

Халькогены

Элементы 16й группы

Лекции 22-23

Элементы 16 группы

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

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

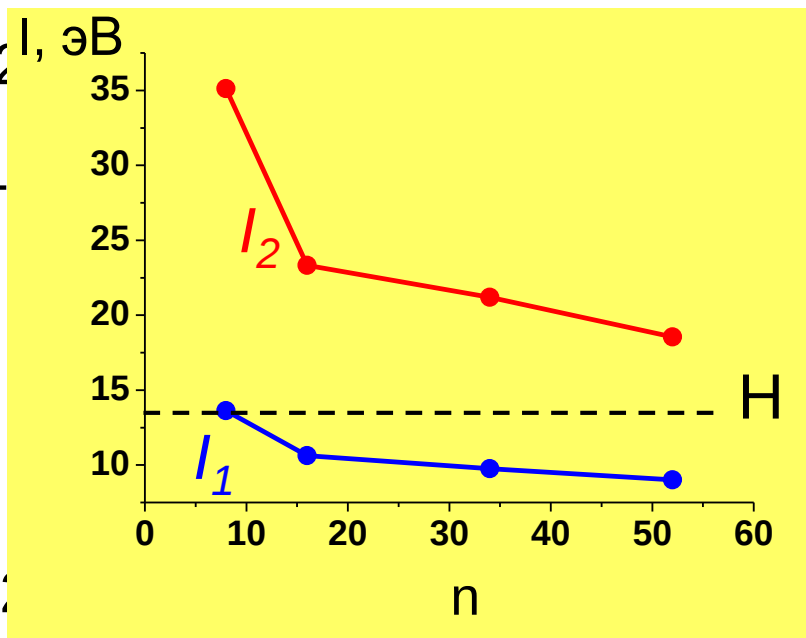
O – кислород, **S** – сера, **Se** – селен, **Te** – теллур, **Po** – полоний

Свойства элементов

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

Свойства элементов

	O	S	Se	Te
Ат. Номер	8	16	34	52
Эл. Конф.	$2s^2 2p^4$	$3s^2 3p^4$	$3d^{10} 4s^2 4p^4$	$4d^{10} 5s^2 5p^4$
Радиус (пм)	73	103	117	135
I_1 (эВ)	13.62	10.63	9.75	9.01
I_2 (эВ)	35.12			18.55
I_6 (эВ)	138.1			70.7
A_e (эВ)	1.47			2.01
χ^P	3.4			2.1
χ^{AR}	3.50			2.01
C.O.	-2,-1,0,1		-6	-2,0,(1),(2),4,6



Свойства элементов

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

Свойства элементов

O

S

Se

Te

Ат. Номер

8

52

Эл. Конф.

2

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

Радиус (пм)

73

135

I_1 (эВ)

13.6

9.01

I_2 (эВ)

33.5

18.55

I_6 (эВ)

13.6

70.7

A_e (эВ)

1.47

2.01

χ^P

3.4

2.6

2.6

2.1

χ^{AR}

3.50

2.40

2.48

2.01

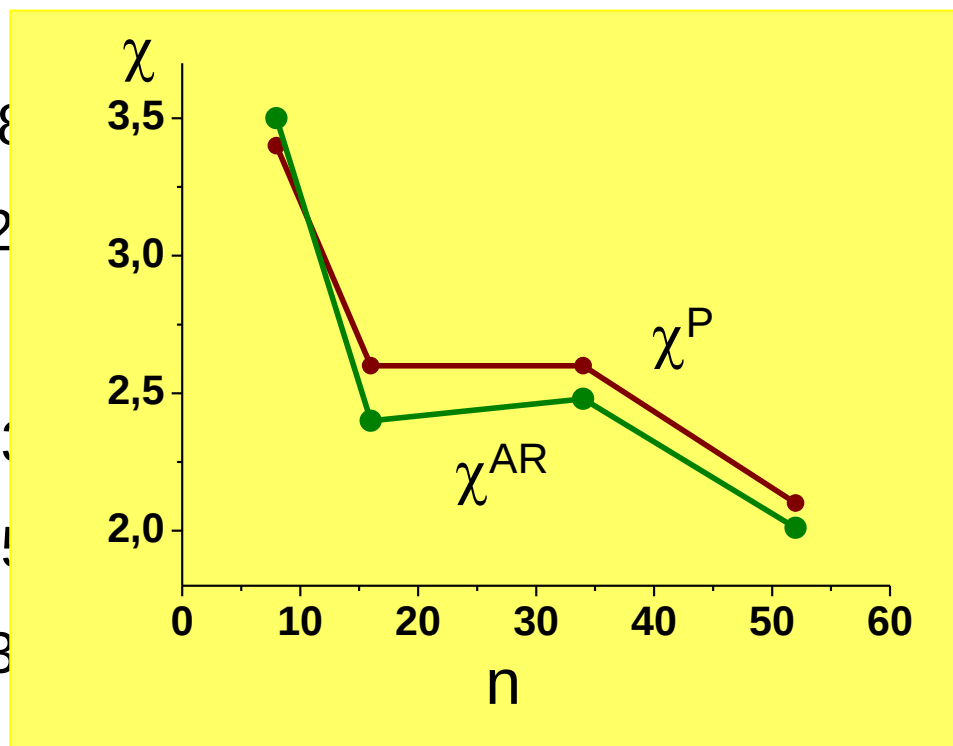
С.О.

-2,-1,0,2

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

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

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



Свойства простых веществ

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

Нахождение в природе и получение

Кислород

~21% атмосферы. Минералы ~50% земной коры

1. Лабораторное получение



2. Промышленное получение азота и кислорода:

фракционирование воздуха
или разделение воздуха на
мембранах

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

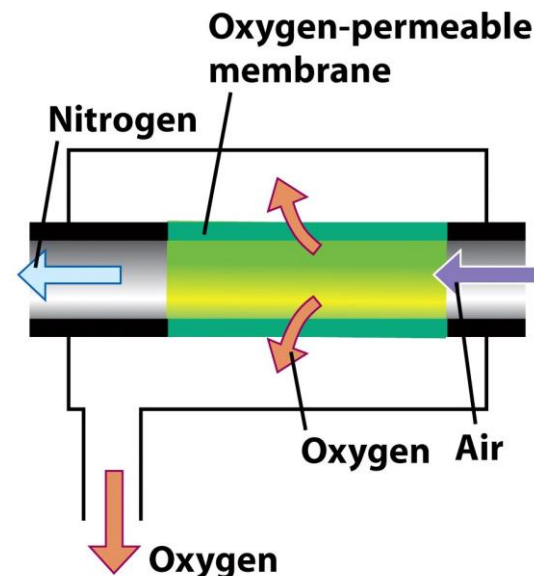


Figure 14-3
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Нахождение в природе и получение

Сера

0.05 мас.% в земной коре

Самородная. Сульфиды FeS_2 (пирит), ZnS (сфалерит, вюртцит), HgS (киноварь). Сульфаты $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (мирабилит), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс)

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

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

кат.: C/Al



S



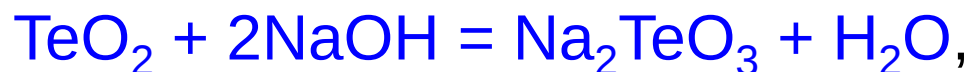
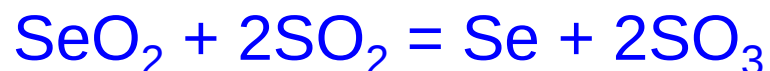
HgS

Нахождение в природе и получение

Селен, теллур

Сопутствуют сере в минералах. CuFeS_2
(халькопирит).

