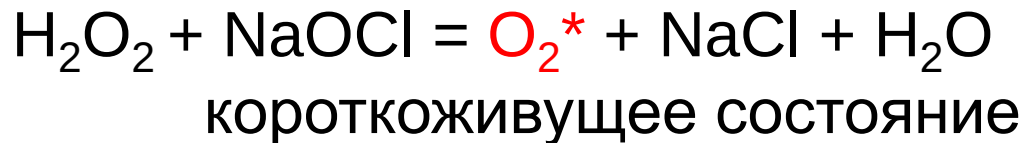
## 5. Окисляется сильными окислителями



# Молекулярный кислород



$$\Delta E = 92 \text{ кДж/моль}$$





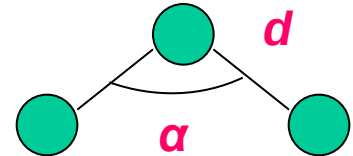
# Озон

## 1. Озон ( $\text{O}_3$ )

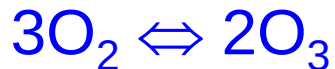
газ голубого цвета при н.у., с сильным запахом  
диамагнитен

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  $\text{O}_2$



выход  $\approx 10\%$

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

# Озон

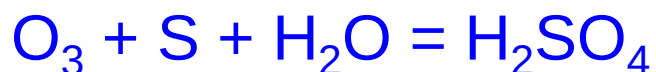
## 3. Сильнейший окислитель



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



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



в кислой среде



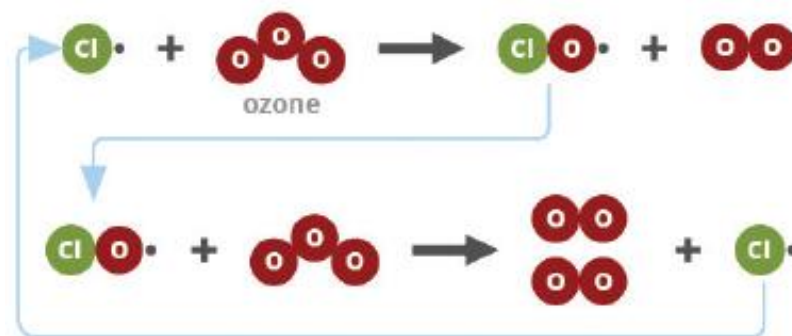
в щелочной среде



озониды

(взрывчаты!)

## 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

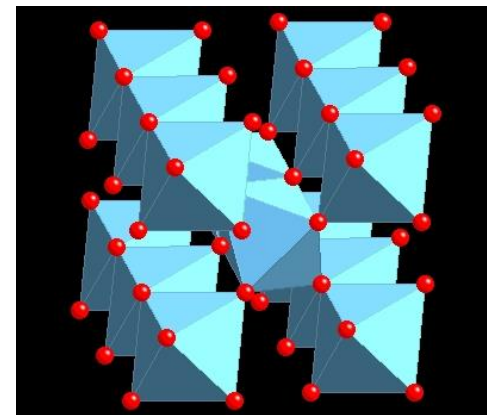


высокие к.ч., ионная связь, реагируют с водой

### 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.

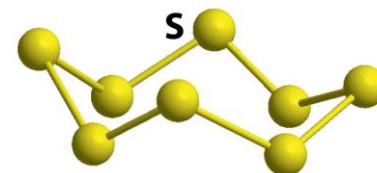
молекулярные структуры, часто повышенная кратность связи, растворимы в воде с образованием кислот

# 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. 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 !

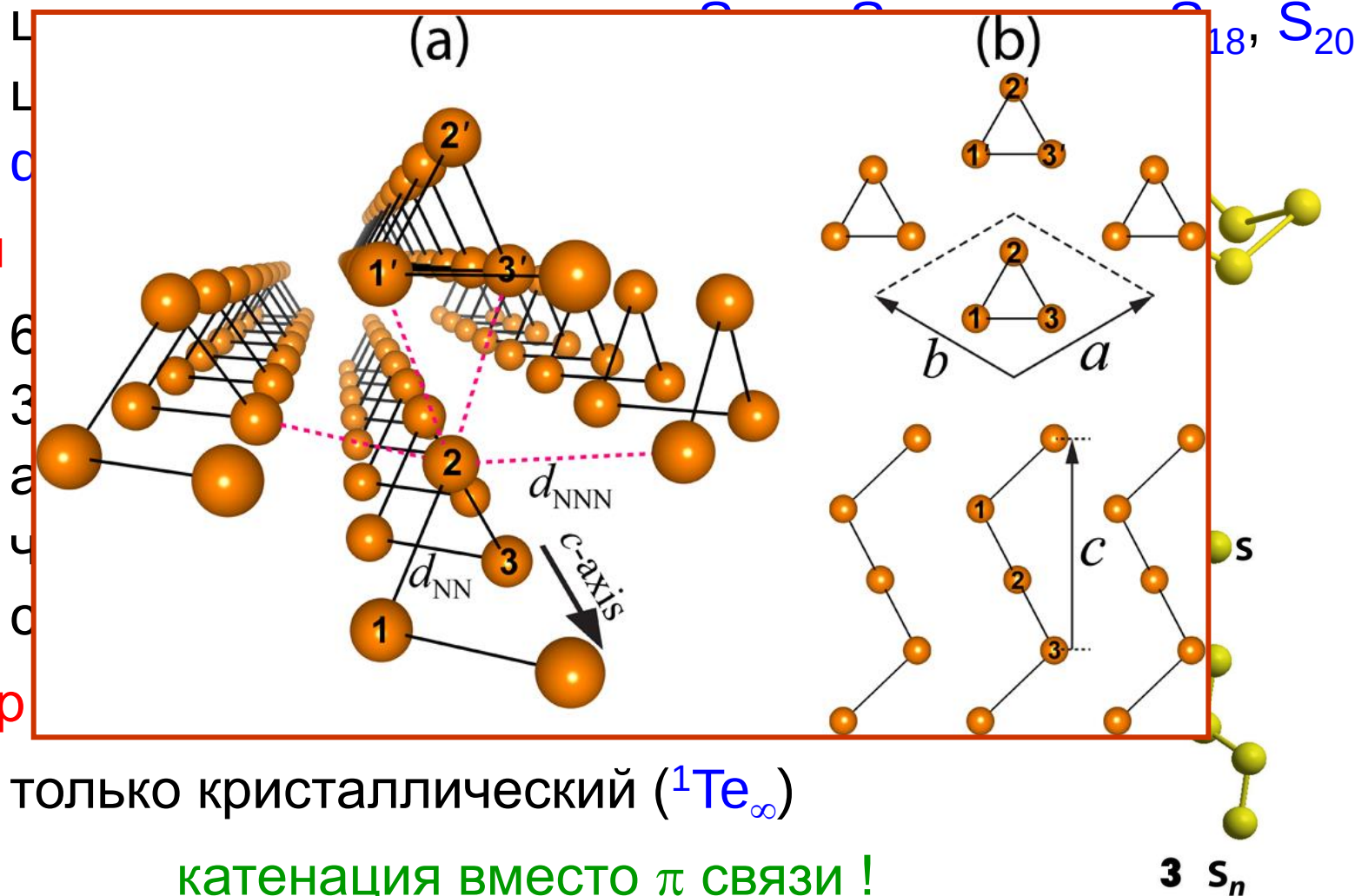
Structure 15-3  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weiler, and F. A. Armstrong

# Аллотропия серы, селена и теллура

Сера

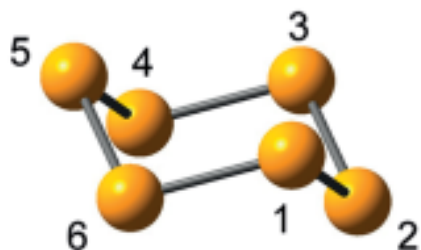
Селен

Теллур

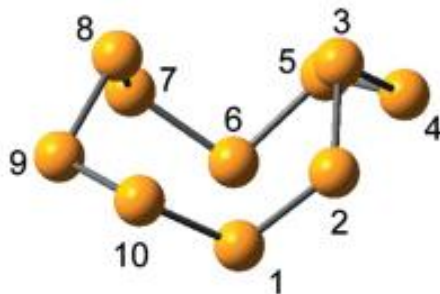


# Аллотропия серы, селена и теллура

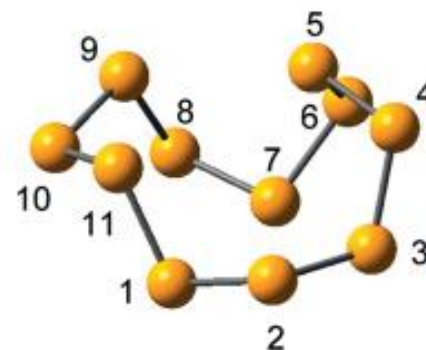
Se<sub>6</sub>



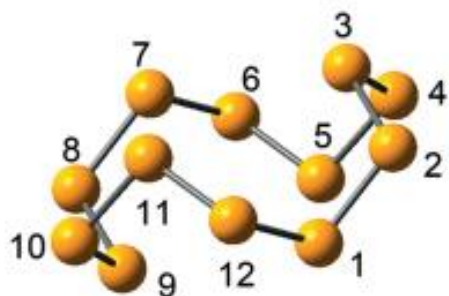
Se<sub>10</sub>



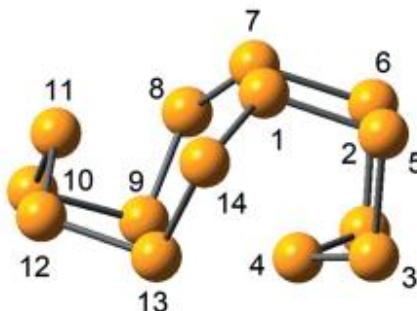
Se<sub>11</sub>



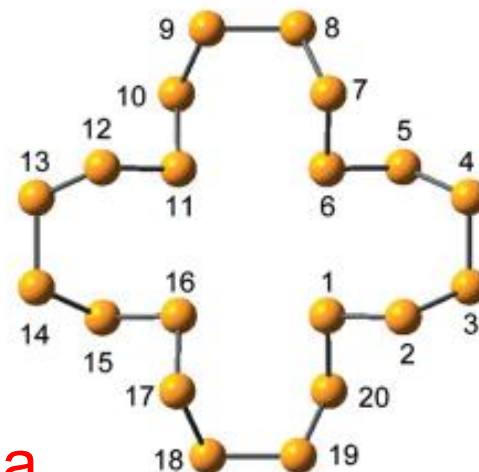
Se<sub>12</sub>



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

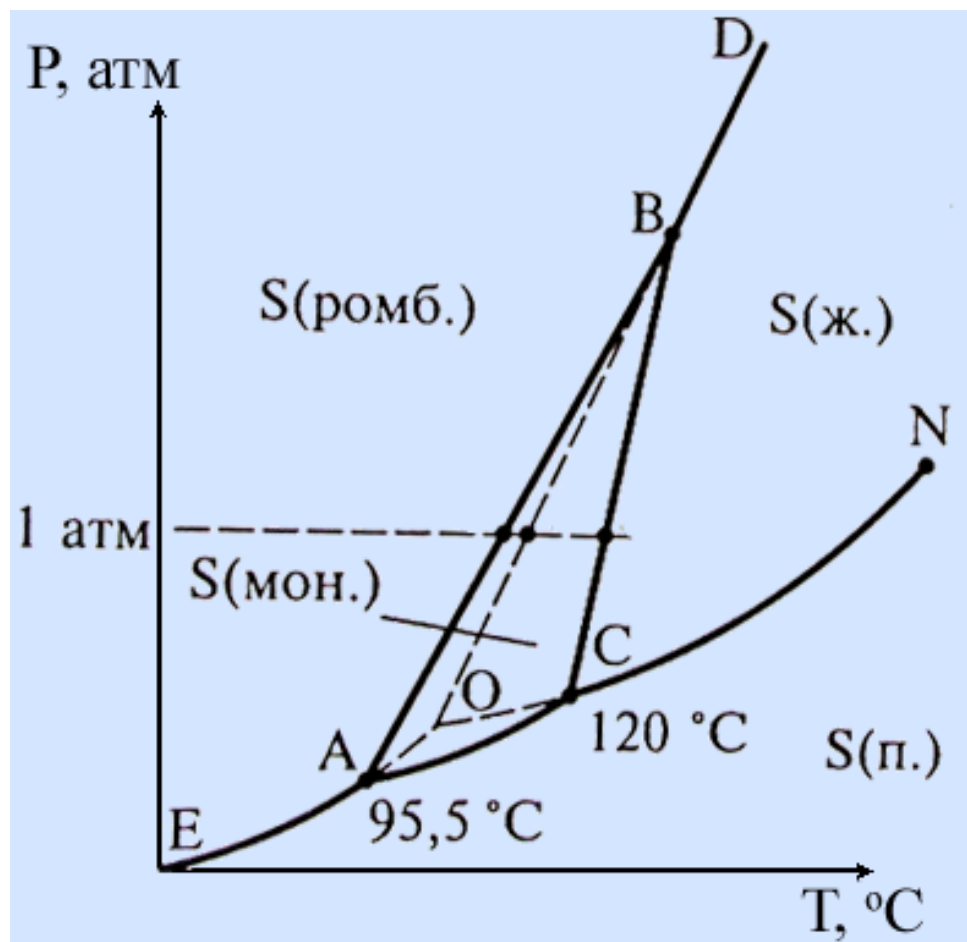


Se<sub>20</sub>



Циклические формы селена

# Диаграмма состояния серы





# Свойства серы, селена и теллура

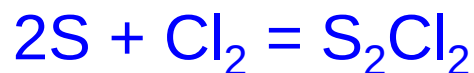
|                                                      | S                                                  | Se                                                 | Te                                  |
|------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------------------|
| 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 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 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



