



# Неметаллы VIA-подгруппы



## Неметаллы VIA-подгруппы

- Элементы VIA-подгруппы являются **неметаллами**, кроме Po. Связь между атомами в простых веществах – ковалентная.
- Кислород сильно отличается от других элементов подгруппы и играет особую роль в химии. Поэтому химия кислорода выделена в отдельную лекцию. **Среди остальных элементов наибольшее значение имеет сера.**
- Химия серы очень обширна, так как сера образует огромное количество разнообразных соединений.
- Ее соединения широко используются в химической практике и в различных отраслях промышленности.
- При обсуждении неметаллов VIA-подгруппы наибольшее внимание будет уделено химии серы.



## Неметаллы VIA-подгруппы

### Основные вопросы, рассматриваемые в лекции

- **Общая характеристика неметаллов VIA-подгруппы. Природные соединения**
- **Сера**
  - **Простое вещество**
  - **Соединения серы**
    - Сероводород, сульфиды, полисульфиды
    - Диоксид серы. Сульфиты
    - Триоксид серы.
    - Серная кислота. Окислительные свойства. Сульфаты
    - Другие соединения серы
- **Селен, теллур**
  - **Простые вещества**
  - **Соединения селена и теллура**
    - Селениды и теллуриды
    - Соединения Se и Te в степени окисления (+4)
    - Селеновая и теллуровая кислота. Окислительные свойства.



## Общая

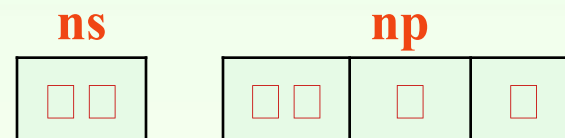
## характеристика

VIA-подгруппу образуют p-элементы:

кислород O, сера S, селен Se, теллур Te, полоний Po.

		VII	
II	2	<b>O</b> 8 кислород 15,999	
III	3	<b>S</b> 16 сера 32,066	
IV	4	<b>24</b> Cr 51,996	
	5	<b>Se</b> 34 селен 79,904	
V	6	<b>42</b> Mo 95,94	
	7	<b>Te</b> 52 теллур 127,60	
VI	8	<b>74</b> W 183,85	
	9	<b>Po</b> 84 полоний [209]	

Валентные электроны:  $ns^2np^4$



- Атомам не хватает двух электронов для формирования устойчивой восьмиэлектронной оболочки.
- Минимальная степень окисления (-2) является устойчивой у всех элементов.
- Все элементы VIA-подгруппы, кроме O, проявляют положительные степени окисления +6 и +4.
- При переходе от S к Te устойчивость высшей степени окисления +6 понижается, а устойчивость +4 усиливается.
- У Se, Te, Po, – наиболее устойчивой является степень окисления +4.

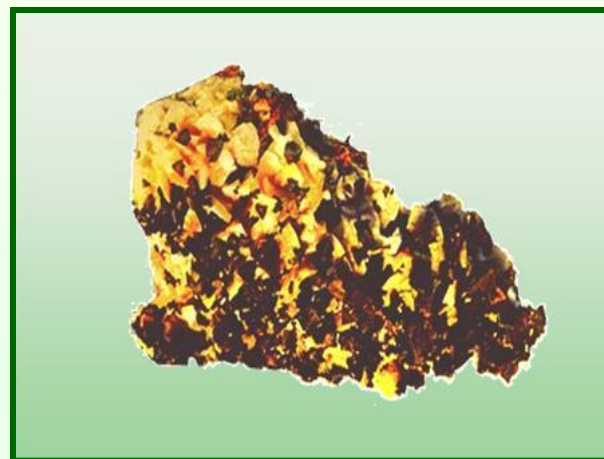
## Общая

## характеристика

- Элементы VIA-подгруппы часто объединяют под общим названием **«халькогены»**, что означает **«образующие руды»**.
- Действительно многие металлы находятся в природе в виде оксидов и сульфидов; в сульфидных рудах в незначительных количествах присутствуют селениды и теллуриды.