Получают из отходов медного производства



далее электролиз раствора



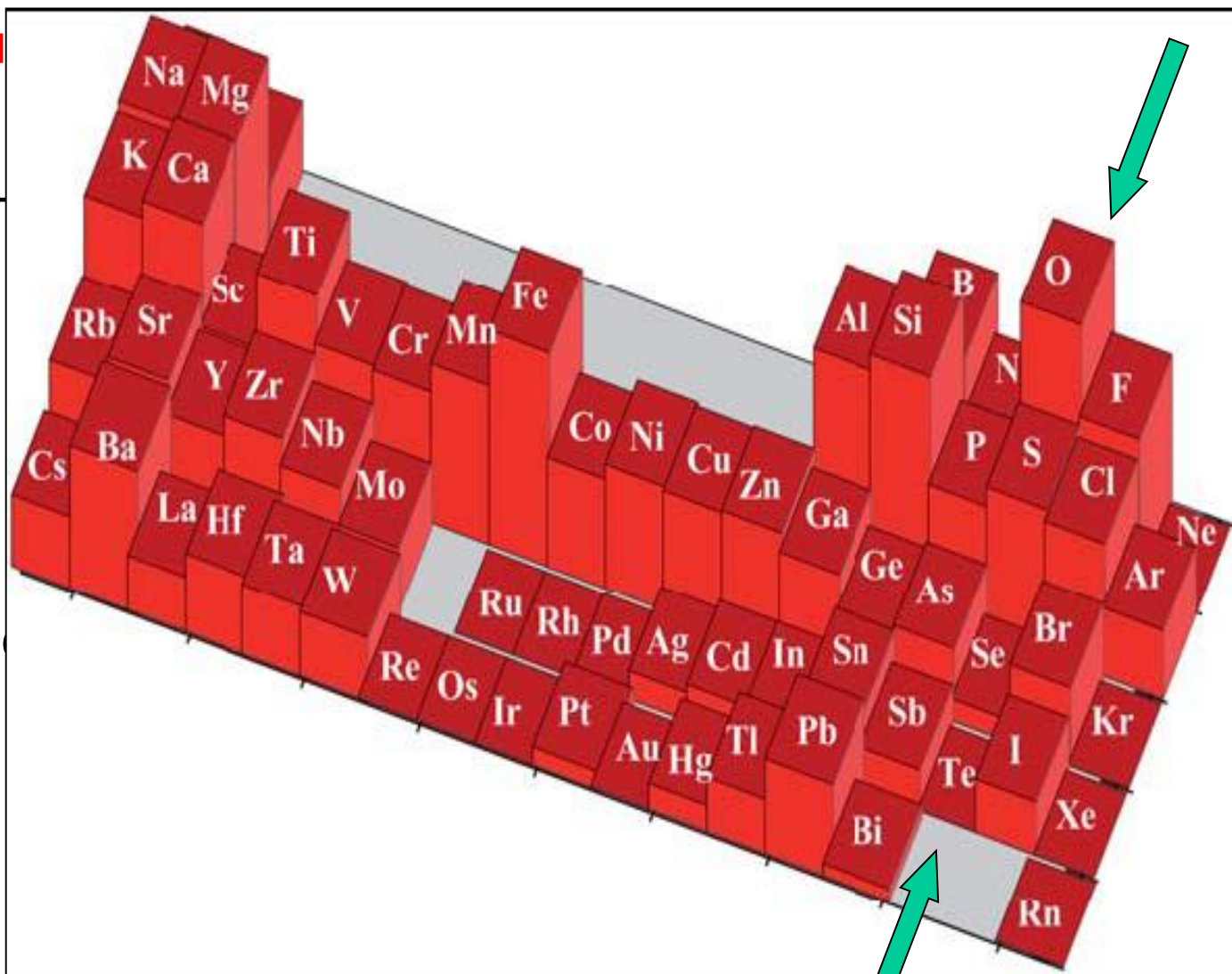
CuFeS_2

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

O_2 тяжелее воздуха, $d = 1.43$ г/л

Плохо растворим в полярных растворителях

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

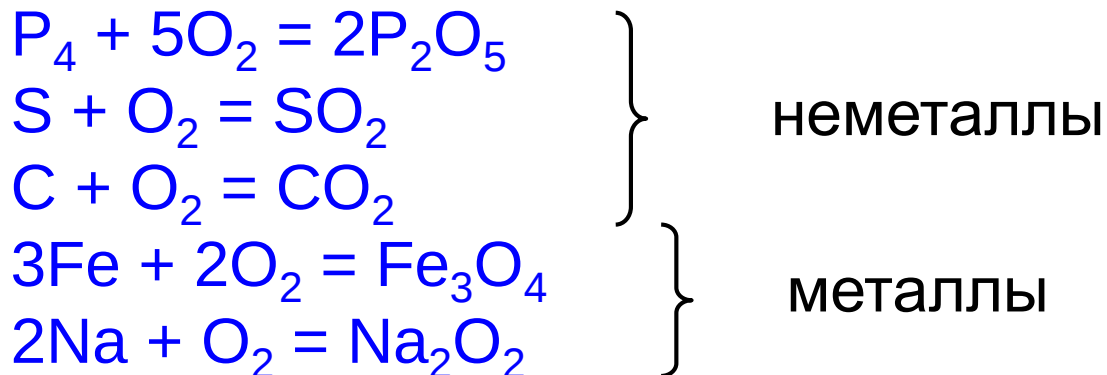
Хорошо растворим в неполярных растворителях



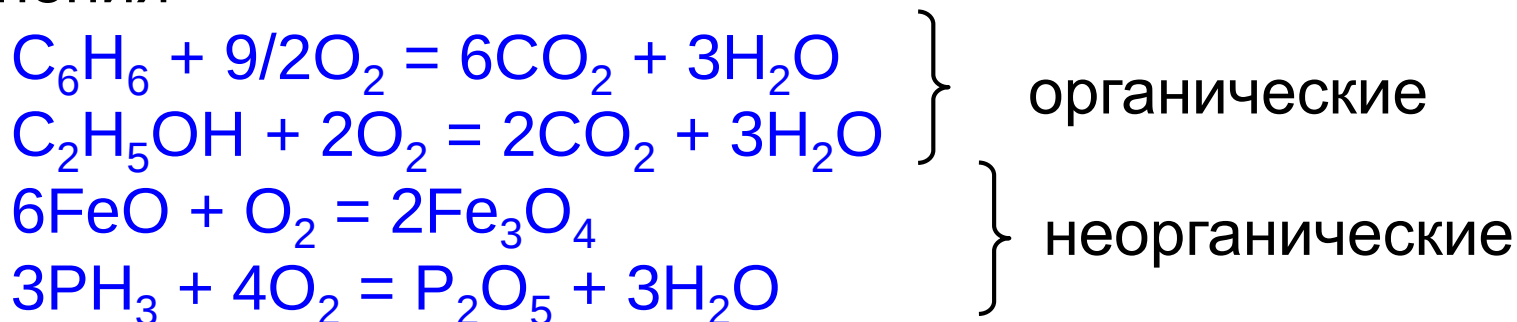
2. Кислород вступает в реакции со всеми веществами, кроме легких галогенов и благородных газов

Свойства кислорода

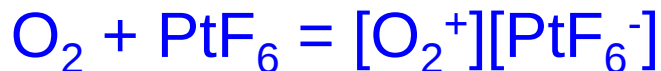
3. Окисляет металлы и неметаллы



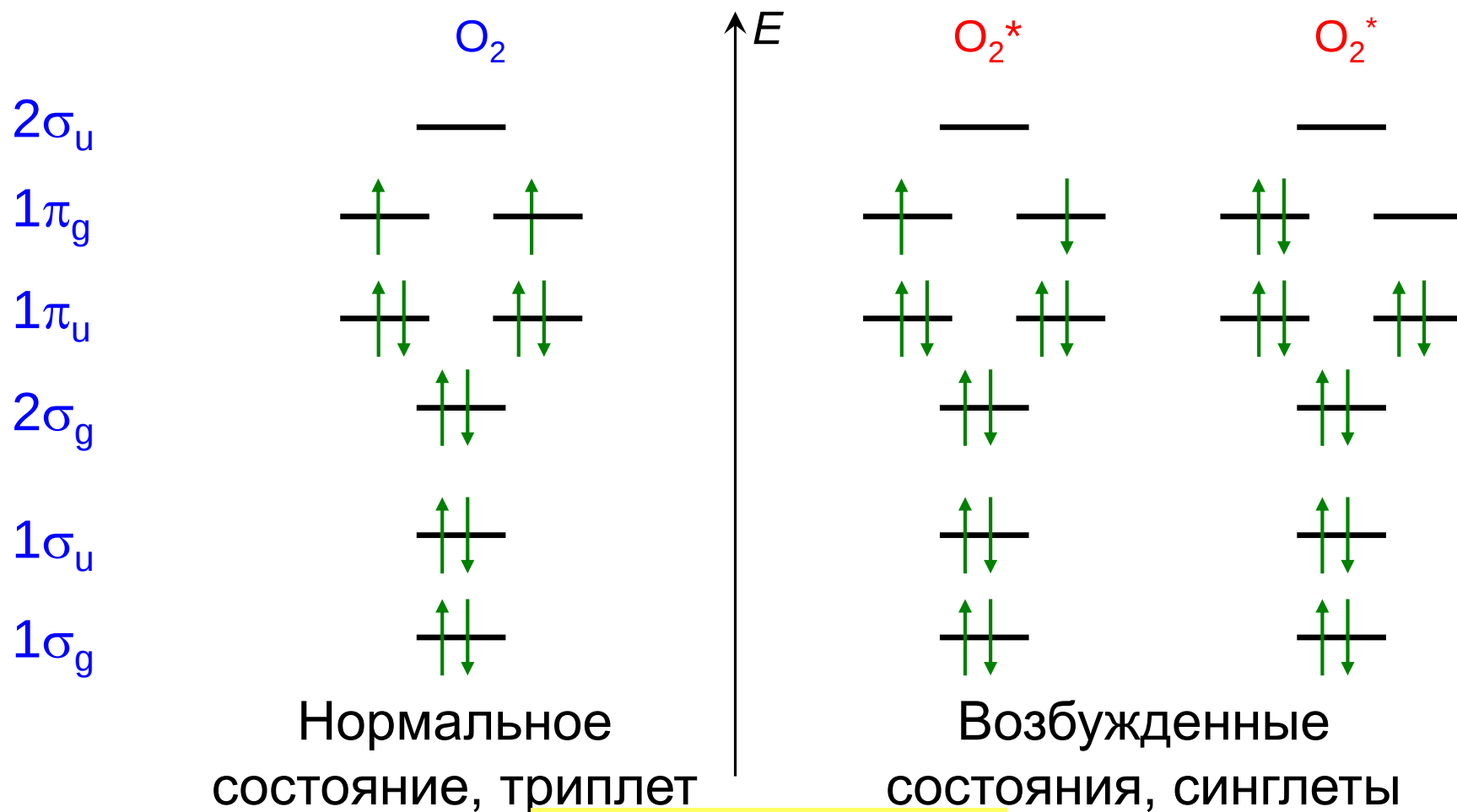
4. Окисляет органические и неорганические соединения



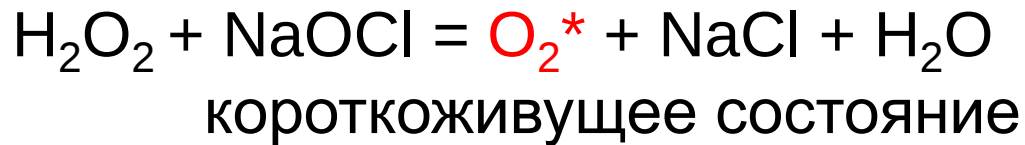
5. Окисляется сильными окислителями



Молекулярный кислород



$$\Delta E = 92 \text{ кДж/моль}$$



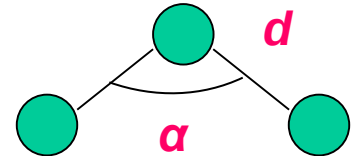
Озон

1. Озон (O_3)

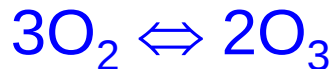
газ голубого цвета при н.у., с сильным запахом
диамагнитен

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

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



2. Получают при действии тихого электрического разряда на O_2



выход $\sim 10\%$

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

Озон

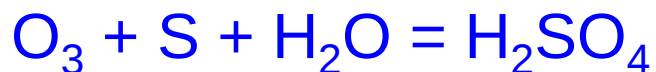
3. Сильнейший окислитель



$$E^0 = +2.07 \text{ В}$$



$$E^0 = +1.24 \text{ В}$$



в кислой среде



в щелочной среде



озониды

(взрывчатые!)

Оксиды

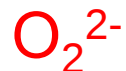
Типы бинарных кислородных соединений:

1. Оксиды



все элементы, кроме Ng и F

2. Пероксиды



Супероксиды



только самые активные металлы

3. Озониды



только K, Rb, Cs

Все металлы образуют оксиды

Оксиды

Типы оксидов:

1. Оксиды активных металлов

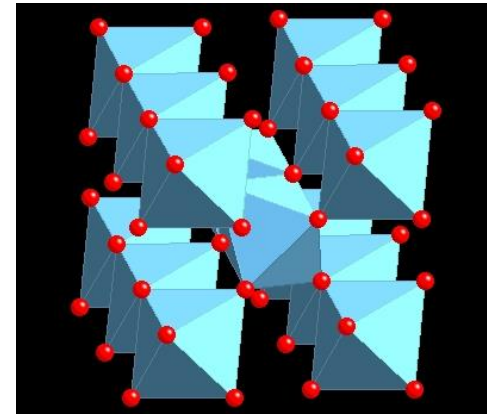


высокие к.ч., ионная связь, реагируют с водой

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

(от +1 до +3, иногда +4)

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



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

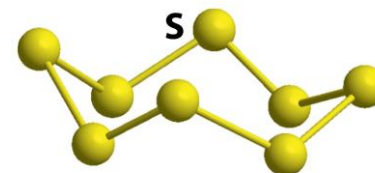
молекулярные структуры, часто повышенная кратность связи, растворимы в воде с образованием кислот

Аллотропия серы, селена и теллура

Сера

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

$d(S-S) = 205\text{--}207$ пм



2 S_8

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

Селен

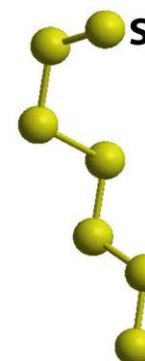
6 полиморфных модификаций:

3 красные – разные упаковки 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 π связи !