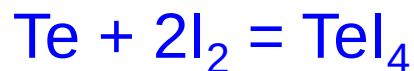
(Se, Te)



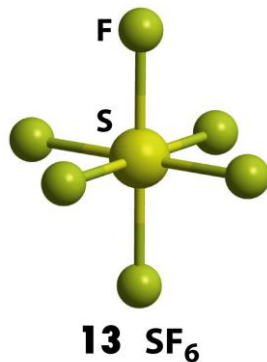
(Br)



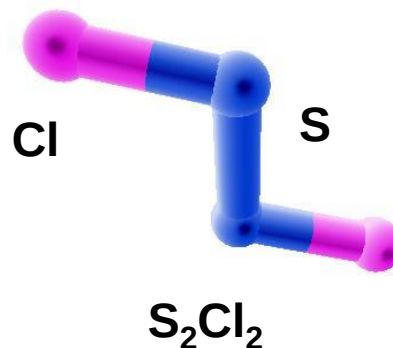
(Te)



(но не S, Se)

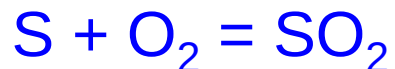


Structure 2-13  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by G.F. Shriver, F.W. Atkins, L.L. Overton, J.F. Rouke, M.T. Wells, and F.A. Armstrong

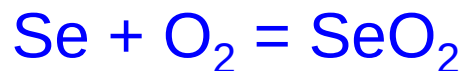


# Свойства серы, селена и теллура

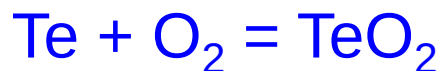
## 2. Горение



голубое пламя

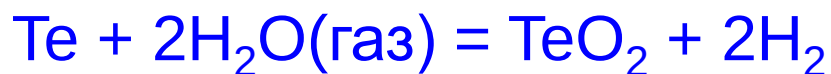


красное пламя

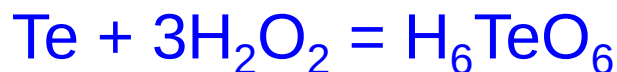


голубое пламя

## 3. Окисление

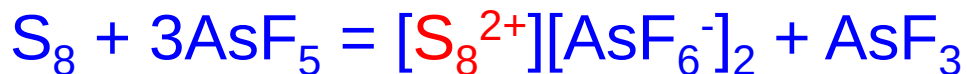


(t°)

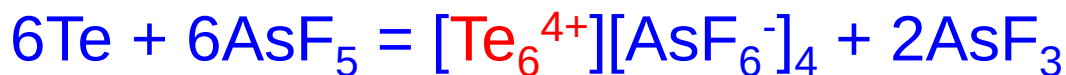


# Свойства серы, селена и теллура

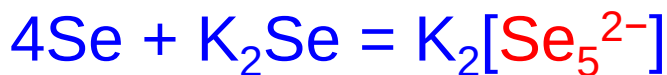
## 4. Образование поликатионов и полианионов



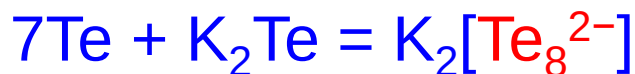
в жидком  $\text{SO}_2$



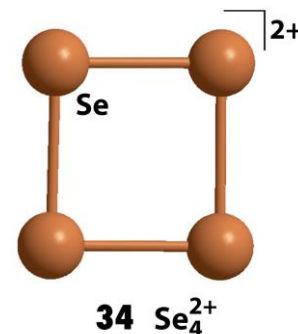
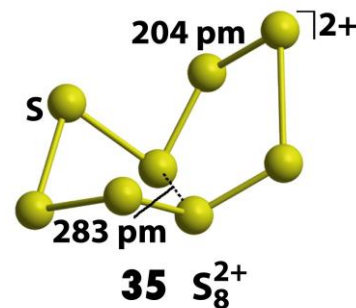
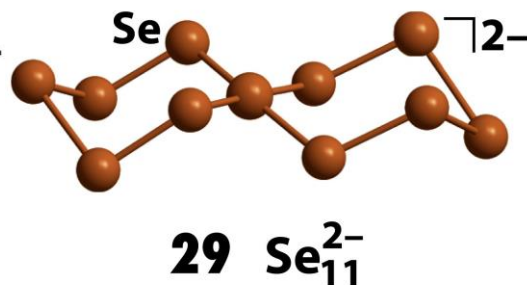
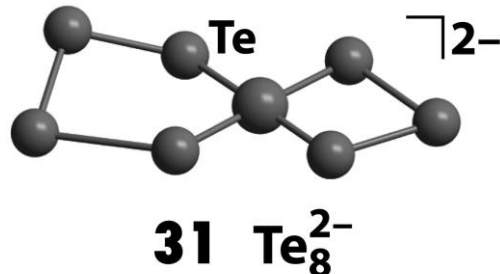
в жидком  $\text{SO}_2$



в ДМФ

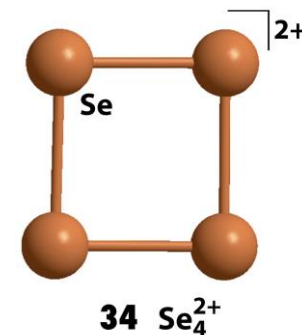
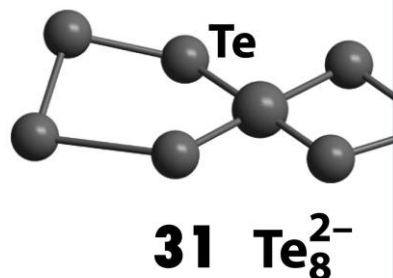
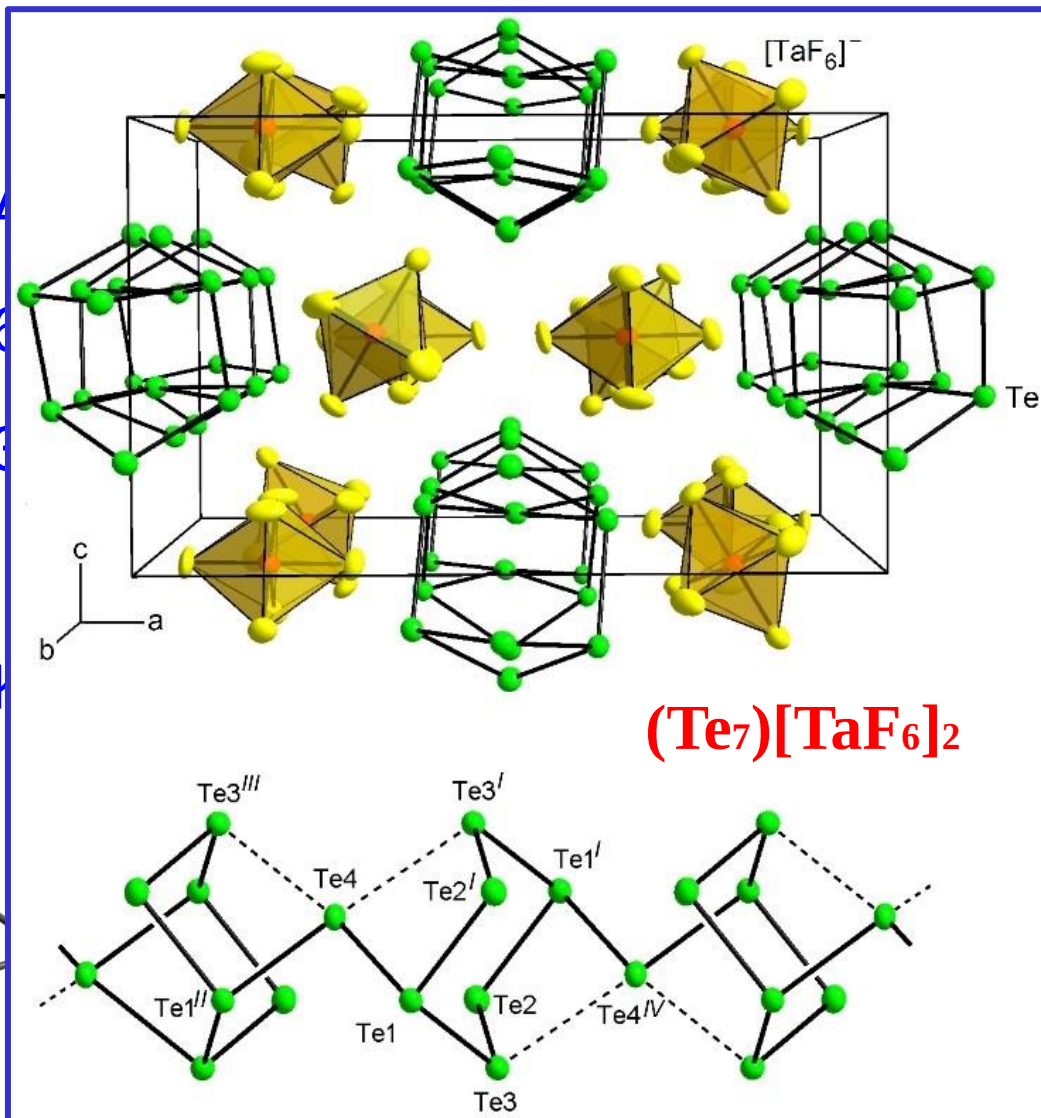
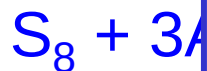


в ДМФ



# Свойства серы, селена и теллура

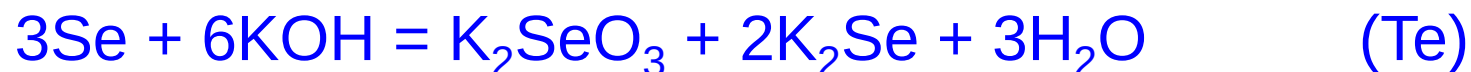
## 4. Образование



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]4f<sup>14</sup>5d<sup>10</sup>6s<sup>2</sup>6p<sup>4</sup>

|    |    |                 |    |    |    |    |           |           |    |
|----|----|-----------------|----|----|----|----|-----------|-----------|----|
| 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 | Po | <b>At</b> | Rn        |    |
| Fr | Ra |                 |    |    |    |    |           |           |    |

Металл

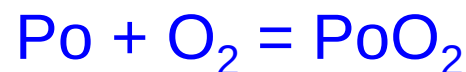
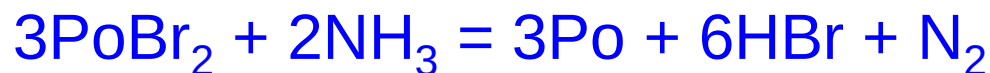
$T_{\text{пл}} = 527 \text{ К}$ ,  $T_{\text{кип}} = 1235 \text{ К}$

Не имеет стабильных  
изотопов, изучен хуже  
халькогенов

**PbPo** обнаружен в природе

Наиболее устойчивый природный изотоп <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, +2 и +4**