Пирит  $\text{FeS}_2$  – самый распространенный сульфидный минерал



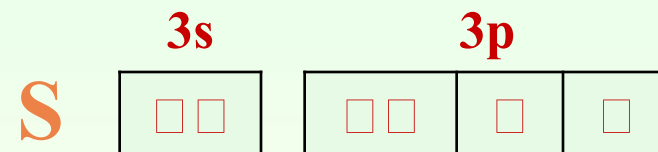
Халькопирит  $\text{CuFeS}_2$ .  
В медных рудах содержатся  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и  $\text{Cu}_2\text{Te}$



**16S**  
 сера  
 $2s^2 2p^4$   
 32,066

## Сера

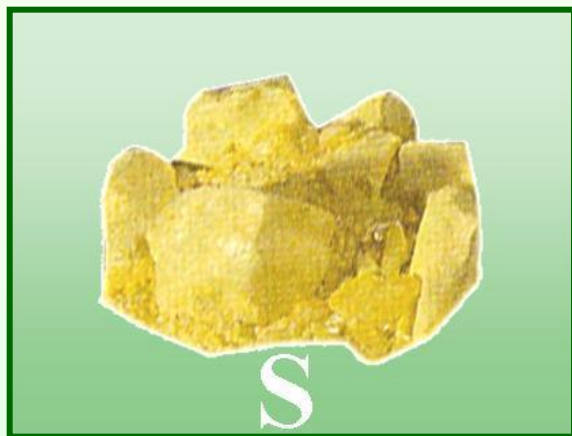
### Характерные степени окисления



- Среди всех неметаллов VIA-подгруппы наибольшее значение после кислорода имеет сера.
- Сера образует очень большое количество разнообразных соединений. Известны ее соединения почти со всеми элементами, кроме Au, Pt, I и благородных газов.
- Прочность связи между атомами S оказывается соизмеримой с прочностью связей S с другими неметаллами, поэтому для S характерны соединения, содержащие группировки  $-S-S-$  и  $(-S-S-)_n$ .
- Наиболее характерными для S являются степени окисления  $(-2)$ ,  $+4$ ,  $+6$ .

## Природные соединения

- Содержание S в земной коре составляет около 0,04 масс. %.
- Она встречается в виде простого вещества, образующего большие подземные залежи, и в виде сульфидных и сульфатных минералов.



В природе есть самородная сера



Пирит  $\text{FeS}_2$  – самый распространенный сульфидный минерал

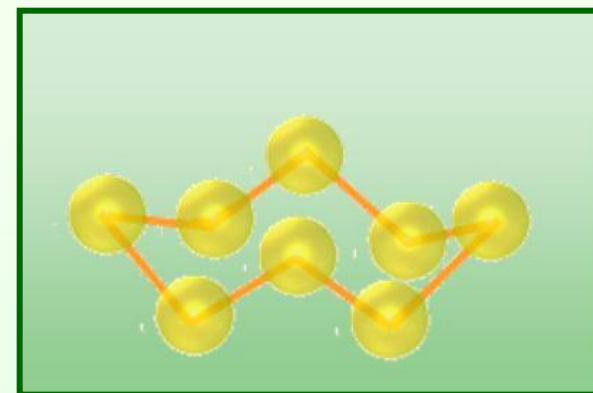
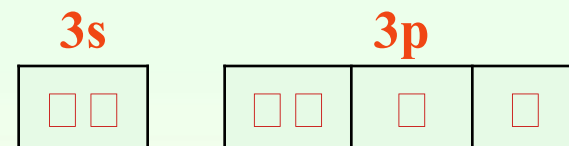


Один из сульфатных минералов – гипс  
 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



## Простое вещество

- В простом веществе атомы серы связаны  $\sigma$ -связью с двумя соседними за счет неспаренных электронов.
- Более устойчива структура, из восьми атомов серы, объединенных в гофрированное кольцо, напоминающее корону.
- Существует несколько модификаций серы: ромбическая сера, моноклинная и пластическая сера.
- При обычной температуре сера находится в виде желтых хрупких кристаллов ромбической формы ( $\alpha$ -S), образованных молекулами  $S_8$ .