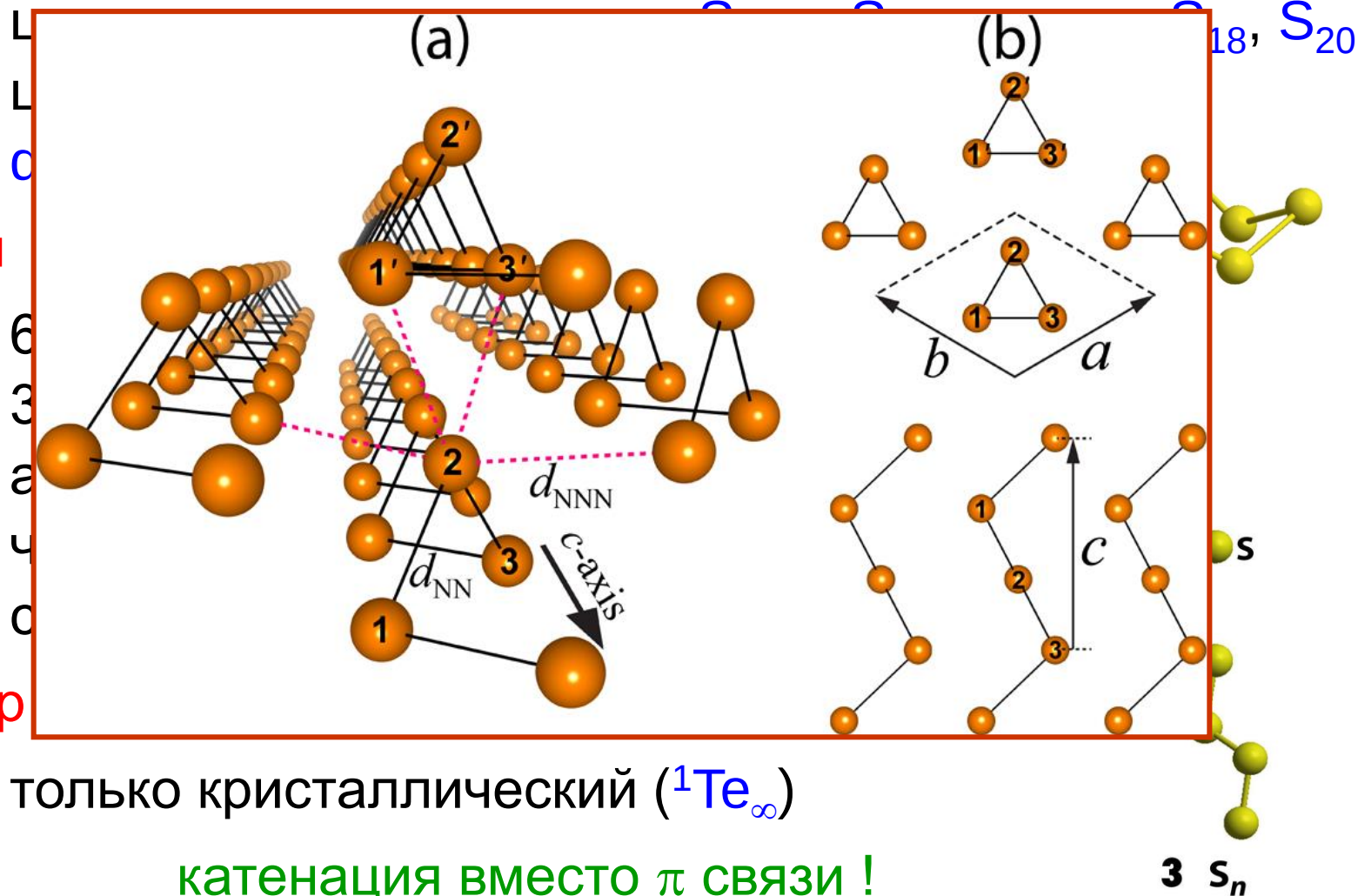
Structure 15-3
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Аллотропия серы, селена и теллура

Сера

Селен

Теллур

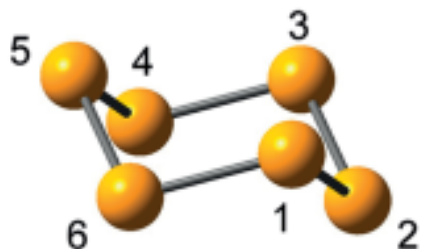


только кристаллический ($^{1}\text{Te}_{\infty}$)

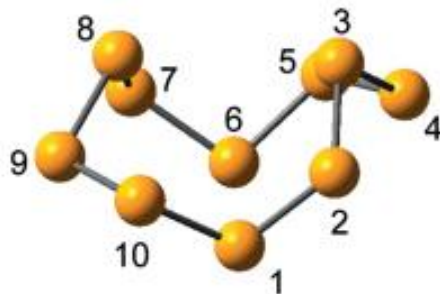
катенация вместо π связи !

Аллотропия серы, селена и теллура

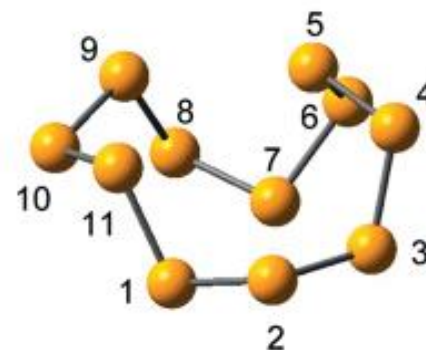
Se₆



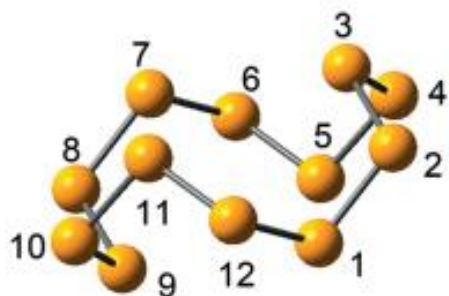
Se₁₀



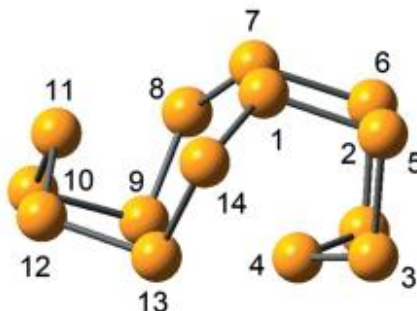
Se₁₁



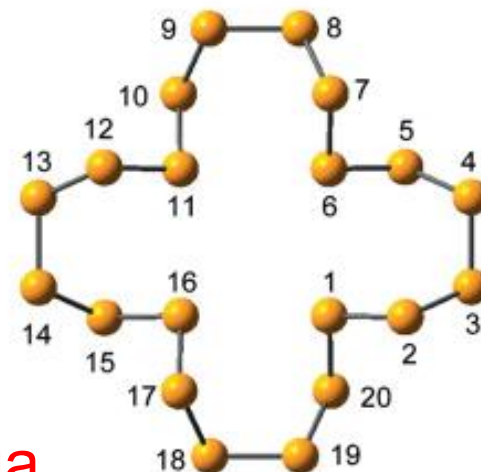
Se₁₂



Se₁₄
(II)

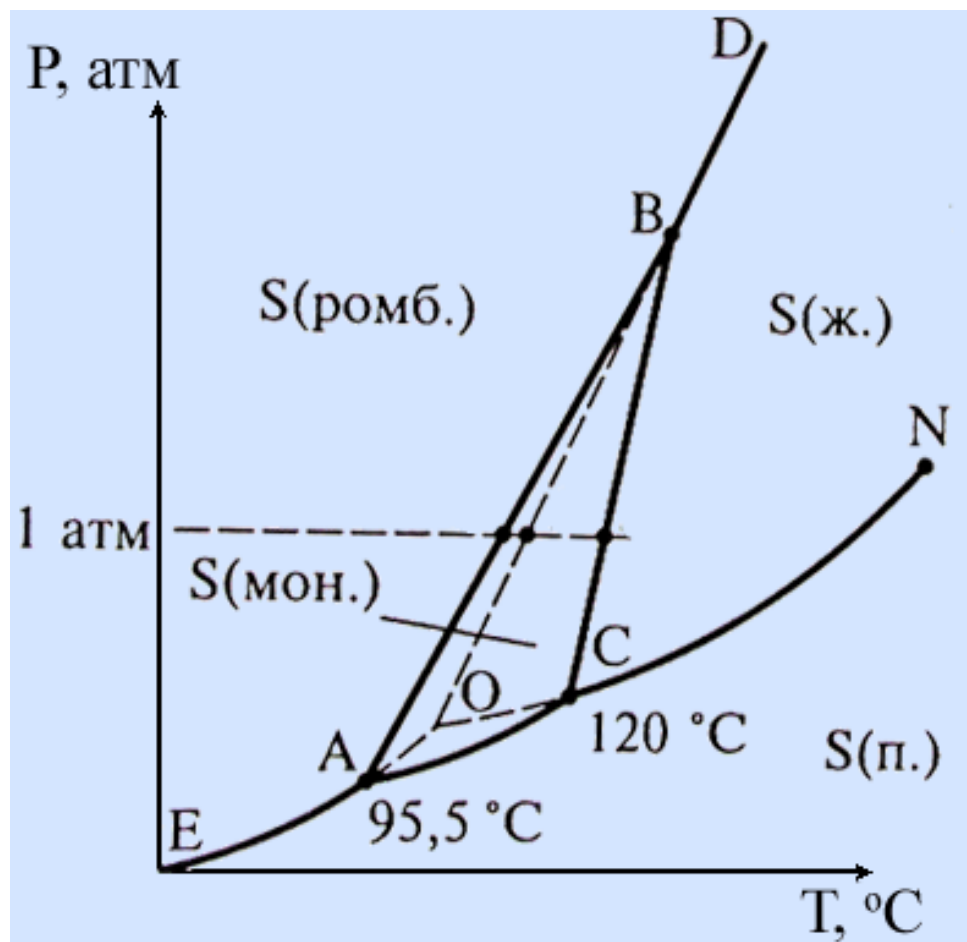


Se₂₀



Циклические формы селена

Диаграмма состояния серы



Свойства серы, селена и теллура

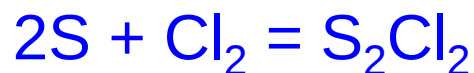
	S	Se	Te
Отношение к O ₂	горит → SO ₂	горит → SeO ₂	горит → TeO ₂
Отношение к H ₂ O	не растворяются и не реагируют при н.у.		
Растворимость в	в C ₆ H ₆ CS ₂	не растворяются	
Взаимодействие с неметаллами	кроме Ng I ₂ , N ₂ , Se	кроме Ng I ₂ , N ₂ , S, C	только O ₂ и галогены
Взаимодействие с металлами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