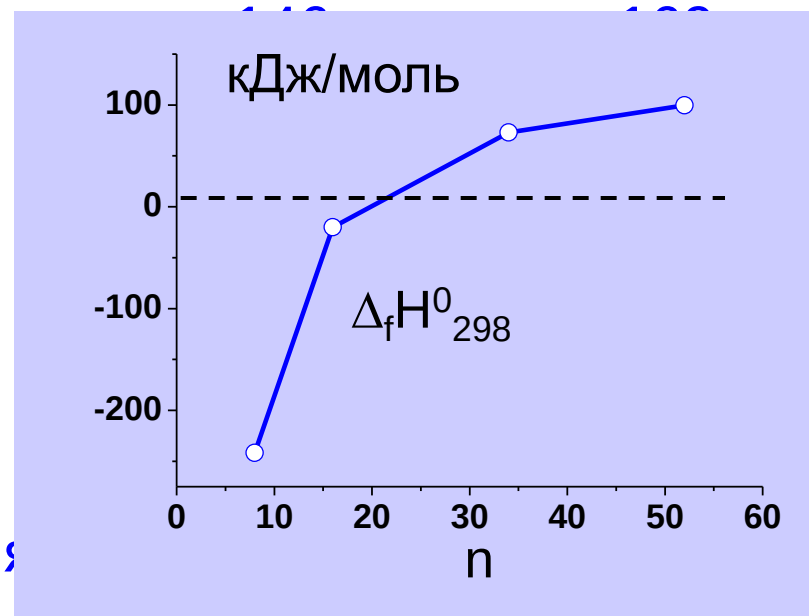
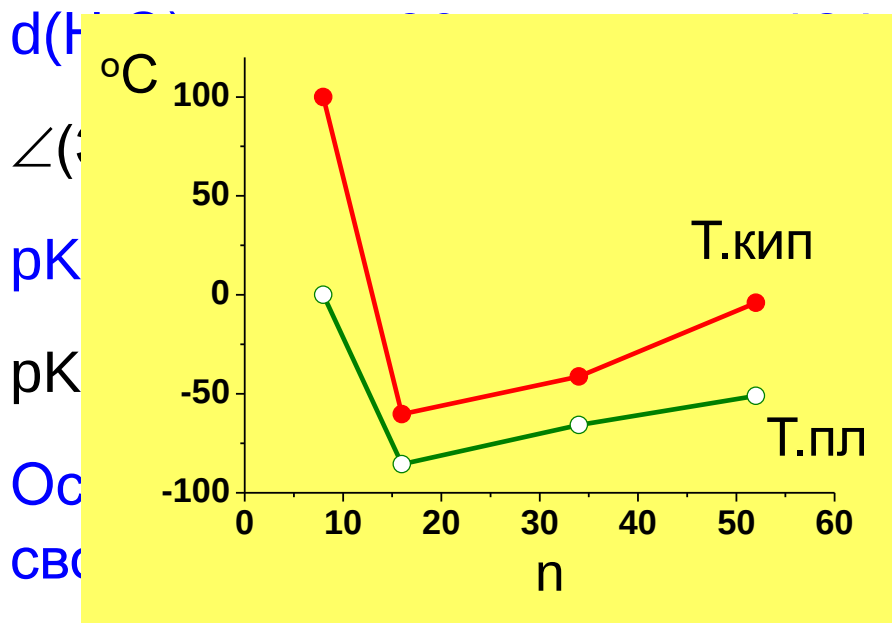
# Гидриды

|                                    | 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               |
| ∠(H-Э-H), °                        | 104.5            | 92                  | 91                  | 90                |
| pK <sub>a1</sub>                   | 14               | 7.05                | 4.0                 | 3.0               |
| pK <sub>a2</sub>                   | —                | 14.2                | 11.0                | 10.7              |
| Особые<br>свойства                 | р-ритель         | легко<br>окисляется | горит на<br>воздухе | разл.<br>при 0°С  |

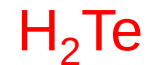
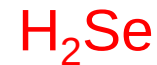
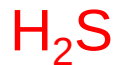
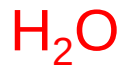


# Гидриды

|                                 | 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              |
| $\Delta_f H^0_{298}$ , кДж/моль | -241.8           | -20.2            | 73.0              | 99.6              |



# Гидриды



Т.пл., °С

0

-85.5

-65.7

-51.0

Т.кип., °С

$\Delta_f H^0_{298}$ ,  
кДж/моль

$d(\text{H}-\text{Э})$ , пм

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

$\text{p}K_{a1}$

$\text{p}K_{a2}$

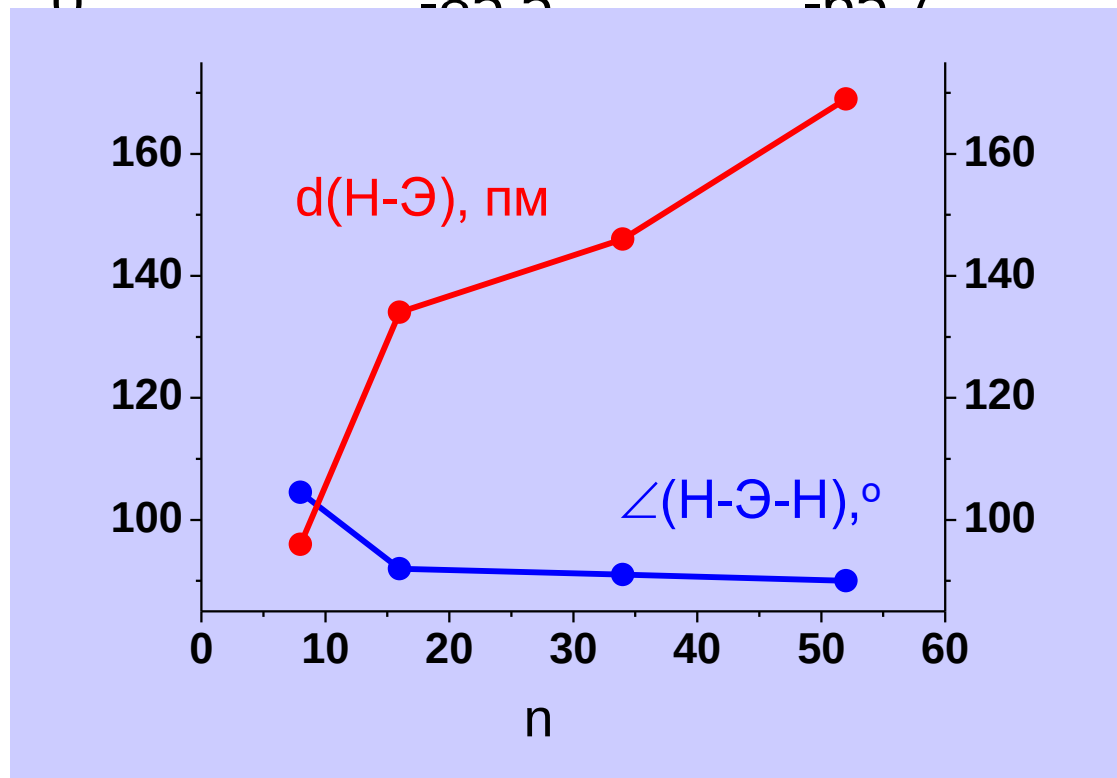
Особые  
свойства

р-ритель

легко  
окисляется

горит на  
воздухе

разл.  
при 0°С

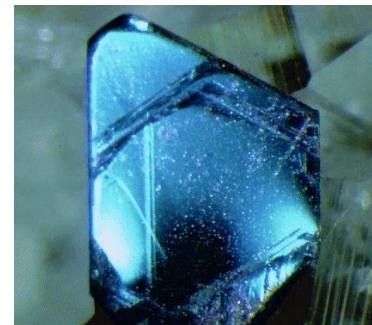
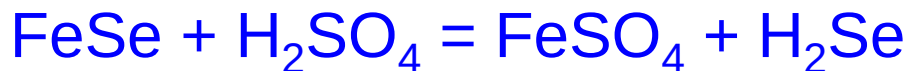


# Гидриды

|                                    | H <sub>2</sub> O | H <sub>2</sub> S    | H <sub>2</sub> Se   | H <sub>2</sub> Te |
|------------------------------------|------------------|---------------------|---------------------|-------------------|
| Т.пл., °С                          | 0                | -85.5               | -65.7               | -51.0             |
| Т.кип., °С                         | 100              | -60.3               | -41.3               | -4.0              |
| $\Delta_f H^0_{298}$ ,<br>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                |
| pK <sub>a1</sub>                   | 14               | 7.05                | 4.0                 | 3.0               |
| pK <sub>a2</sub>                   | —                | 14.2                | 11.0                | 10.7              |
| Особые<br>свойства                 | р-ритель         | легко<br>окисляется | горит на<br>воздухе | разл.<br>при 0°С  |

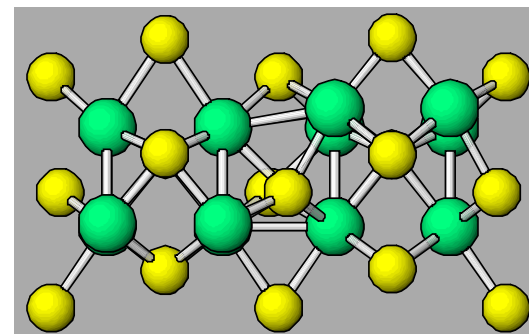
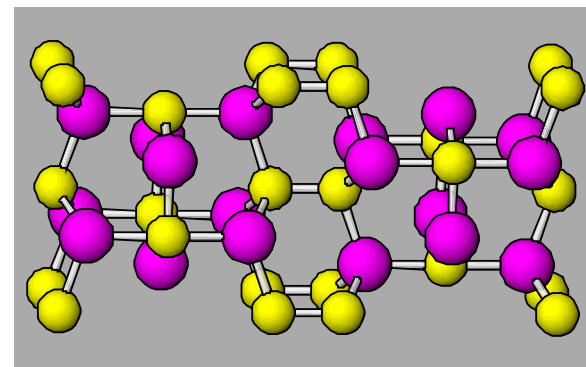
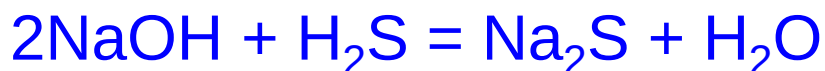
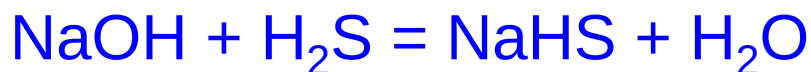
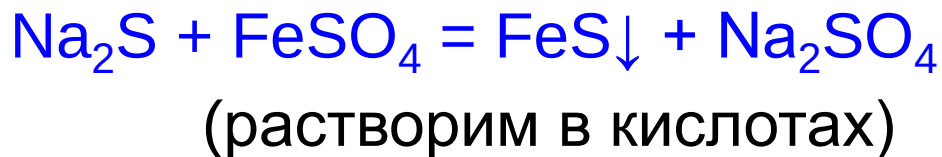
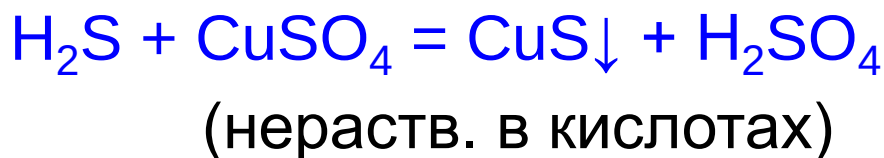
# Гидриды

## 1. Получение



CuS

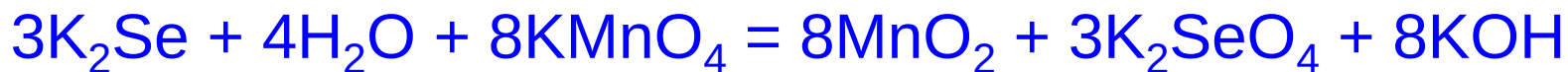
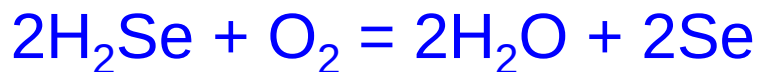
## 2. Образование солей



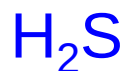
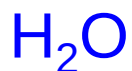
FeS

# Гидриды

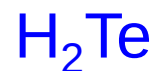
## 3. Окисление



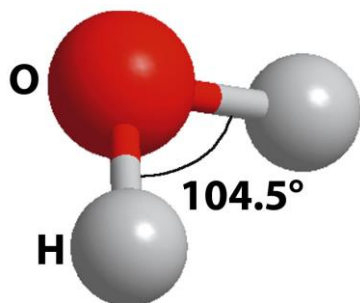
## 4. Другие гидриды



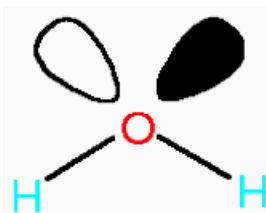
...