Молекулы  $S_8$ .

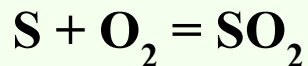




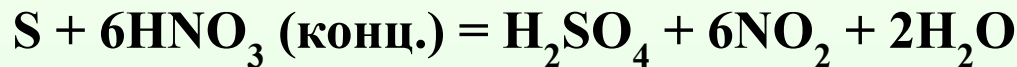
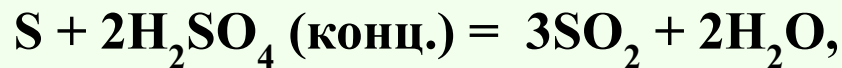
## Простое вещество

- Сера может быть окислена (обычно до  $\text{SO}_2$ ), и может быть восстановлена до  $\text{S}(-2)$ .

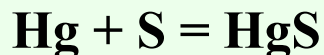
- При нагревании на воздухе сера горит голубым пламенем, окисляясь до  $\text{SO}_2$ .



- Сера окисляется концентрированной серной и азотной кислотами:



- При обычной температуре реакции с участием твердой серы почти все заторможены, протекают лишь реакции с фтором, хлором, ртутью.

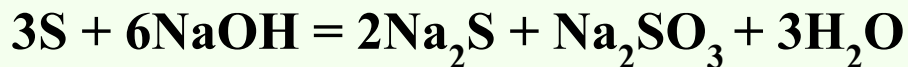




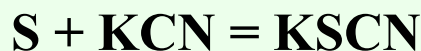
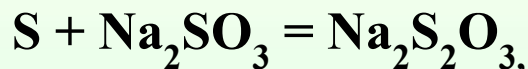
## Простое вещество

- В реакциях с водородом и металлами сера выступает в роли окислителя.
- При пропускании  $H_2$  над расплавленной серой образуется  $H_2S$ .

- В горячих растворах щелочей сера диспропорционирует.



- При нагревании серы с раствором сульфита получается тиосульфат, а при нагревании с раствором цианида – тиоцианат:



- При взаимодействии серы с раствором сульфида аммония образуются желто-красные полисульфид-ионы  $(-S-S-)_n$  или  $S_n^{2-}$ .

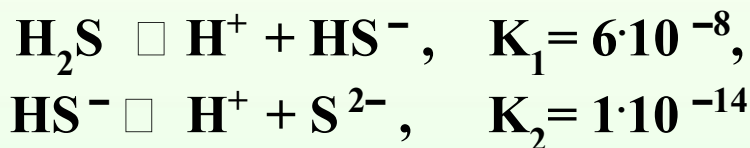


## Соединения серы

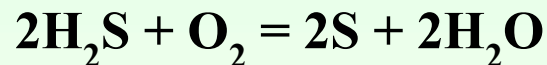
### Сероводород, сульфиды, полисульфиды

- **Сероводород  $\text{H}_2\text{S}$**  – это бесцветный газ с запахом тухлых яиц, ядовит.
- Мало растворяется в воде. Концентрация  $\text{H}_2\text{S}$  в насыщенном растворе составляет  $\sim 0,1$  моль/л.

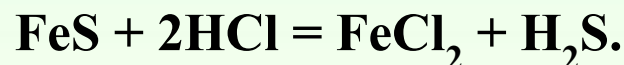
- **Сероводородная кислота является одной из самых слабых кислот:**



- При длительном стоянии растворов  $\text{H}_2\text{S}$  на воздухе из них выпадает осадок серы из-за медленного окисления сероводорода кислородом.



- Сероводород можно получить, действуя соляной кислотой на сульфид железа.