Свойства серы, селена и теллура

1. Реакции с галогенами



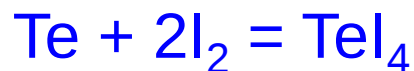
(Se, Te)



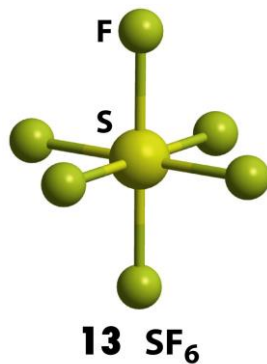
(Br)



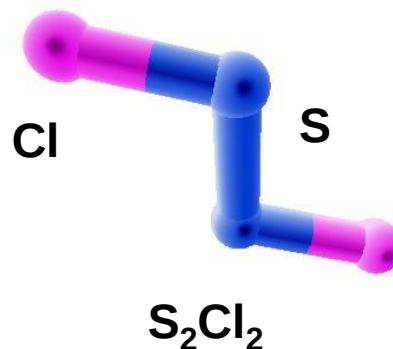
(Te)



(но не S, Se)

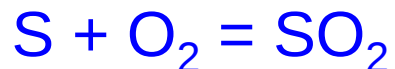


Structure 2.13
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by G.F. Shriver, P.W. Atkins, T.L. Overton, J.F. Rouquié, M.T. Wells and F.A. Armstrong

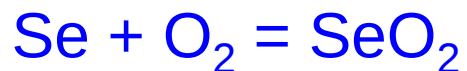


Свойства серы, селена и теллура

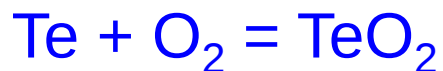
2. Горение



голубое пламя

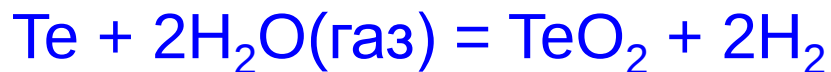


красное пламя

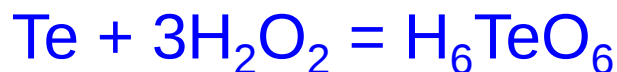


голубое пламя

3. Окисление

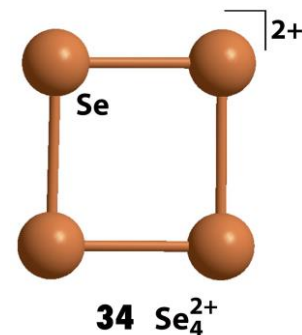
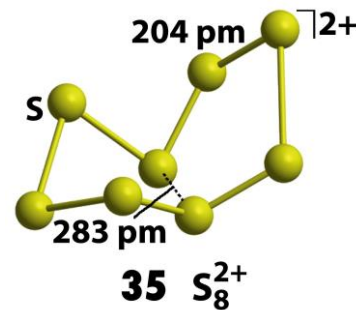
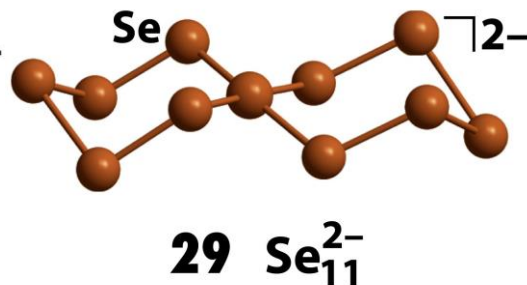
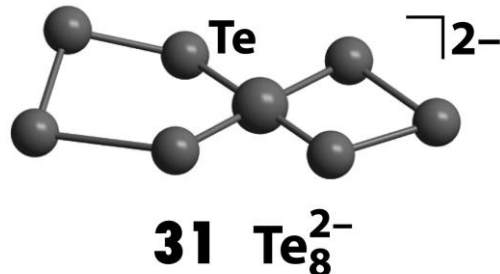
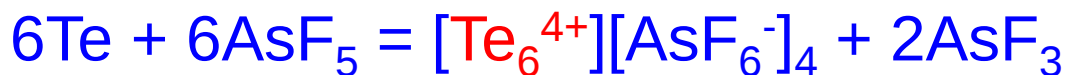
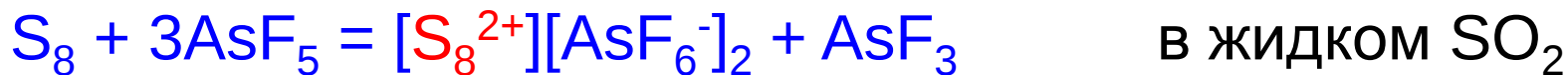


(t°)



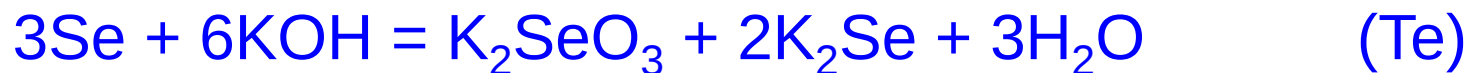
Свойства серы, селена и теллура

4. Образование поликатионов и полианионов



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

Ро: [Xe]4f¹⁴5d¹⁰6s²6p⁴

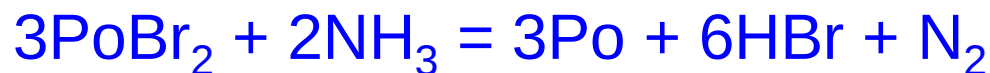
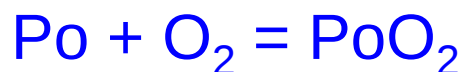
Металл

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

Не имеет стабильных
изотопов, изучен хуже
халькогенов

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

Основные с.о. **+2 и +4**

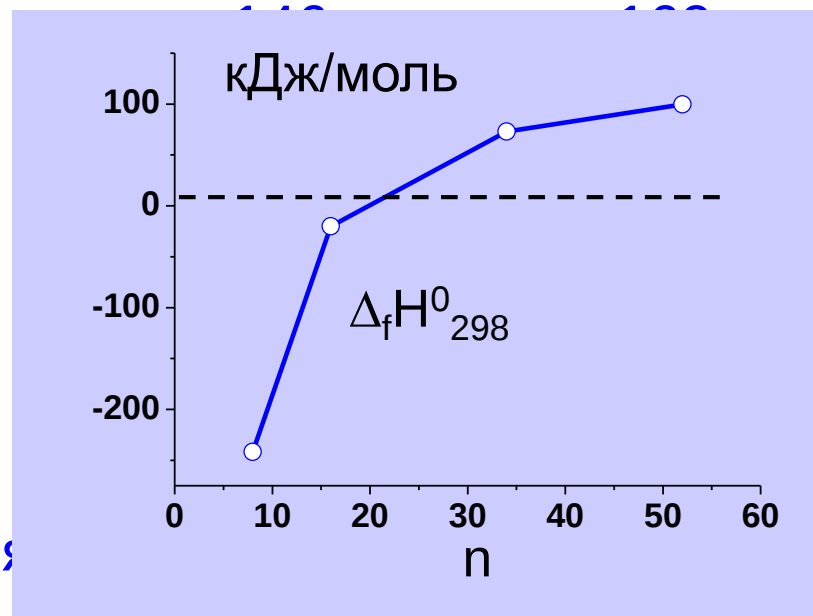
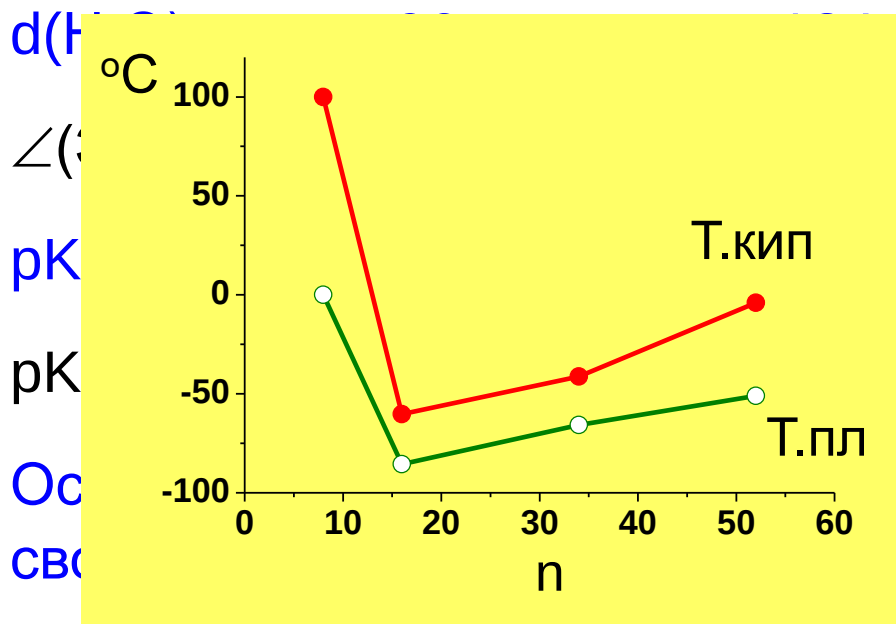


Гидриды

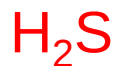
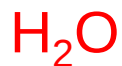
	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te
Т.пл., °С	0	-85.5	-65.7	-51.0
Т.кип., °С	100	-60.3	-41.3	-4.0
$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	-241.8	-20.2	73.0	99.6
d(Н-Э), пм	96	134	146	169
∠(Н-Э-Н), °	104.5	92	91	90
pK _{a1}	14	7.05	4.0	3.0
pK _{a2}	—	14.2	11.0	10.7
Особые свойства	р-ритель	легко окисляется	горит на воздухе	разл. при 0°С