# Вода



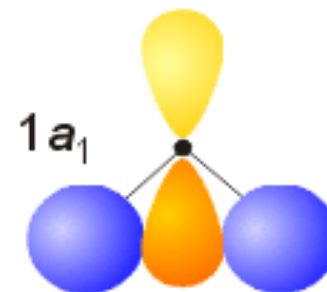
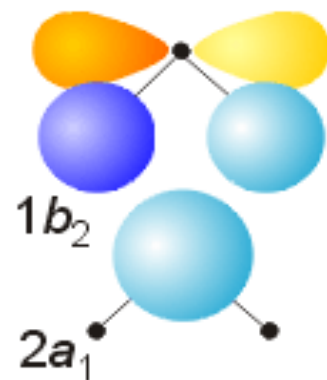
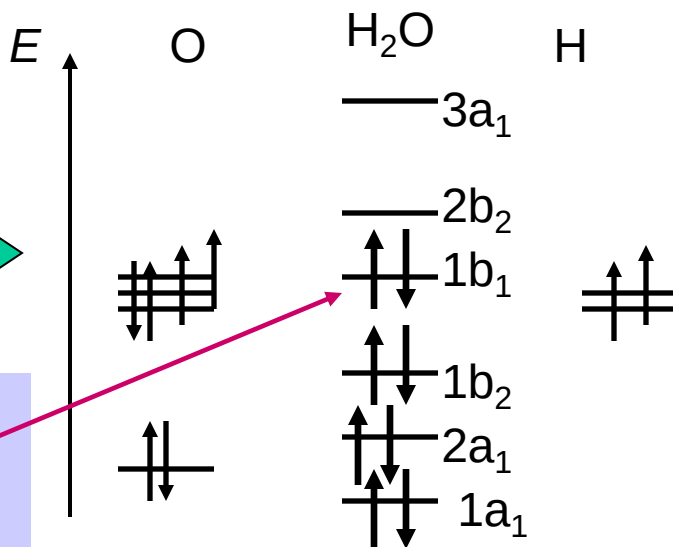
$$d(\text{H-O}) = 96 \text{ pm}$$



$sp^3$  – гибридизация  
 $\text{AB}_2\text{E}_2$  по Гиллеспи

МО ( $\text{H}_2\text{O}$ ) →

Определяет  
 донорные  
 свойства воды



# Структура воды

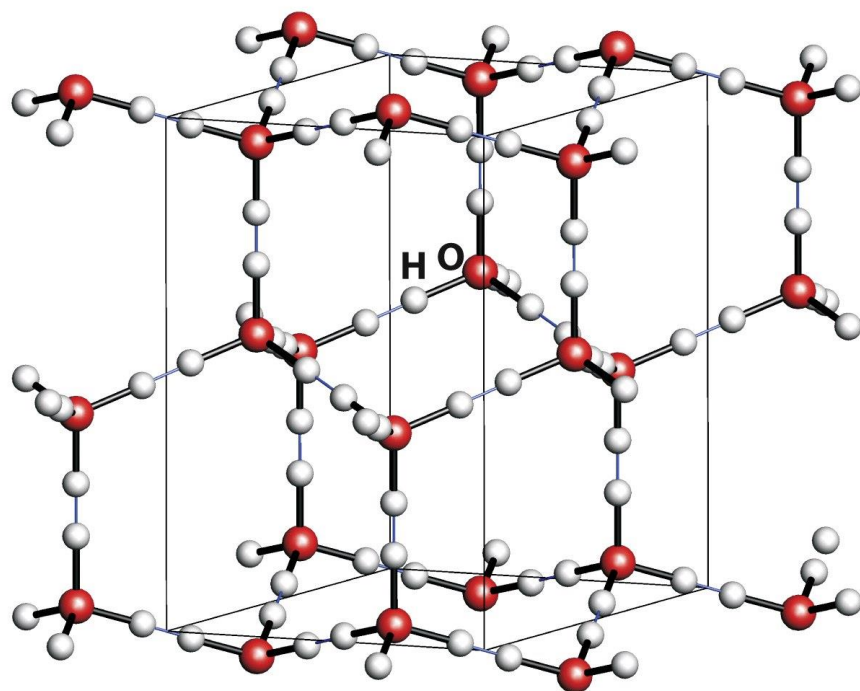


Figure 9-5  
*Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition*  
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Лед-1

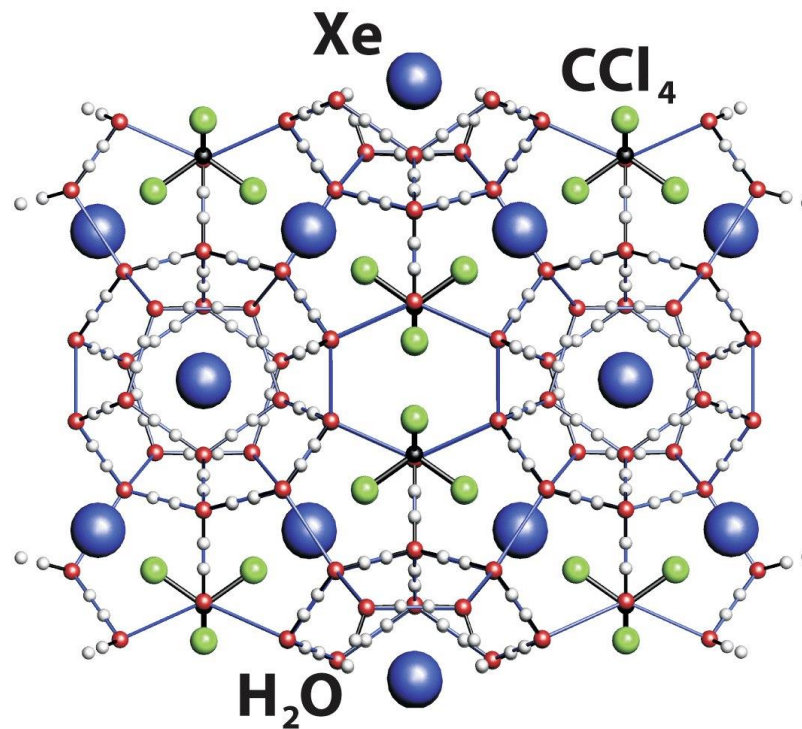
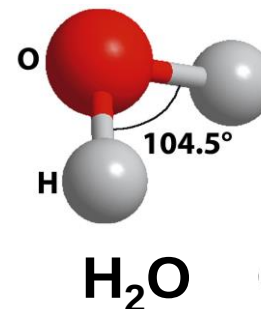
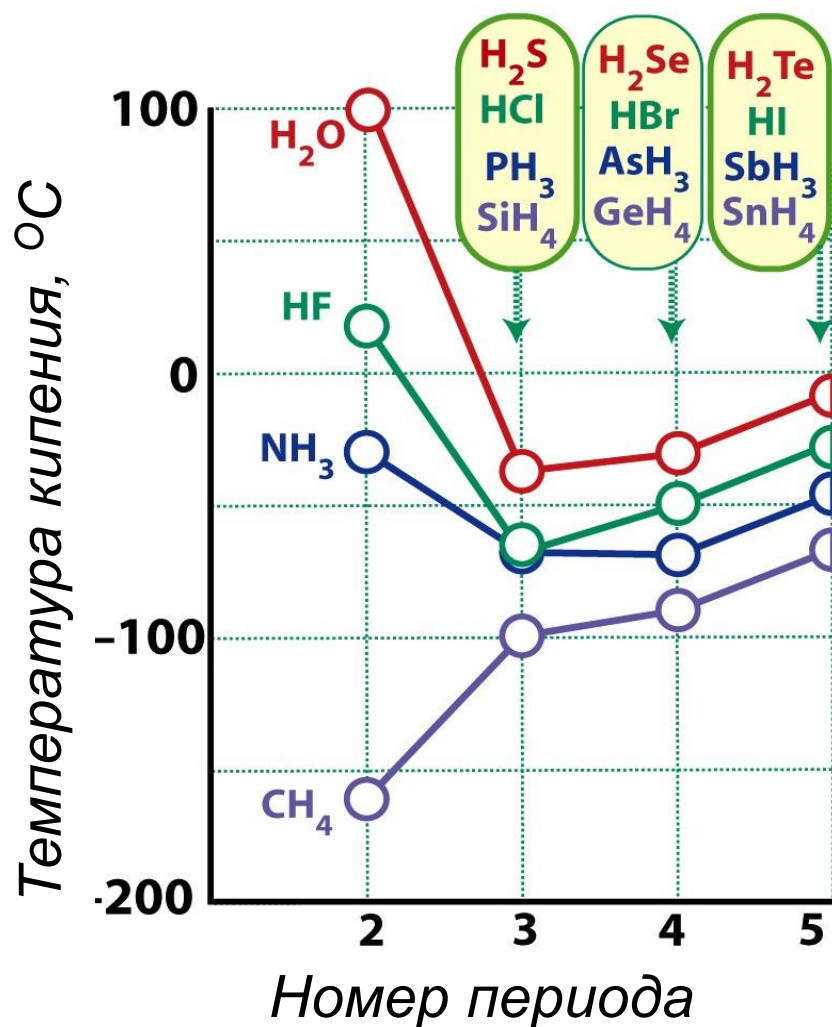


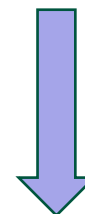
Figure 9-9  
*Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition*  
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

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

# Структура воды



H<sub>2</sub>O тв. – 3 водородные связи  
 H<sub>2</sub>O 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

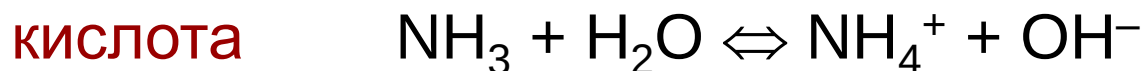
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong



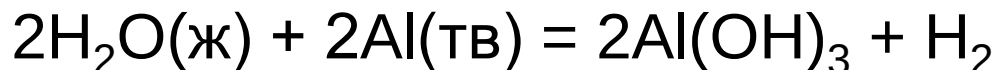
# Свойства воды

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

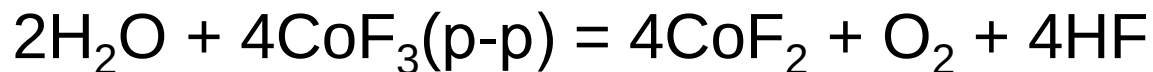
$$d_{\text{ж}} = 1 \text{ г/см}^3 \quad d_{\text{тв}} = 0.92 \text{ г/см}^3$$



## 3. Окислитель

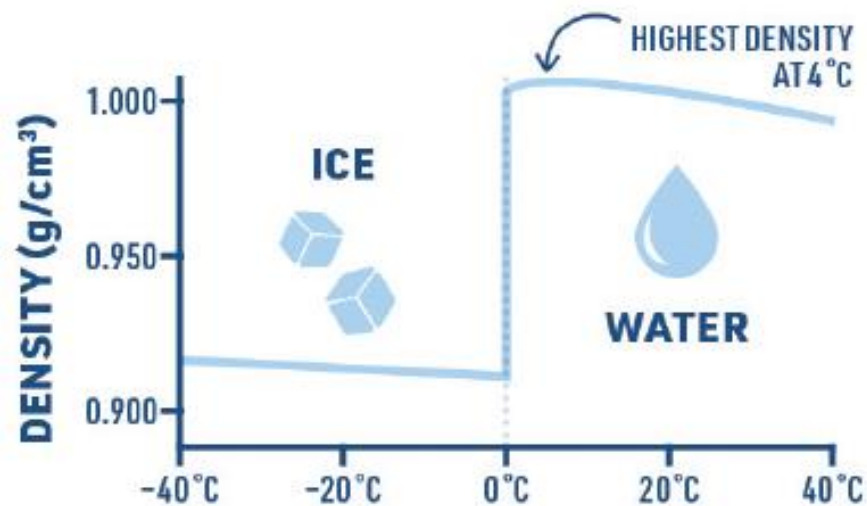
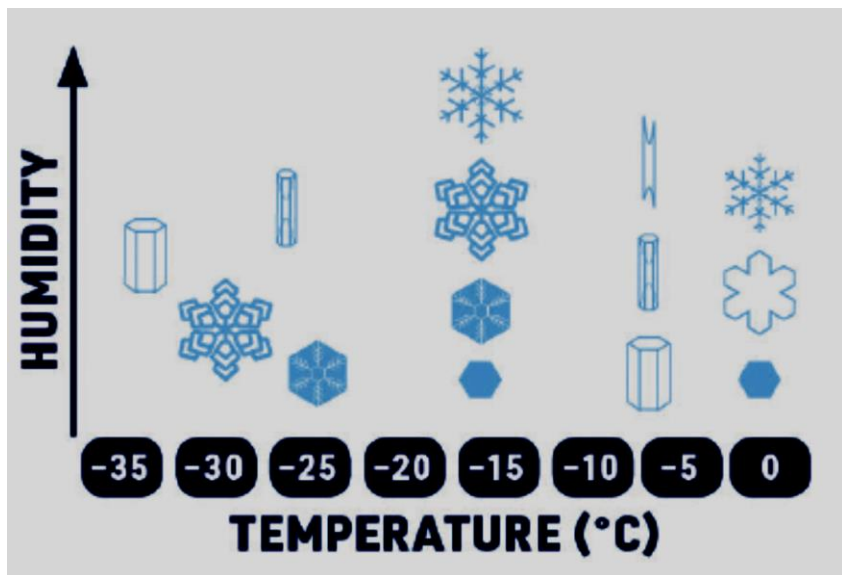
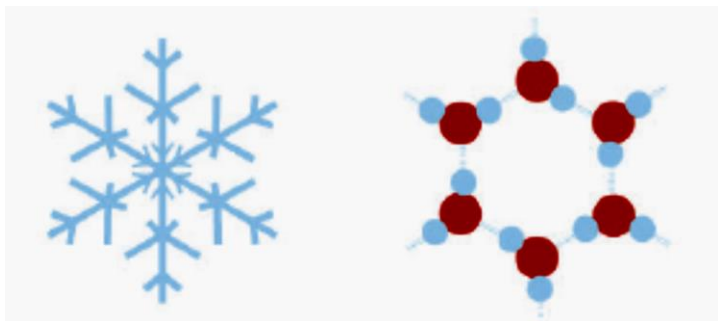