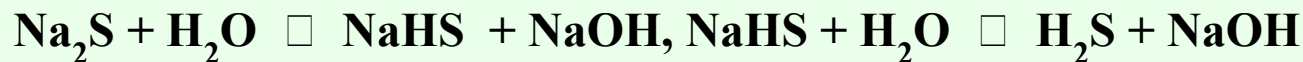




## Соединения серы

## Сероводород, сульфиды, полисульфиды

- **Сульфиды.** Это соли сероводородной кислоты.
- Известно много природных сульфидов. Сульфиды многих тяжелых цветных металлов являются промышленно важными рудами.
- **Сульфиды металлов, кроме щелочных и щелочноземельных металлов нерастворимы в воде.**
- Сульфидный анион  $S^{2-}$  является сильным акцептором протона. Поэтому растворимые **сульфиды в сильной степени подвержены гидролизу**, их растворы имеют заметную щелочную среду, к тому же ощущается запах сероводорода.

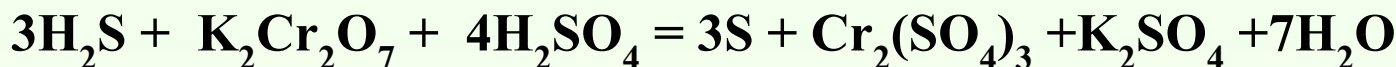




## Соединения серы

## Сероводород, сульфиды, полисульфиды

- Сульфиды и  $\text{H}_2\text{S}$  проявляют восстановительные свойства



- **Сульфаны. Полисульфиды.** Стремление серы к образованию гомоцепей  $-\text{S}-\text{S}-$  проявляется в образовании сульфанов и полисульфидов.
- Сульфанами называют соединения серы с водородом типа  $\text{H}_2\text{S}_x$ , где  $x = 1 \div 23$ .  $\text{H}_2\text{S}$  – является моносульфаном. Все сульфаны, кроме  $\text{H}_2\text{S}$ , – это жидкости желтого цвета с удушливым запахом.
- Полисульфиды щелочных металлов образуются при взаимодействии серы с сульфидами при сплавлении или в концентрированном растворе  $\text{Na}_2\text{S}$ . Число атомов S в полисульфидах изменяется от 2 до 8, но чаще всего равно двум. **Природным полисульфидом является пирит  $\text{FeS}_2$ .**



## Соединения серы

### Диоксид серы. Сульфиты

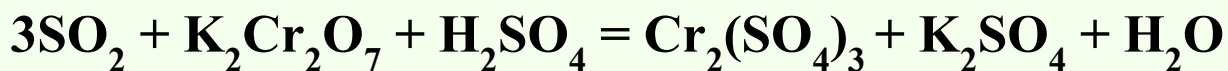
- **Диоксид серы  $SO_2$**  – это бесцветный тяжелый газ с резким удушливым запахом; ядовит. Жидкий  $SO_2$  используется как неводный растворитель.
- Газ  $SO_2$  хорошо растворяется в воде до  $\sim 1,5$  моль/л. При его растворении в воде образуются гидраты  $SO_2 \cdot nH_2O$ , которые называют **сернистой кислотой** и условно описывают формулой  $H_2SO_3$ , но таких молекул в растворе нет.
- **Сернистая кислота образует средние соли – сульфиты** и кислые соли – гидросульфиты. Соли сернистой кислоты можно получить взаимодействием  $SO_2$  со щелочью.  
$$SO_2 + 2NaOH = Na_2SO_3, \quad SO_2 + NaOH = NaHSO_3$$
- **В воде растворимы только сульфиты щелочных металлов.**



## Соединения серы

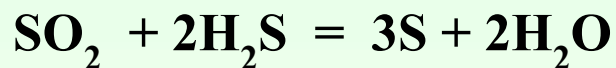
## Диоксид серы. Сульфиты

- $\text{SO}_2$  и сульфиты проявляют восстановительные свойства и окисляются в водных растворах до сульфатов.