Гидриды

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



Гидриды



Т.пл., °С

0

-85.5

-65.7

-51.0

Т.кип., °С

$\Delta_f H^0_{298}$,
кДж/моль

$d(\text{H}-\text{Э})$, пм

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

$\text{p}K_{a1}$

$\text{p}K_{a2}$

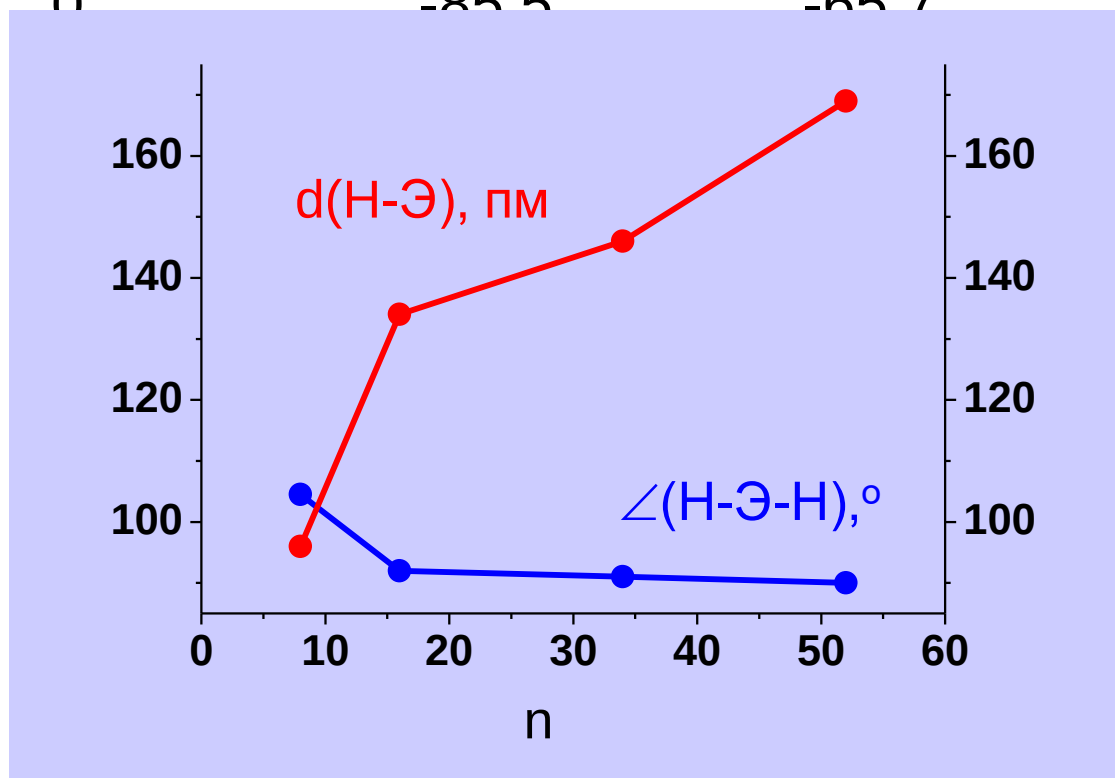
Особые
свойства

р-ритель

легко
окисляется

горит на
воздухе

разл.
при 0°С

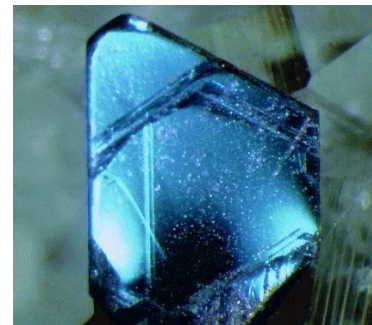
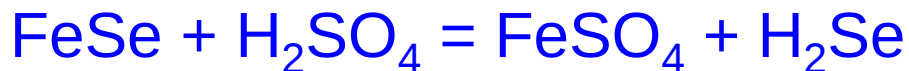


Гидриды

	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te
Т.пл., °С	0	-85.5	-65.7	-51.0
Т.кип., °С	100	-60.3	-41.3	-4.0
$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	-241.8	-20.2	73.0	99.6
d(Н-Э), пм	96	134	146	169
∠(Н-Э-Н), °	104.5	92	91	90
pK _{a1}	14	7.05	4.0	3.0
pK _{a2}	—	14.2	11.0	10.7
Особые свойства	р-ритель	легко окисляется	горит на воздухе	разл. при 0°С

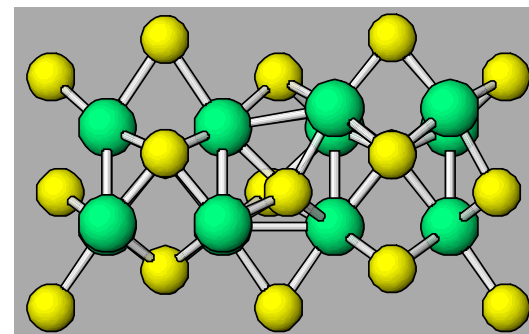
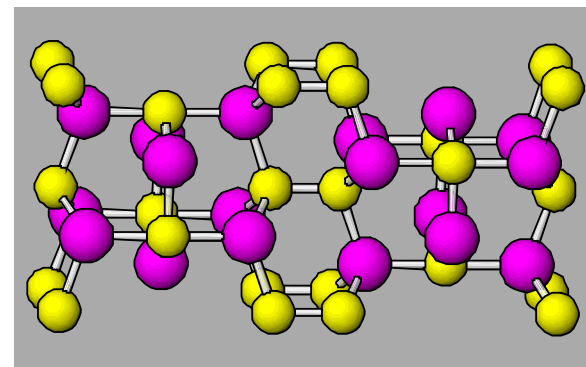
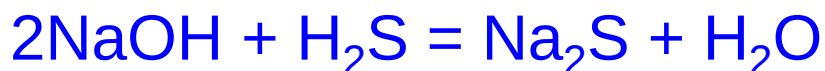
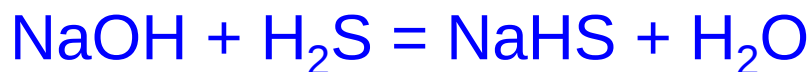
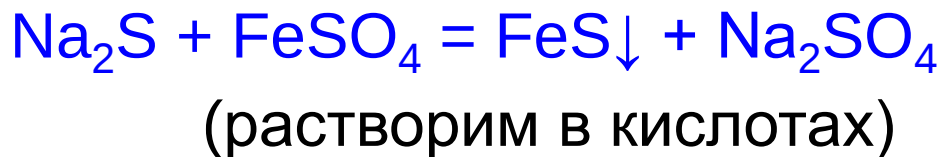
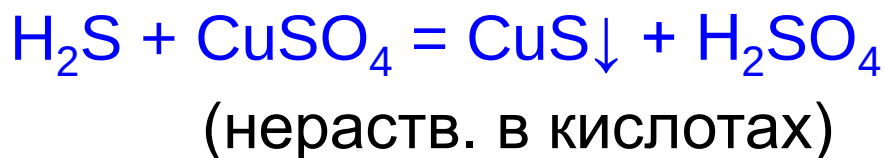
Гидриды

1. Получение



CuS

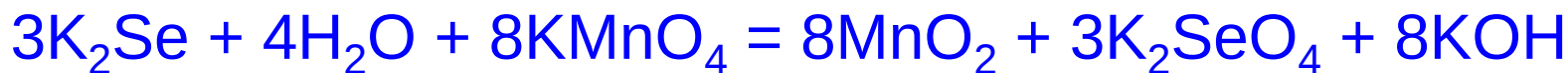
2. Образование солей



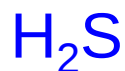
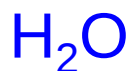
FeS

Гидриды

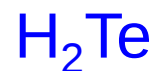
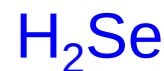
3. Окисление



4. Другие гидриды



...



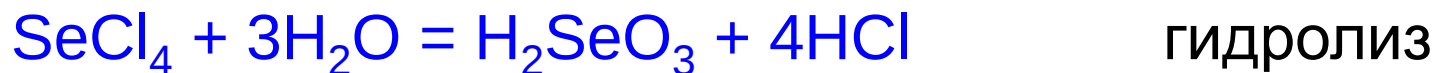
Галогениды серы, селена и теллура

	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	$SeCl_4$	$TeCl_4$
Br	S_2Br_2	Se_2Br_2	$TeBr$
		$SeBr_2$	$TeBr_2$
		$SeBr_4$	$TeBr_4$
I			Te_2I
			Tel
			TeI_4

Галогениды серы, селена и теллура

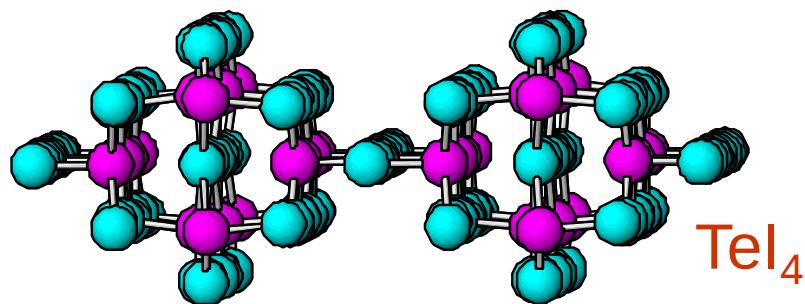
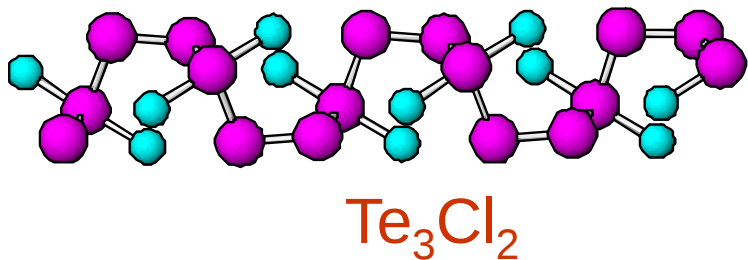
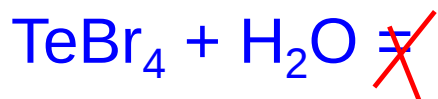
1. Галогениды S, Se – жидкости и газы, кроме тв. SeCl_4

Гигроскопичны, кроме SF_6



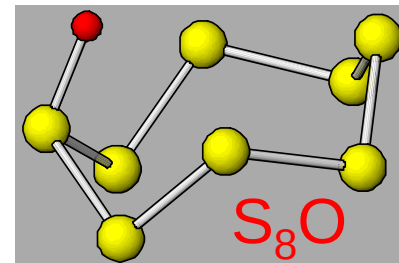
2. Галогениды теллура – твердые вещества, кроме TeF_6

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



Оксиды серы, селена и теллура

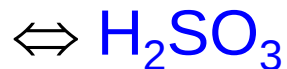
S, Se, Te образуют оксиды ЭO_2 и ЭO_3
Также известны S_8O , S_2O , SO , S_2O_3 , Se_2O_5



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

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

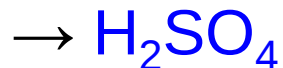
растворим в воде



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

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

реагирует с водой



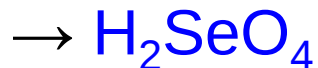
т.субл. = $315\text{ }^{\circ}\text{C}$

хорошо растворим



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

реагирует с водой



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

плохо растворим

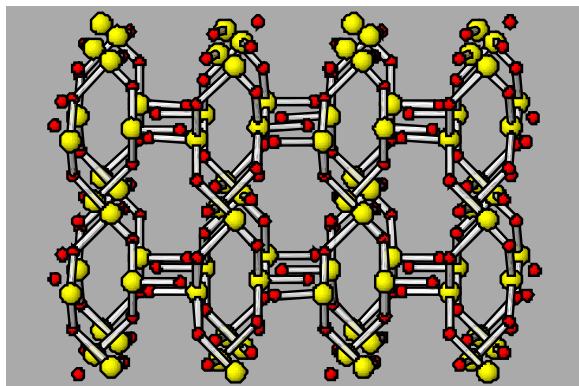


разлагается в
твердой фазе

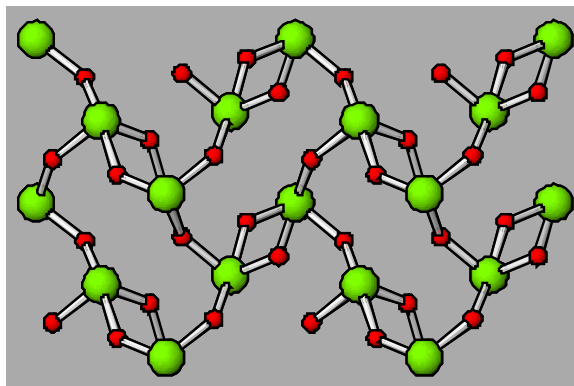
не растворим

Диоксиды серы, селена и теллура

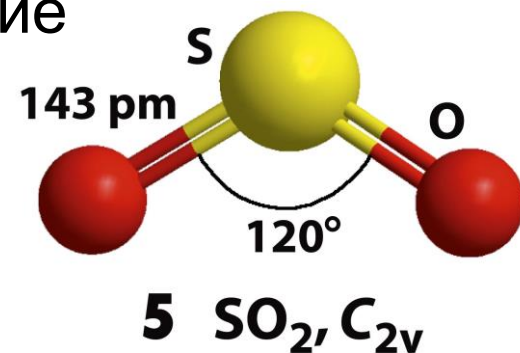
SO_2 , SeO_2 , TeO_2 имеют различное строение