## 4. Восстановитель



# Свойства воды

## 5. Вода и лед



# Пероксид водорода

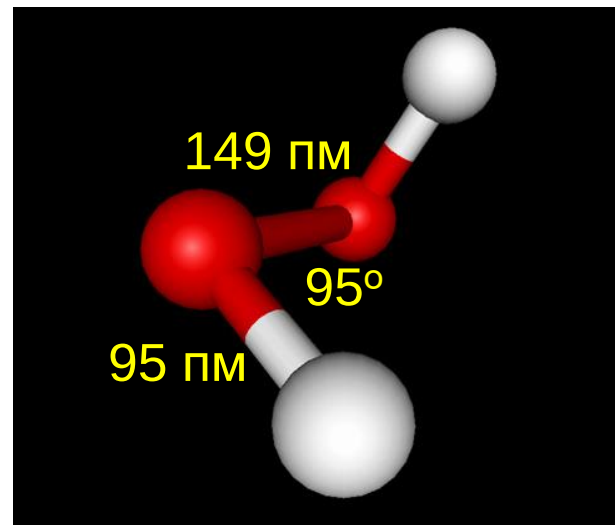
$\text{H}_2\text{O}_2$  бледно-голубая жидкость

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

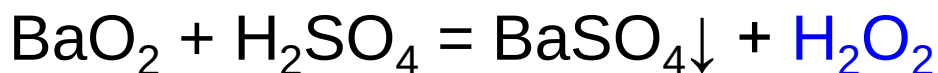
$$T_{\text{кип}} = 152 \text{ }^{\circ}\text{C} \text{ (с разложением)}$$

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

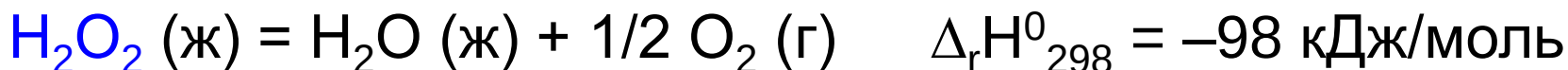
$$\mu = 1.57 \text{ D}$$



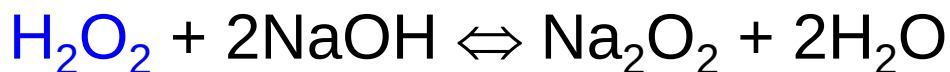
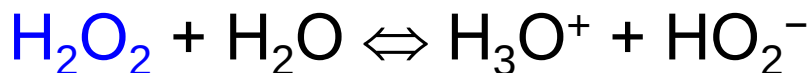
Получение:



Разложение:



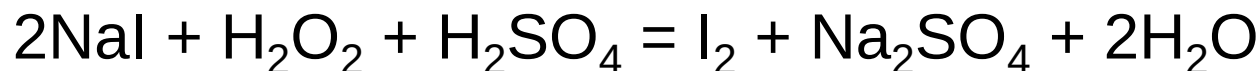
Кислота:



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

## 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



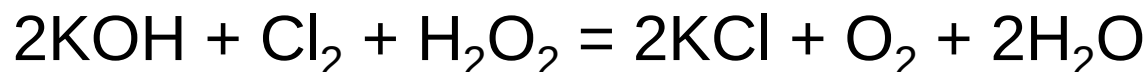
$$E^0 (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = +0.68 \text{ В}$$

### 3. Окислитель в щелочной среде



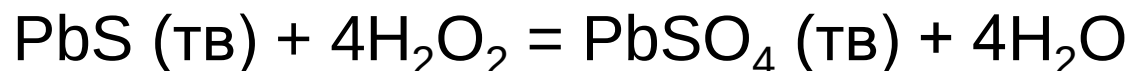
$$E^0 (\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-) = +1.14 \text{ В}$$

### 4. Восстановитель в щелочной среде



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

### 5. Гетерогенный окислитель



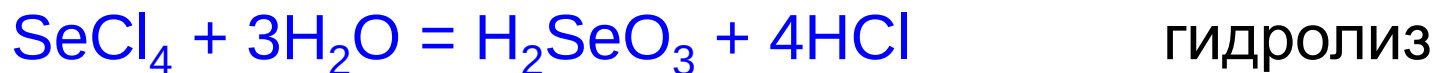
# Галогениды серы, селена и теллура

|    | S                              | Se         | Te         |
|----|--------------------------------|------------|------------|
| F  | $S_2F_2$                       | $Se_2F_2$  |            |
|    | $SF_2$                         | $SeF_2$    |            |
|    | $SF_4$                         | $SeF_4$    | $TeF_4$    |
|    | $S_2F_{10}$                    |            |            |
|    | $SF_6$                         | $SeF_6$    | $TeF_6$    |
| 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 | $S_2Br_2$                      | $Se_2Br_2$ | $TeBr$     |
|    |                                | $SeBr_2$   | $TeBr_2$   |
|    |                                | $SeBr_4$   | $TeBr_4$   |
| I  |                                |            | $Te_2I$    |
|    |                                |            | $Tel$      |
|    |                                | $SeI_4$    | $TeI_4$    |

# Галогениды серы, селена и теллура

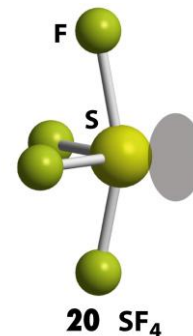
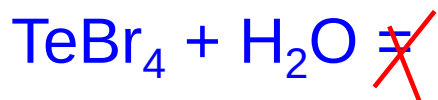
1. Галогениды S, Se – жидкости и газы, кроме тв.  $\text{SeCl}_4$

Гигроскопичны, кроме  $\text{SF}_6$

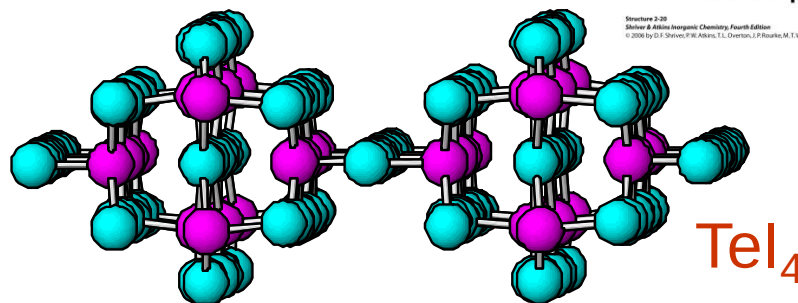
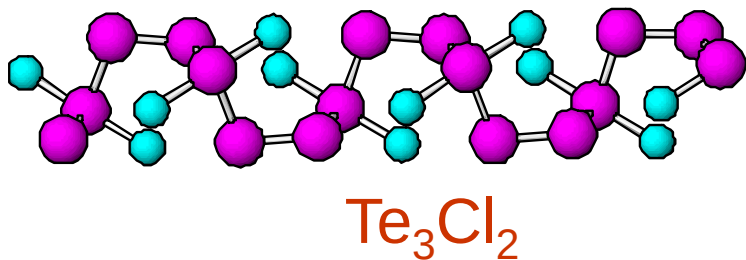


2. Галогениды теллура – твердые вещества, кроме  $\text{TeF}_6$

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



Structure 2.20  
Sulfur & Arsenic Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by D.F. Shriver, F.R. Atkins, T.L. Overton, J.F. Housecroft, M.T. Webster, and F.A. Armstrong



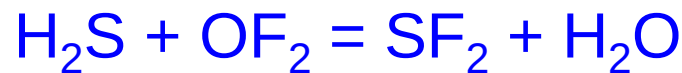
# Получение галогенидов серы, селена и теллура

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

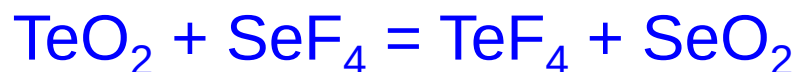
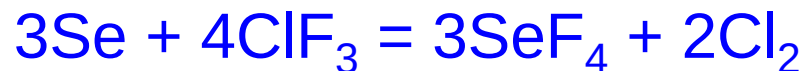
2. Получение низших галогенидов Se, Te



3. Получение дигалогенидов серы

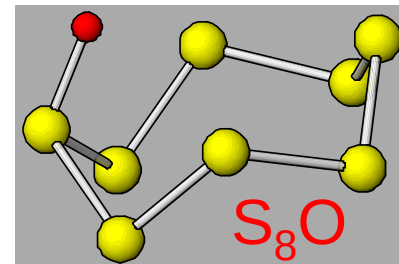


4. Получение тетрафторидов



# Оксиды серы, селена и теллура

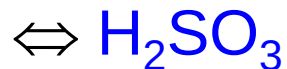
S, Se, Te образуют оксиды  $\text{EO}_2$  и  $\text{EO}_3$   
Также известны  $\text{S}_8\text{O}$ ,  $\text{S}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Se}_2\text{O}_5$



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

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

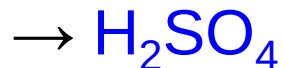
растворим в воде



т.пл. =  $16.9\text{ }^{\circ}\text{C}$

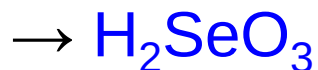
т.кип. =  $44.8\text{ }^{\circ}\text{C}$

реагирует с водой



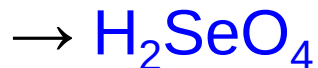
т.субл. =  $315\text{ }^{\circ}\text{C}$

хорошо растворим



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

реагирует с водой



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

плохо растворим



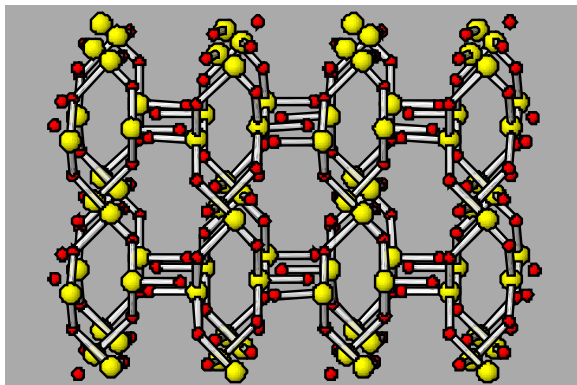
разлагается в  
твердой фазе

не растворим

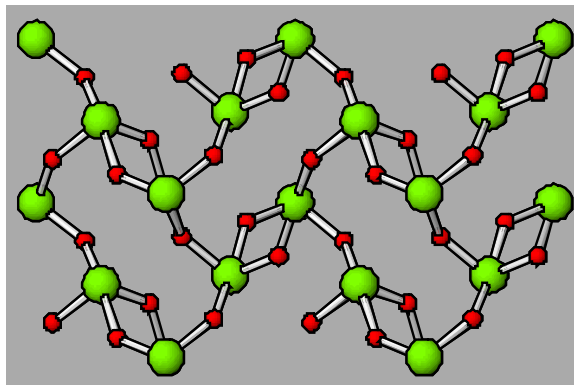


# Диоксиды серы, селена и теллура

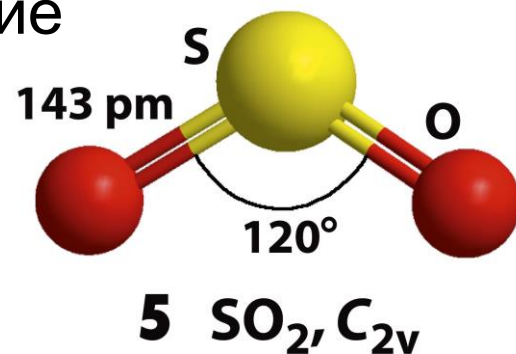
$\text{SO}_2$ ,  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{TeO}_2$  имеют различное строение



$\text{SeO}_2$ , к.ч.=3

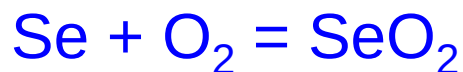
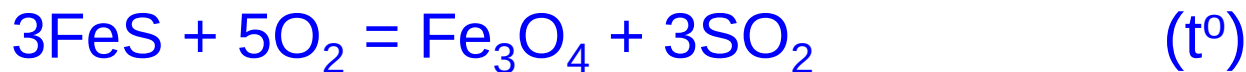


$\text{TeO}_2$ , к.ч.=4



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

Получение:



Растворимость в щелочах



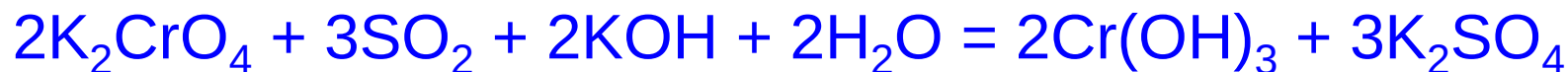
# Свойства SO<sub>2</sub>

1. Получение в промышленности:

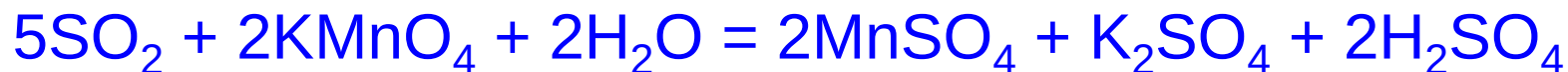


2. Растворимость: 40 л SO<sub>2</sub> в 1 л H<sub>2</sub>O

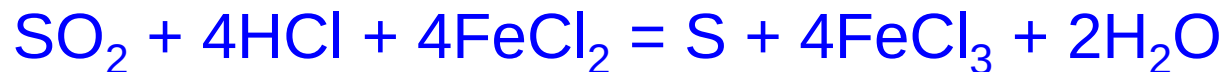
3. Восстановитель в щелочной среде:



4. Восстановитель в кислой среде:

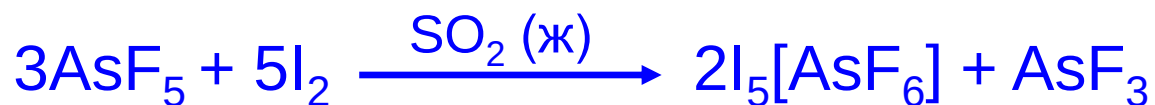


5. Слабый окислитель в кислой среде:

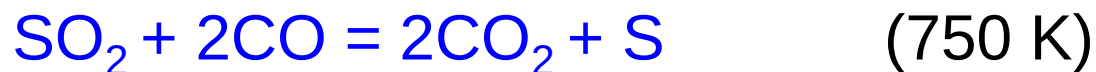


# Свойства SO<sub>2</sub>

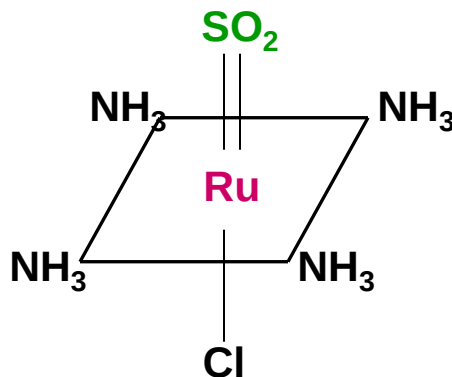
## 6. Растворитель



## 7. Окислитель в газовой фазе

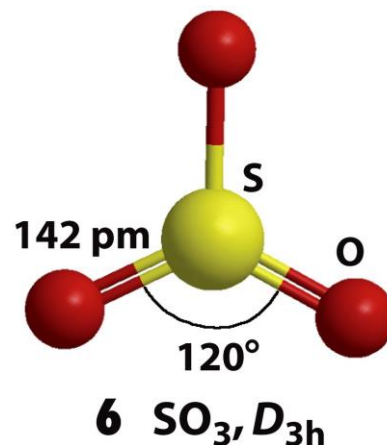
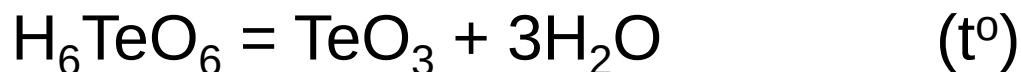
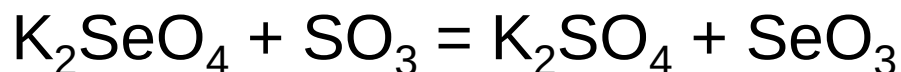


## 8. Лиганд в комплексных соединениях



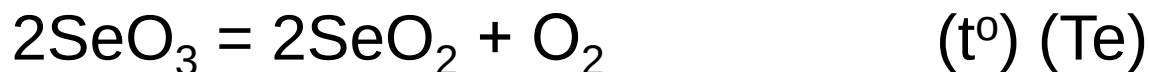
# Триоксиды серы, селена и теллура

## Получение



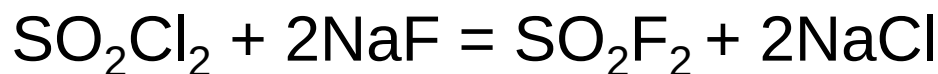
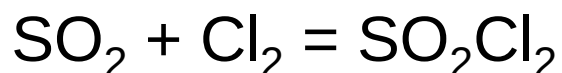
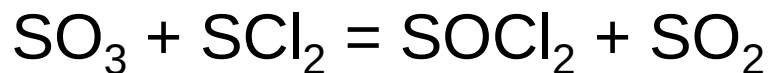
Structure 15-6  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weiler, and F. A. Armstrong

SeO<sub>3</sub>, TeO<sub>3</sub> неустойчивы при нагревании

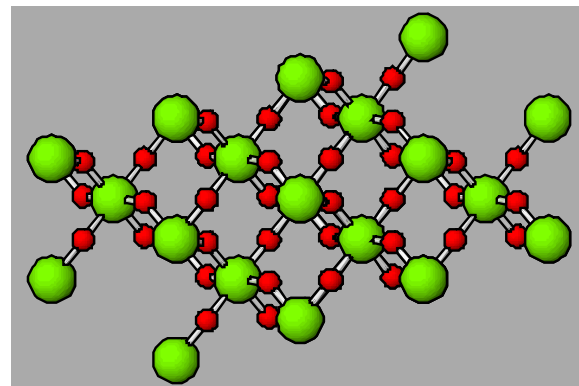


SO<sub>3</sub>  
sp<sup>2</sup>-гибридизация

## Оксогалогениды:



кат. С



TeO<sub>3</sub>, 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  $\text{SO}_3$



селеновая

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

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

жидкость

т.пл. =  $-57^\circ\text{C}$



ортотеллуровая

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

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

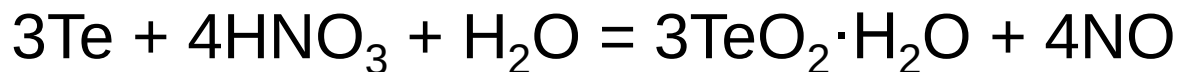
белые кристаллы

растворяется

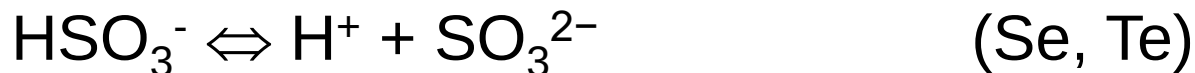
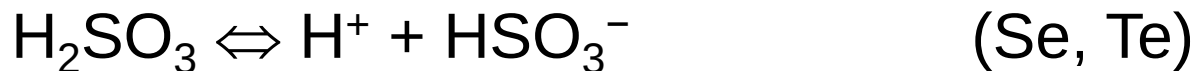
только при  $t^\circ$

# Кислородные кислоты S, Se, Te (IV)

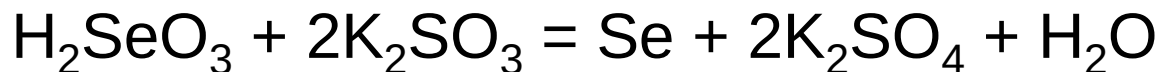
## 1. Получение



## 2. Диссоциация



## 3. Red/Ox свойства



# Получение и свойства $\text{H}_2\text{SO}_4$

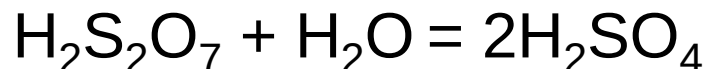
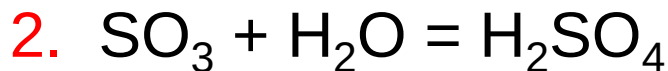
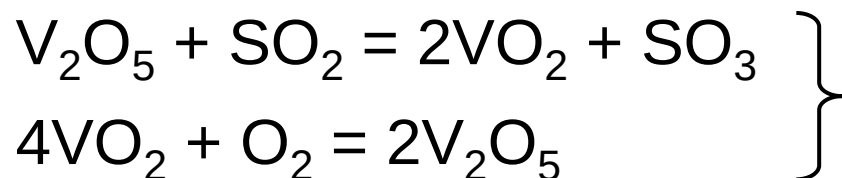
## 1. Контактный процесс



При низких  $T$  мала скорость реакции

При высоких  $T$  равновесие сдвигается влево

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



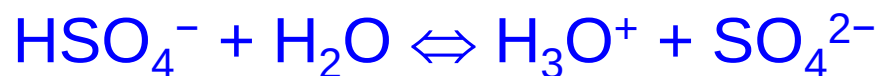
растворение  $\text{SO}_3$

получение олеума

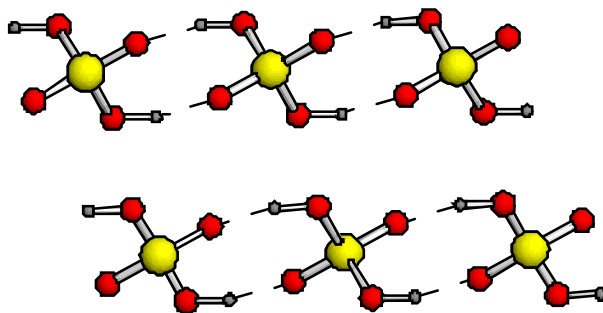
разбавление олеума

# 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>

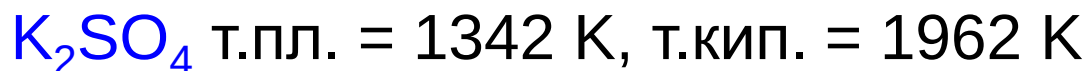
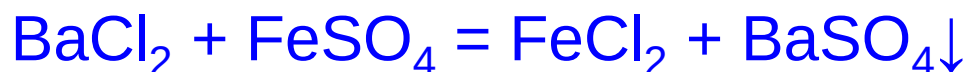
5. Окислитель при  $c > 70\%$



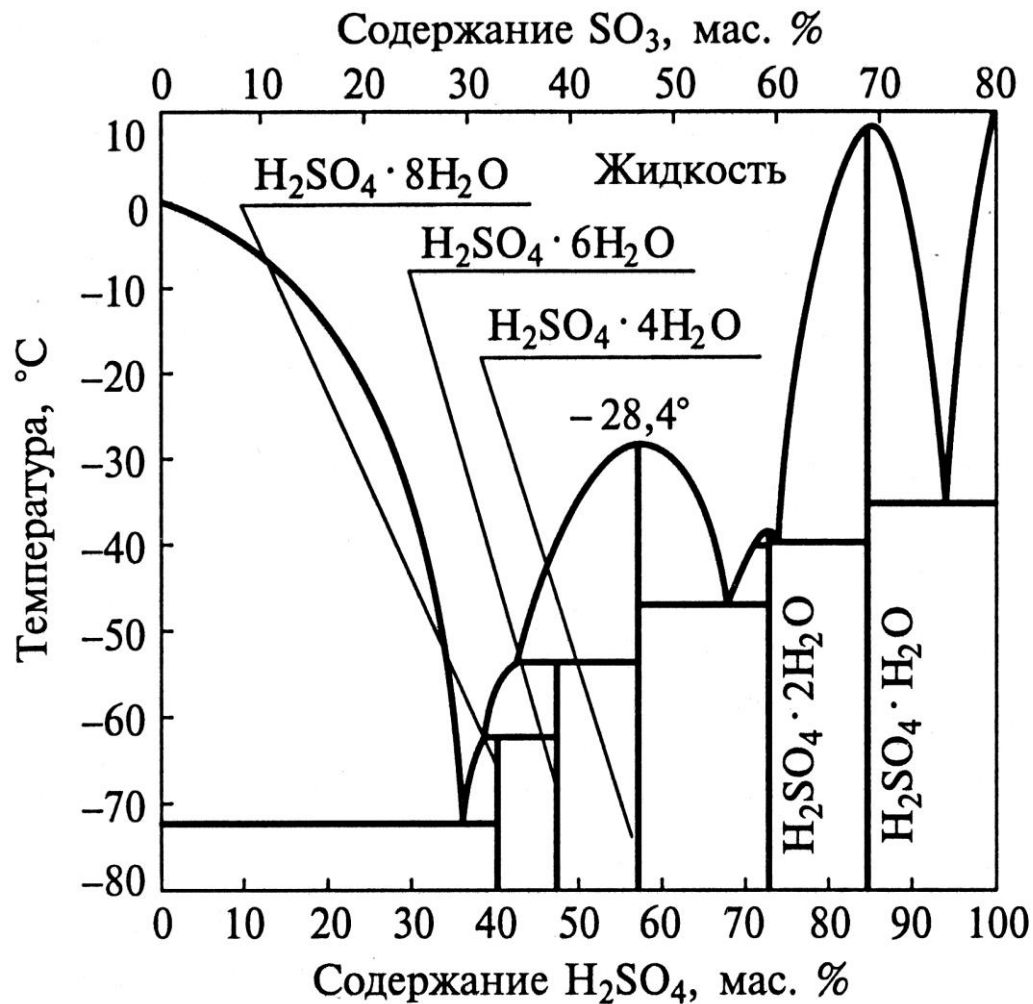
$$E(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_2) = 0.16 \text{ В}$$