Эта реакция является пробой на наличие  $\text{SO}_2$ .

- $\text{SO}_2$  и сульфиты могут быть восстановлены, обычно до S.





## Соединения серы

### Триоксид серы. Серная кислота. Сульфаты

- **Триоксид серы  $SO_3$**  при обычных условиях – твердое белое вещество.
- У  $SO_3$  сильно выраженные кислотные свойства.
- Он экзотермически реагирует с водой с образованием серной кислоты.
- **Серная кислота  $H_2SO_4$**  – бесцветная маслянистая едкая жидкость с плотностью 1,84 г/см<sup>3</sup>, кипит при 340°C, разлагаясь с образованием  $SO_3$  и  $H_2O$ . При растворении  $SO_3$  в концентрированной серной кислоте получают олеум, что в переводе с греческого означает "масло".
- **Олеум** содержит смесь нескольких кислот, которые можно рассматривать как продукт присоединения  $SO_3$  к серной кислоте:  
 $H_2SO_4 \cdot xSO_3$ . Если  $x = 1$ , это соответствует **дисерной или пиросерной кислоте –  $H_2S_2O_7$** ;  $x$  также может принимать значения 2 и 3.



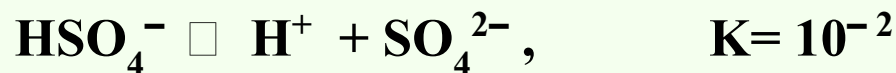


## Соединения серы

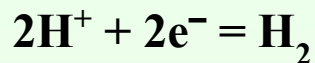
## Серная кислота

- **Серная кислота – сильная двухосновная кислота.**

- В воде она диссоциирует по схеме:



- Серная кислота принимает участие во всех реакциях, характерных для кислот.
- **Серная кислота имеет в своем составе два окислителя: ион водорода и сульфат-ион.**
- **В разбавленной серной кислоте окисление металлов осуществляется за счет водородных ионов:**



- В ней растворяются только те металлы, которые стоят в ряду активности до водорода.



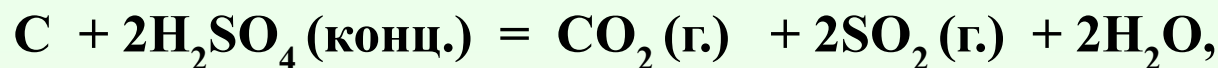
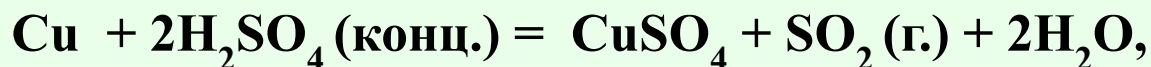
## Соединения серы

### Серная кислота

- В концентрированной серной кислоте окислителем выступает сульфат-ион.



- Продукт восстановления зависит от силы восстановителя:  
более сильные восстановители приводят к образованию  $\text{H}_2\text{S}$ , а более слабые – к образованию  $\text{SO}_2$ .
- Концентрированная серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) окисляет даже некоторые металлы, стоящие в ряду активности после водорода, например медь, а также многие неметаллы:





## Соединения серы

### Серная кислота

- Самым широко используемым соединением серы в промышленности является серная кислота.

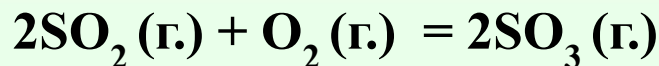
Мировой объем производства  $\text{H}_2\text{SO}_4$  составляет 136 млн.т/год.

- Промышленное производство серной кислоты состоит из следующих стадий:

1. Производство  $\text{SO}_2$ . Его получают либо окислением самородной серы, либо окислением пирита  $\text{FeS}_2$ .  $\text{SO}_2$  получается в металлургии как побочный продукт при обжиге сульфидных руд.