SeO_2 , к.ч.=3

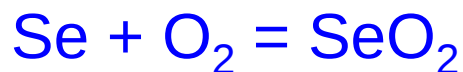
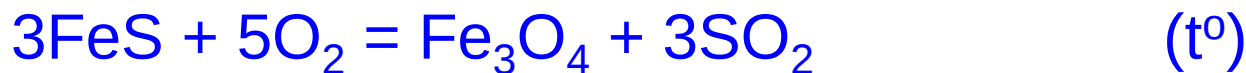


TeO_2 , к.ч.=4



SO_2
 sp^2 -гибридизация

Получение:



Растворимость в щелочах



Свойства SO₂

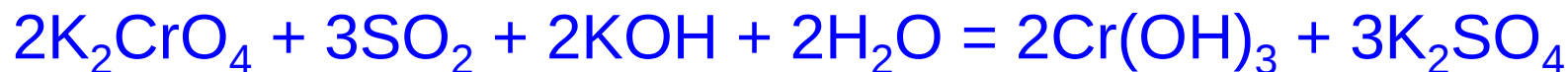
1. Получение в промышленности:



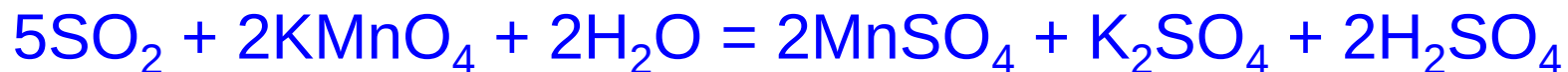
горение

2. Растворимость: 40 л SO₂ в 1 л H₂O

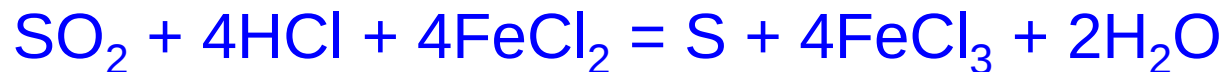
3. Восстановитель в щелочной среде:



4. Восстановитель в кислой среде:

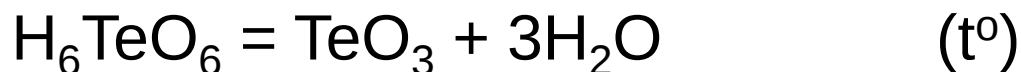
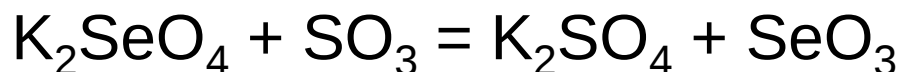


5. Слабый окислитель в кислой среде:

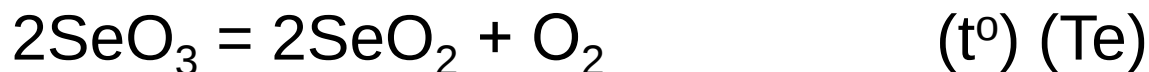


Триоксиды серы, селена и теллура

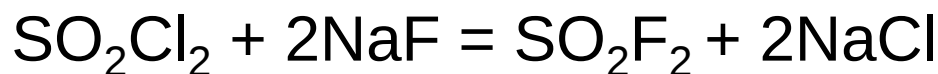
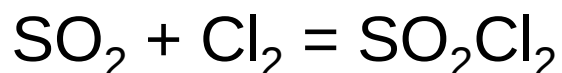
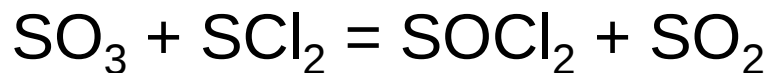
Получение



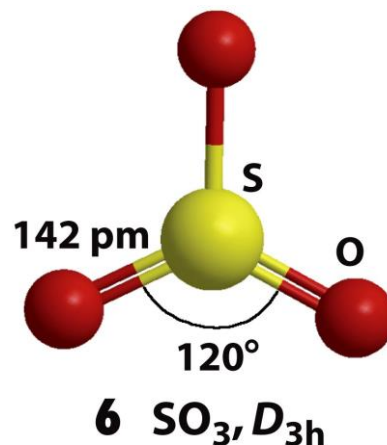
SeO_3 , TeO_3 неустойчивы при нагревании



Оксогоалогениды:

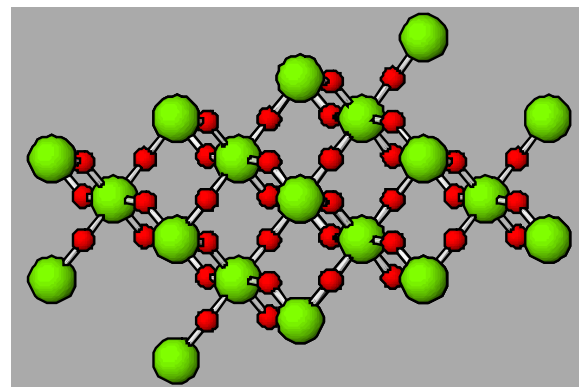


кат. С



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

SO_3
 sp^2 -гибридизация



TeO_3 , к.ч.=6

Кислородные кислоты S, Se, Te



сернистая

$$\text{pK}_{\text{a}_1} = 1.82$$

$$\text{pK}_{\text{a}_2} = 6.92$$

устойчива

только в р-ре



селенистая

$$\text{pK}_{\text{a}_1} = 2.45$$

$$\text{pK}_{\text{a}_2} = 7.3$$

гигроскопичные

белые крист. плохо растворимы



теллуристая

$$\text{pK}_{\text{a}_1} = 2.51$$

$$\text{pK}_{\text{a}_2} = 7.7$$

белые кристаллы



серная

$$\text{pK}_{\text{a}_1} = -3.1$$

$$\text{pK}_{\text{a}_2} = 1.92$$

вязкая жидкость

растворяет SO_3



селеновая

$$\text{pK}_{\text{a}_1} = -2$$

$$\text{pK}_{\text{a}_2} = 2.01$$

жидкость

т.пл. = -57°C растворяется



ортотеллуровая

$$\text{pK}_{\text{a}_1} = 7.68$$

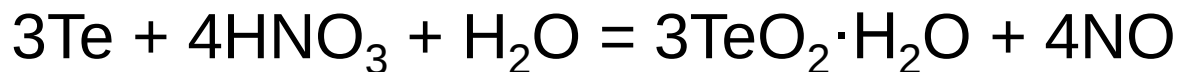
$$\text{pK}_{\text{a}_2} = 11.3$$

белые кристаллы

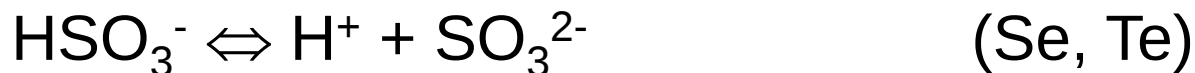
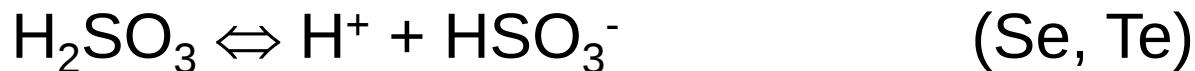
только при t°

Кислородные кислоты S, Se, Te (IV)

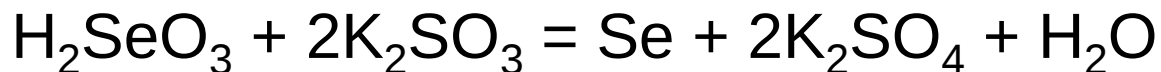
1. Получение



2. Диссоциация



3. Red/Ox свойства



Получение H_2SO_4

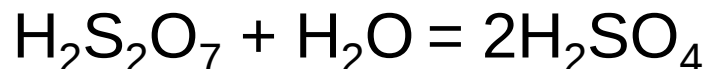
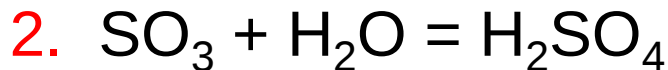
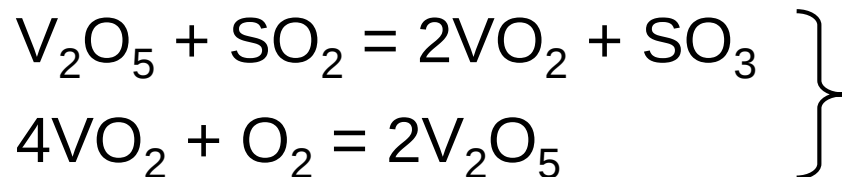
1. Контактный процесс



При низких T мала скорость реакции

При высоких T равновесие сдвигается влево

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



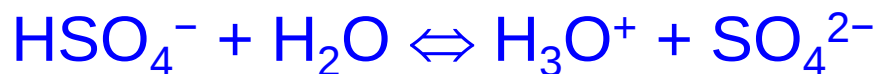
растворение SO_3

получение олеума

разбавление олеума

Свойства H₂SO₄

1. Сильная кислота

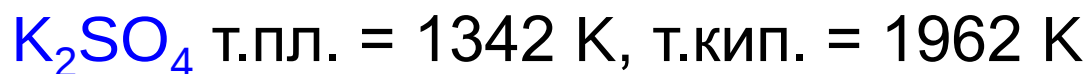
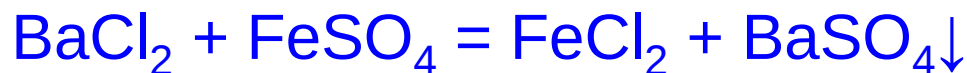