6. Образует соли – сульфаты

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

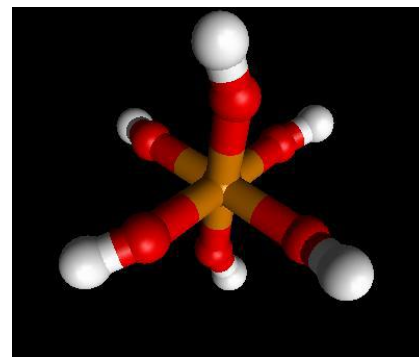
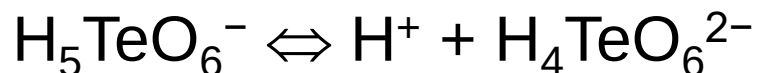
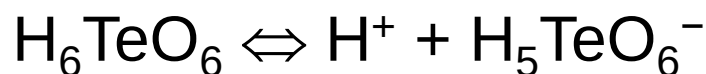


# Фазовая диаграмма $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$



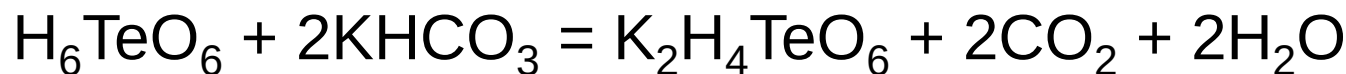
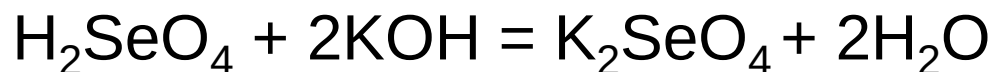
# Кислородные кислоты Se, Te (VI)

## 1. Диссоциация

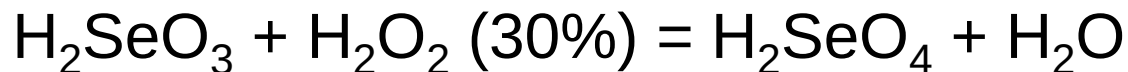


$\text{H}_6\text{TeO}_6$

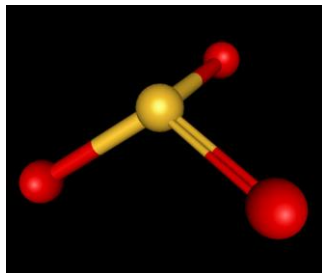
## 2. Свойства



## 3. Получение

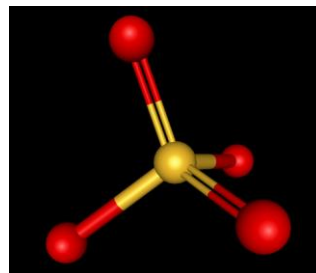
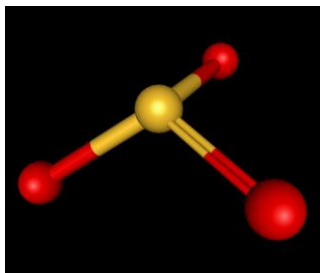


# Сравнение силы кислот



Ослабление  $\pi$ -связи Э=О

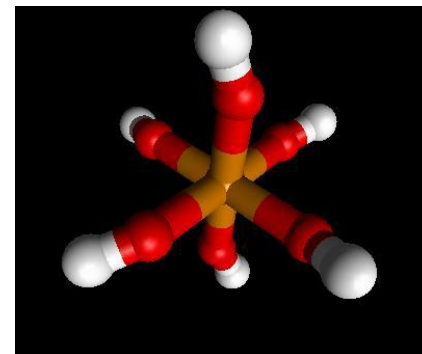
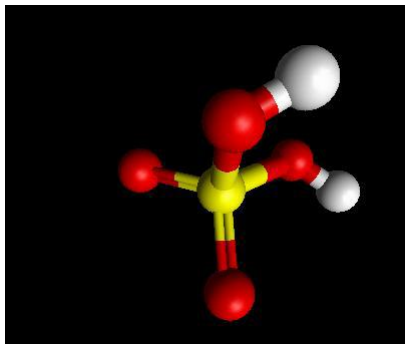
Уменьшение силы кислот



Увеличение числа связей Э=О

Увеличение силы кислот

# Сравнение силы кислот

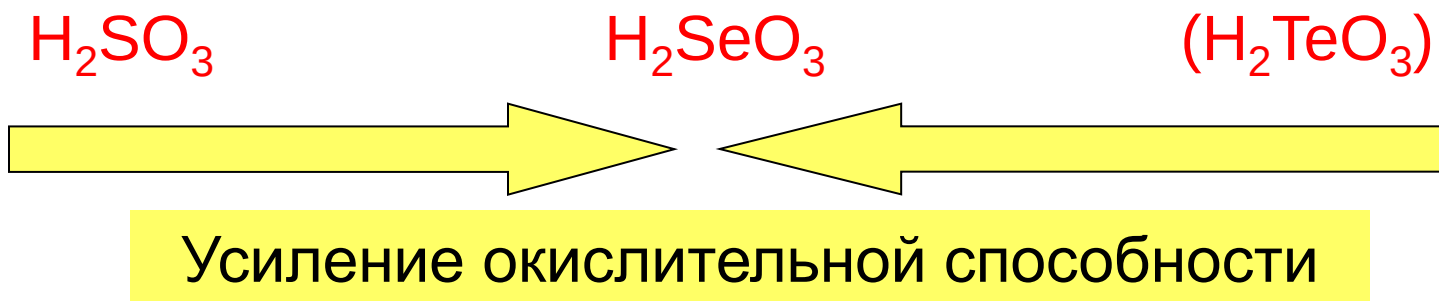


Ослабление  $\pi$ -связи Э–О

Уменьшение числа связей Э=О

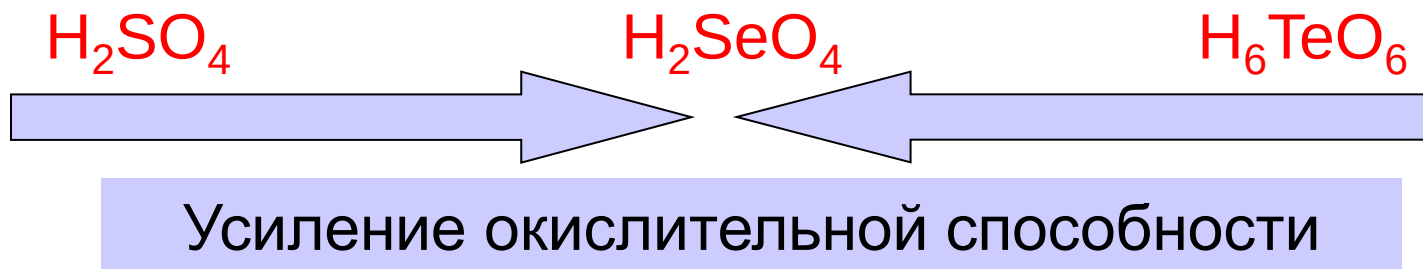
Уменьшение силы кислот

# Окислительные свойства кислот



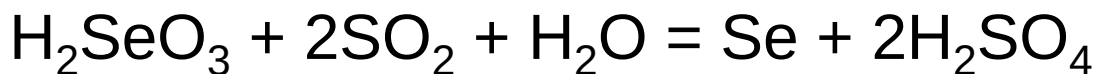
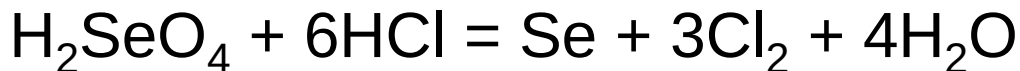
$\text{H}_2\text{SO}_3$  не может быть самым сильным окислителем, поскольку существует только в разбавленном растворе

---



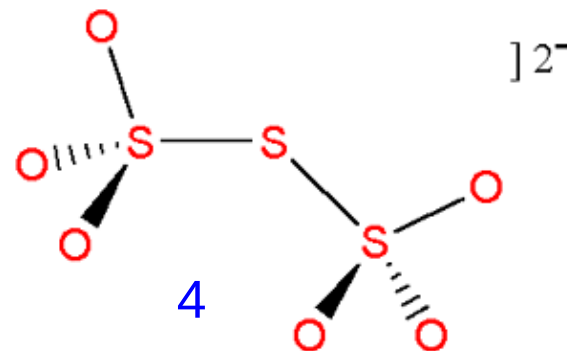
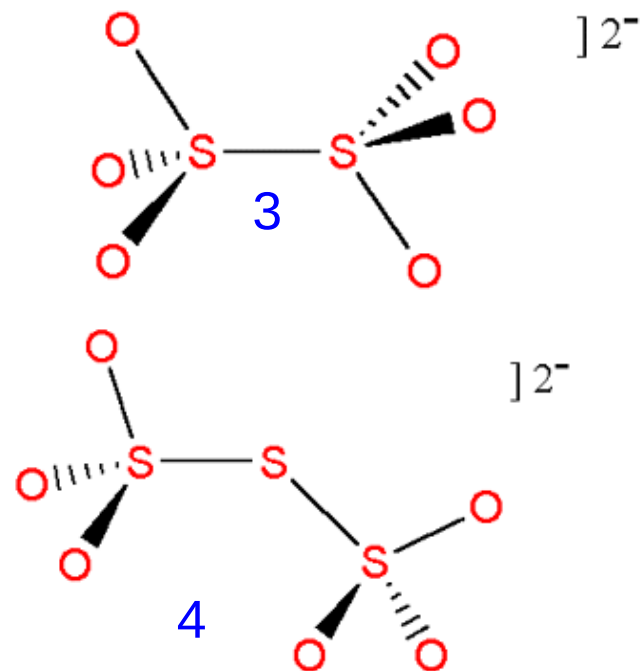
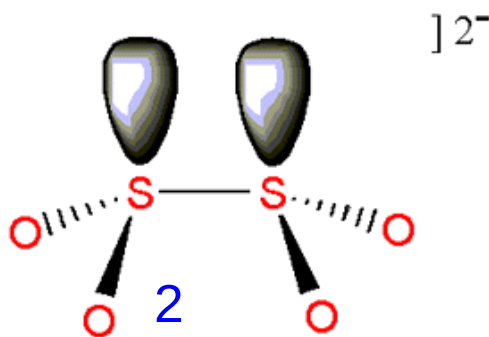
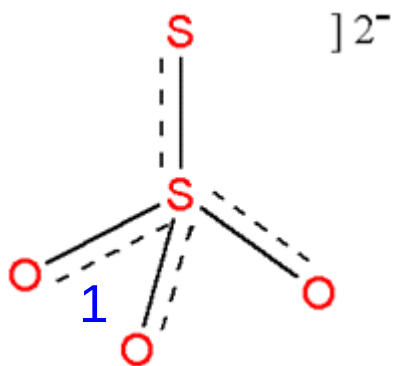
Экранирование !