2. Окислитель при $c > 70\%$

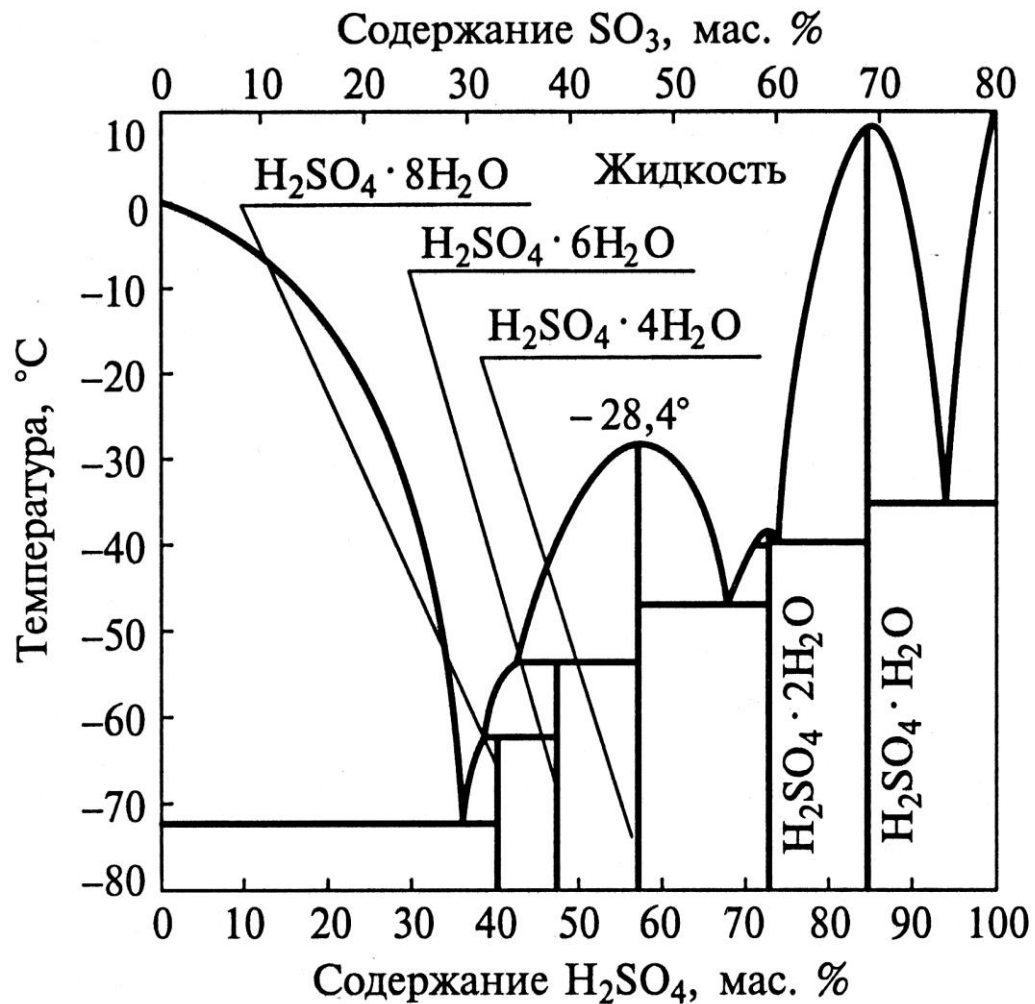


$$E(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_2) = 0.16 \text{ В}$$

3. Сульфаты (обычно растворимы в воде)

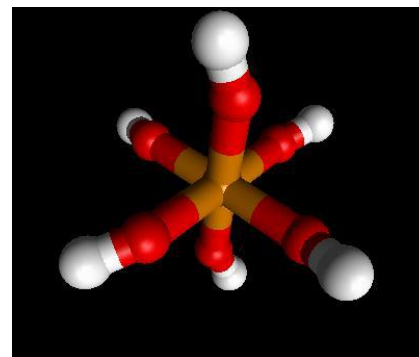
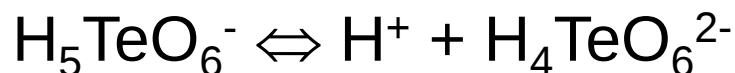
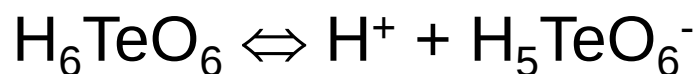


Фазовая диаграмма $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

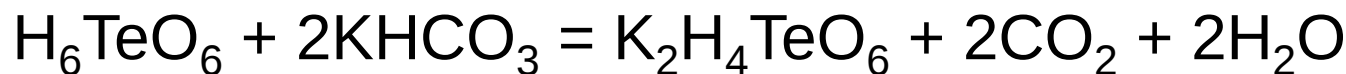
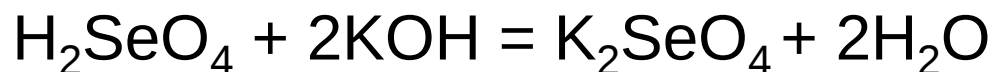


Кислородные кислоты Se, Te (VI)

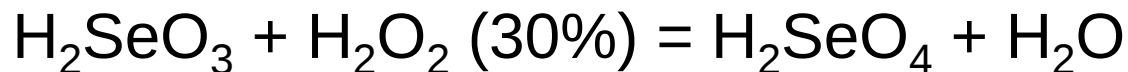
1. Диссоциация



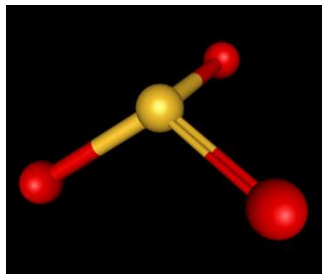
2. Свойства



3. Получение

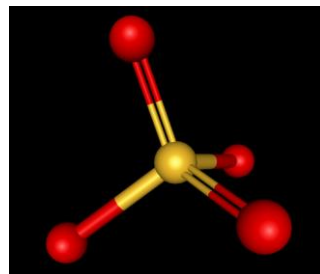
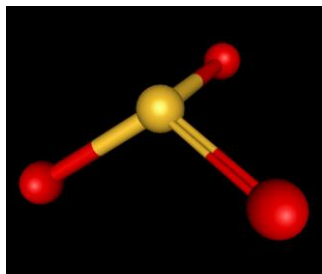


Сравнение силы кислот



Ослабление π -связи Э–О

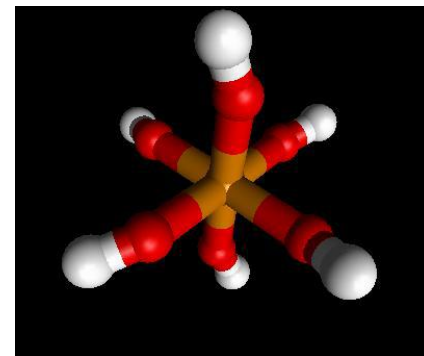
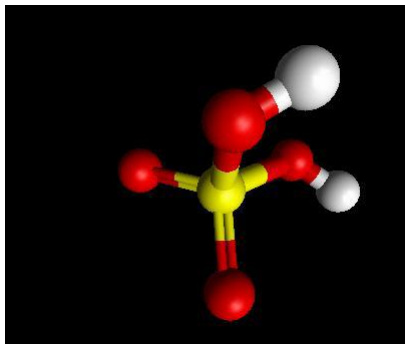
Уменьшение силы кислот



Увеличение числа связей Э=О

Увеличение силы кислот

Сравнение силы кислот

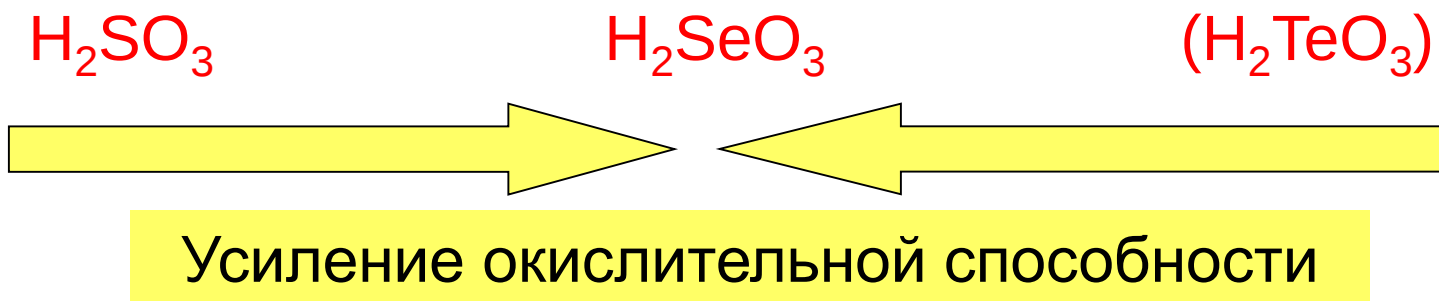


Ослабление π -связи Э=О

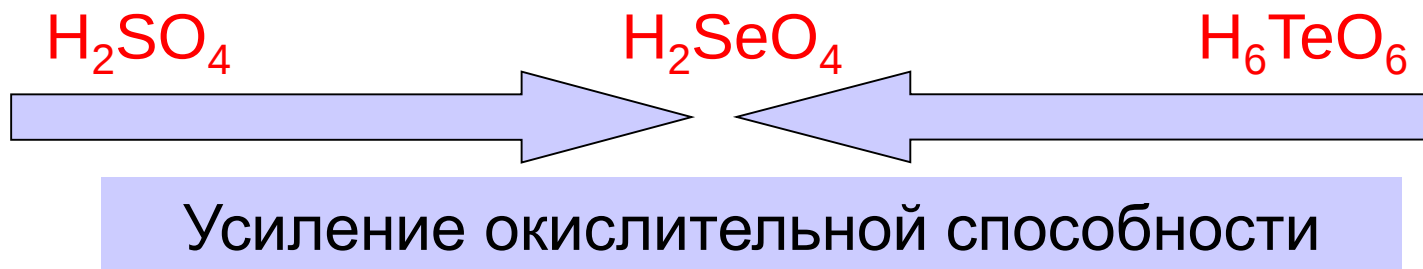
Уменьшение числа связей Э=О

Уменьшение силы кислот

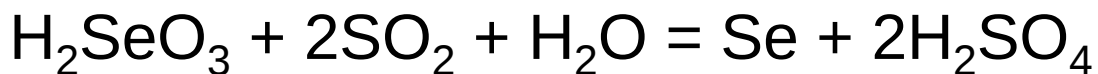
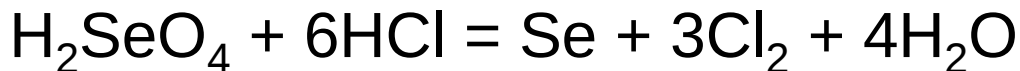
Окислительные свойства кислот