---

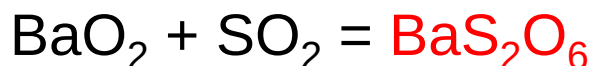
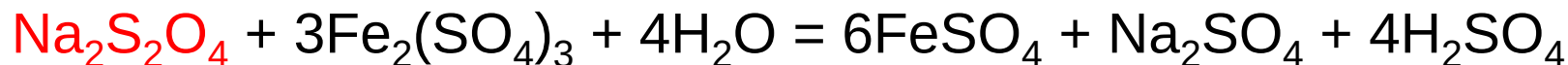
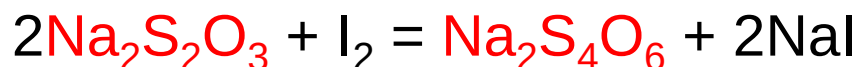


# Кислородные кислоты со связью S-S

- |                                     |               |             |                                                                 |
|-------------------------------------|---------------|-------------|-----------------------------------------------------------------|
| 1. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | 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)                        |               |             |                                                                 |



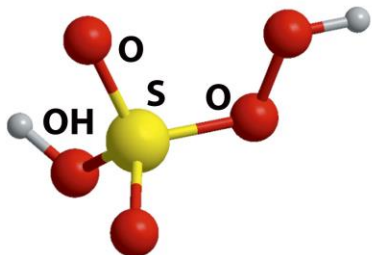
# Получение и свойства тиокислот





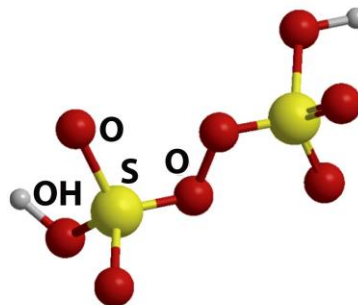
# Пероксокислоты серы

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



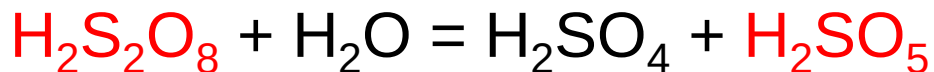
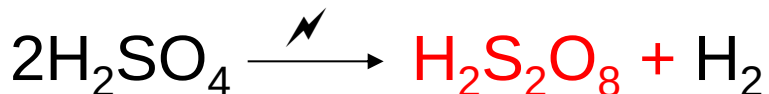
**19** Peroxomonosulfuric acid,  $\text{H}_2\text{SO}_5$

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



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

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



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

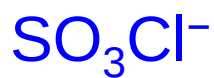
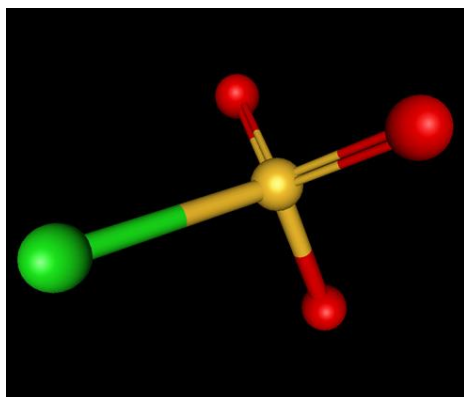
# Галогенокислоты серы

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

т.пл. =  $-88\text{ }^{\circ}\text{C}$ , т.кип. =  $167\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pK}_a \approx -10$

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

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



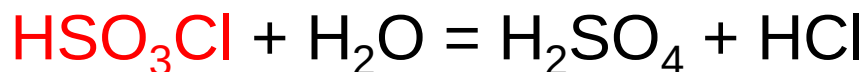
Соли:

1. Фторсульфонаты
2. Хлорсульфонаты



# Галогенокислоты серы

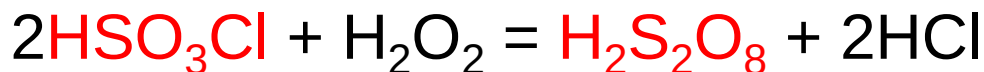
Гидролиз:



Свойства:



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

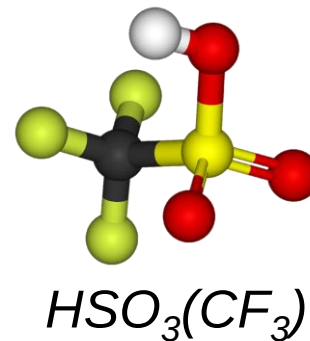
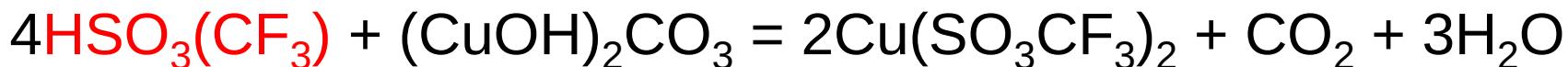


Бромсульфоновая кислота неустойчива:



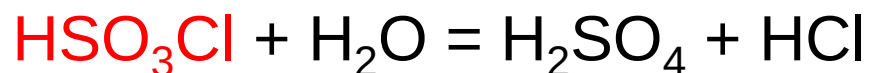
Трифторметансульфоновая кислота  $\text{HSO}_3(\text{CF}_3)$

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



# Галогенокислоты серы

Гидролиз:



Свойства:

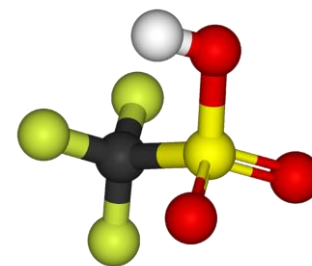
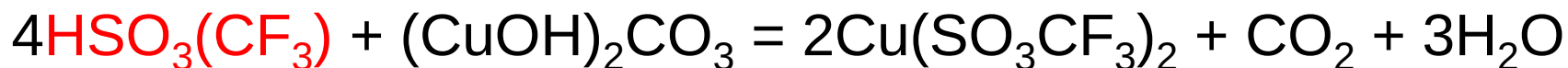


Бромсульф

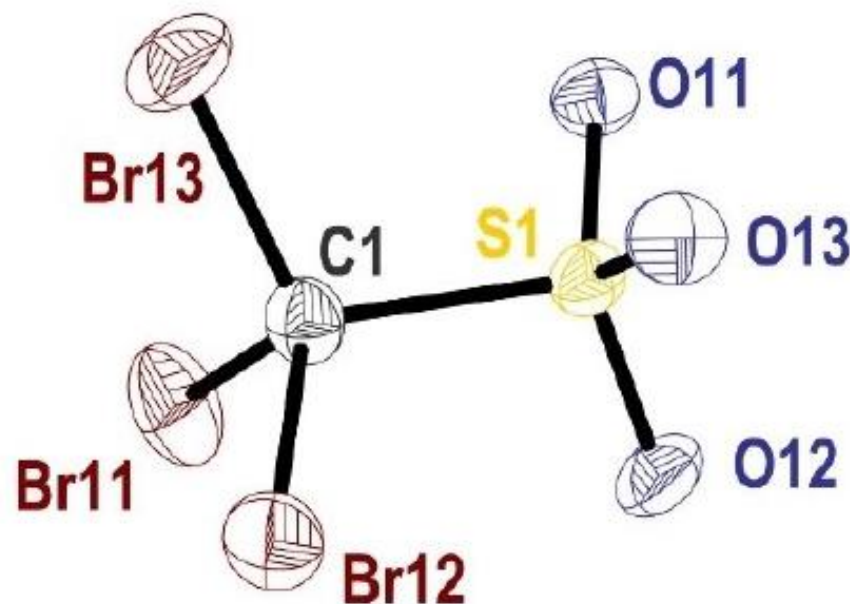


Трифтормет

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



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



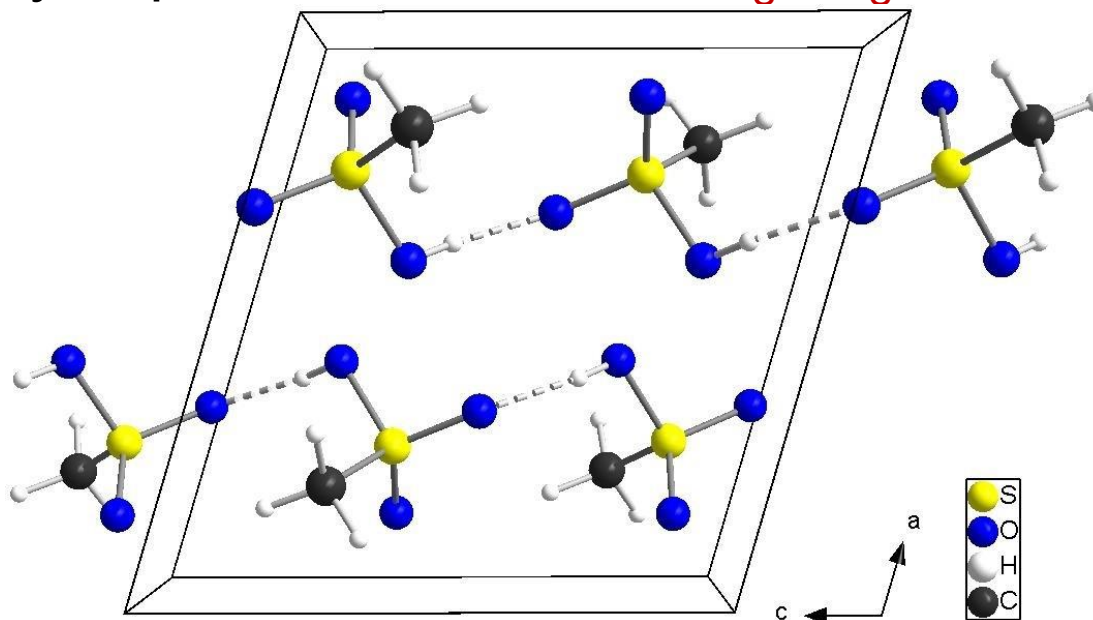
$\angle_a \approx -23)$

г.пл./разл.)

$\text{F}_3)$

# Органосульфоновые кислоты

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



Получение:

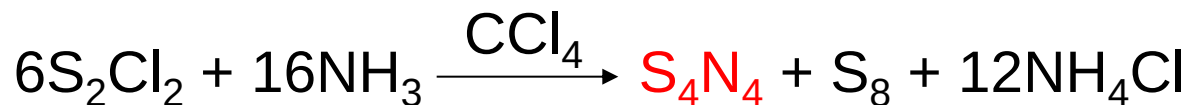


Сильная кислота,  $\text{pK}_a = -1.9$ ;  $T_{\text{пл.}} = 19^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{кип.}} = 165^\circ\text{C}$

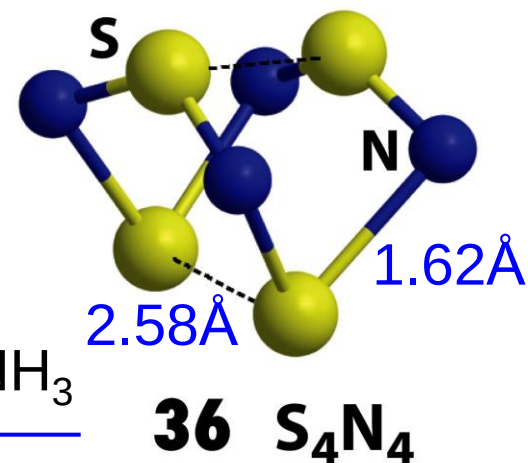
Соли – мезилаты:



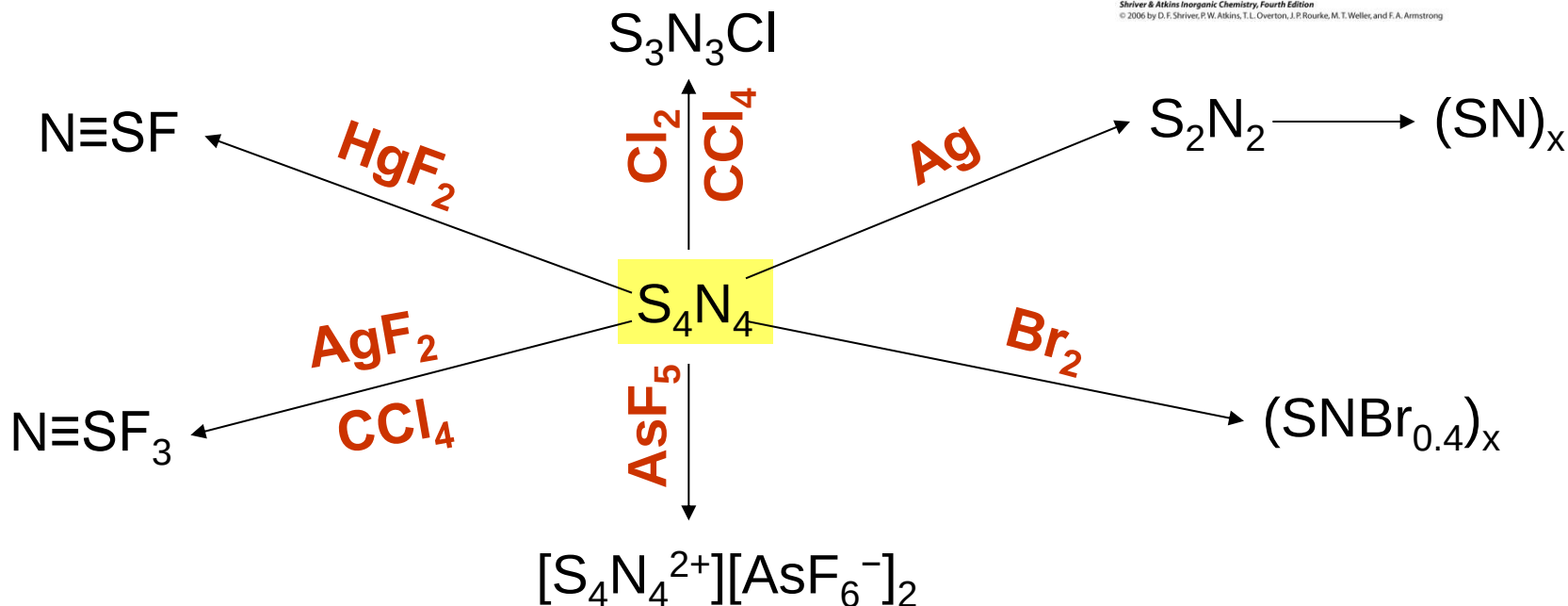
# Соединения серы с азотом



$\text{S}_4\text{N}_4$  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  $Se > Te \approx S$ .