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

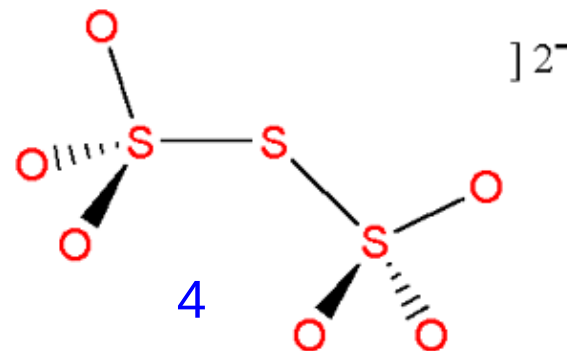
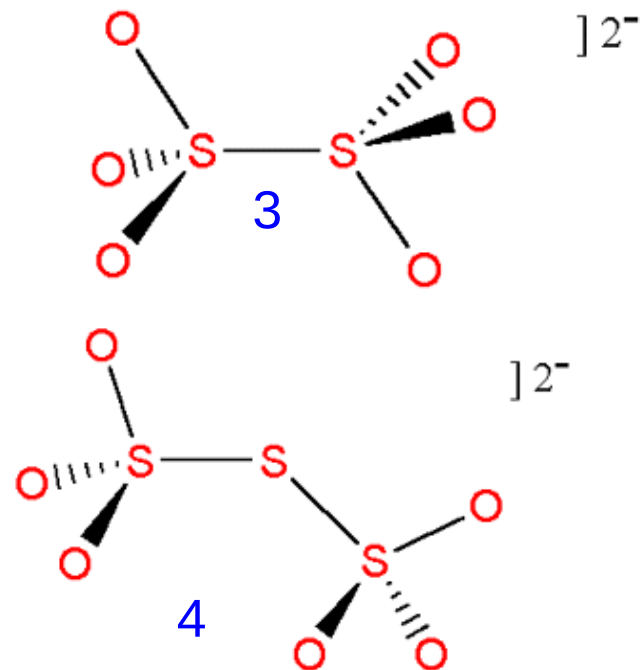
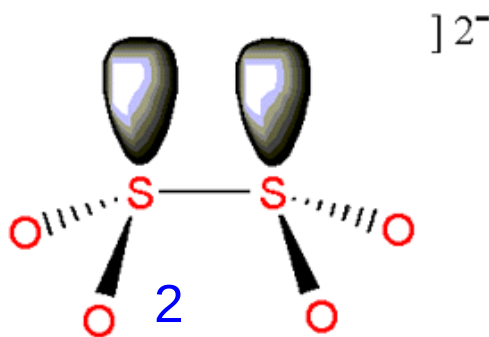
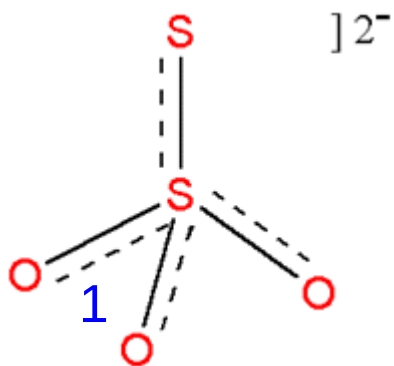


Экранирование !

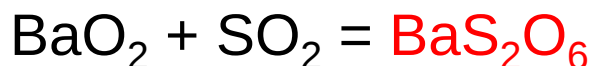
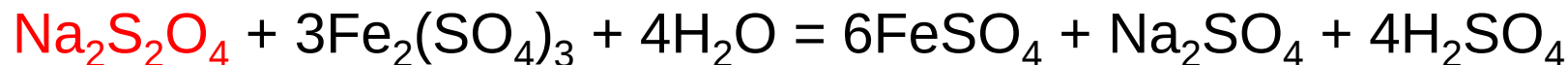
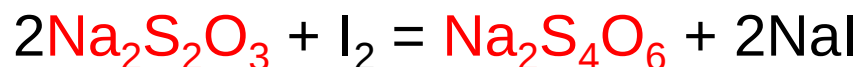


Кислородные кислоты со связью S-S

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

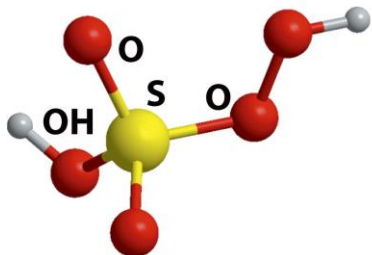


Получение и свойства тиокислот



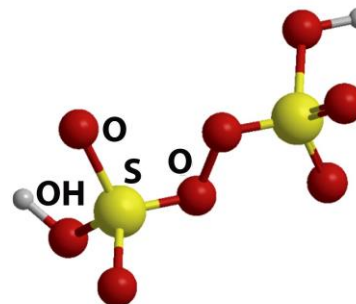
Пероксокислоты серы

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



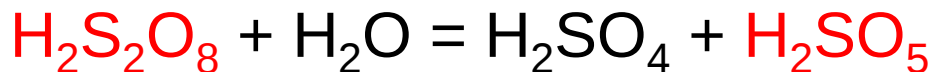
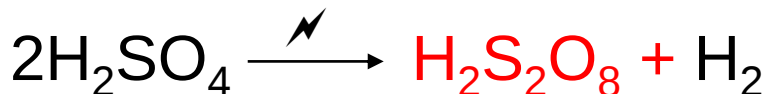
19 Peroxomonosulfuric acid, H_2SO_5

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



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

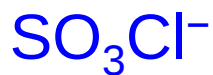
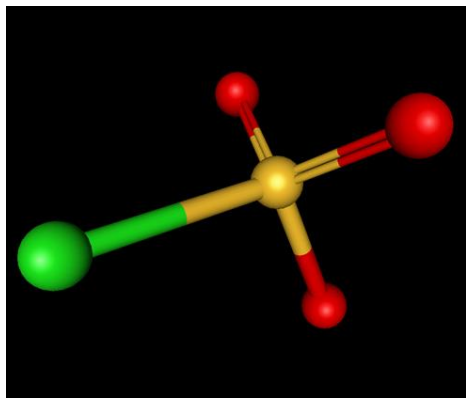
Structure 15-20
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by G. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weiler, and F. A. Armstrong



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

Галогенокислоты серы

- | | | |
|----------------------------|---------------|--------------------|
| 1. HSO_3F | фторсульфоная | очень сильная к-та |
| 2. HSO_3Cl | хлорсульфоная | очень сильная к-та |

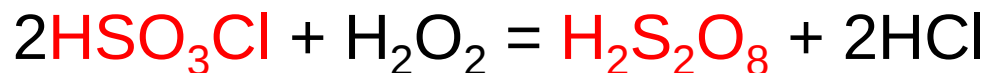


Соли:

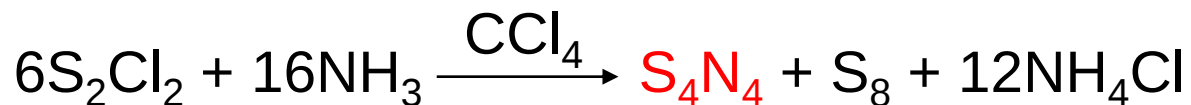
1. Фторсульфонаты
2. Хлорсульфонаты



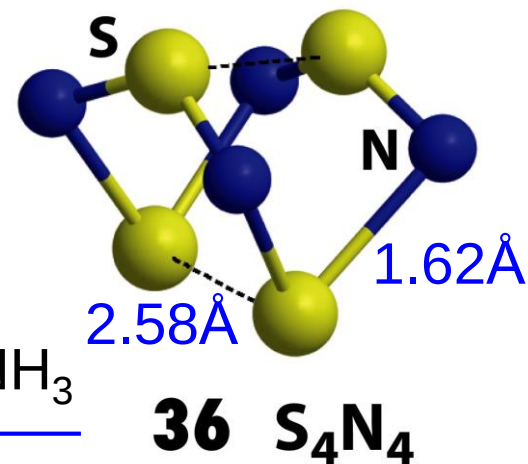
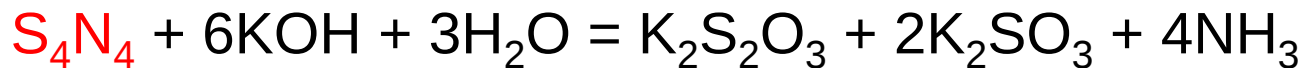
«волшебная кислота» ($\text{pK}_{\text{a}1} \approx -23$)



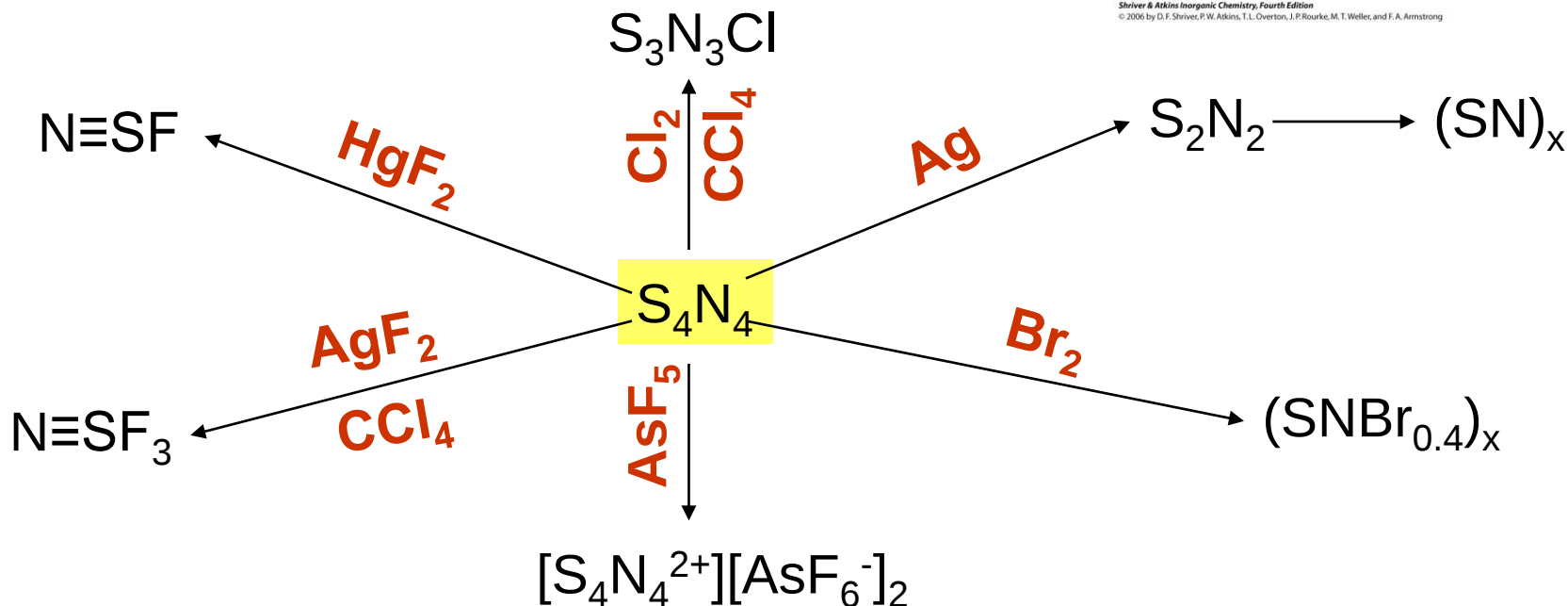
Соединения серы с азотом



S_4N_4 нерастворим в воде,
гидролизуется щелочью



Structure 15-36
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, F. 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 $Se > Te \approx S$.