2. Каталитическое окисление  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$ .

Катализатор –  $\text{V}_2\text{O}_5$  или платинированный асбест.



3.  $\text{SO}_3$  затем реагирует с концентрированной серной кислотой с образованием олеума. Олеум разбавляют водой и получают концентрированную серную кислоту (98%).



## Соединения серы

### Сульфаты

- Большинство сульфатов растворимо в воде, за исключением сульфатов свинца, стронция, бария и малорастворимого  $\text{CaSO}_4$ .
- Реакцию  $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4$  (т.) используют для аналитического обнаружения сульфат-ионов.
- Сульфат-ионы в растворе гидролизу не подвергаются.
- Кристаллогидраты сульфатов некоторых металлов, таких как Cu, Ni, Co, Fe, называют купоросами, например,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -медный купорос.
- Кристаллогидраты двойных сульфатов называют квасцами, например,  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  – хромокалиевые квасцы.

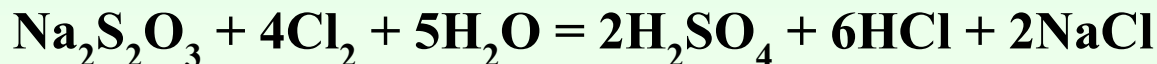
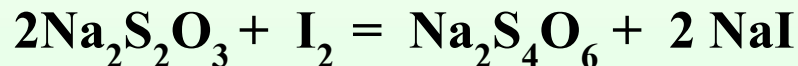


## Соединения серы

- **Полиотионовые кислоты.** Это двухосновные кислоты. Общую формулу полиотионовых кислот можно записать как  $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$  или в следующем виде:  $\text{H}_2[\text{O}_3\text{S} - \text{S}_x - \text{SO}_3]$ .
- **Тиосульфаты.** При замене в сульфат-ионе одного из кислородных атомов на атом серы образуется тиосульфат-ион  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . Это анион очень неустойчивой тиосерной кислоты  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Тиосерная кислота разлагается даже в разбавленных растворах:



- **Тиосульфаты проявляют восстановительные свойства.**

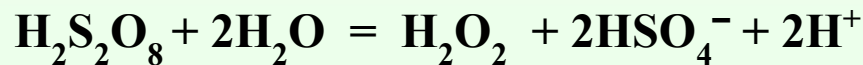


- Ион  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  образует прочные комплексы с катионами некоторых металлов, например,  $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$



## Соединения серы

- **Пероксосерные кислоты** – это кислоты, содержащие группу  $-O-O-$ .
- **Пероксомonosерная кислота  $H_2SO_5$** , в ней одна из групп  $-OH$  серной кислоты заменена на группу  $(-O-OH)$ .
- **Пероксодисерная кислота  $H_2S_2O_8$** , в ней две группы  $(HO-SO_2)$  – связаны через пероксогруппу  $-O-O-$ .
- Пероксомonosерная  $H_2SO_5$  и пероксодисерная  $H_2S_2O_8$  кислоты легко разлагаются с образованием  $O_2$  и  $H_2SO_4$  или  $H_2O_2$  и  $H_2SO_4$ .
- При гидролизе пероксодисерной кислоты получается пероксид водорода:



- Соли пероксодисерной кислоты называют **персульфатами**.
- **Пероксокислоты и их соли являются очень сильными окислителями.**
- Восстановление пероксосульфатов происходит в соответствии с полуреакцией:





## Соединения серы

- **Фторсульфоновая кислота**  $\text{HSO}_3\text{F}$  – очень сильная кислота. Формально ее можно рассматривать как результат замещения в серной кислоте группы  $(-\text{OH})$  на F.
- **Хлорсульфоновая кислота**  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ . Формально ее можно рассматривать как результат замещения в серной кислоте группы  $-\text{OH}$  на Cl.
- **Хлористый сульфурил**  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  – бесцветная резко пахнущая жидкость. Формально его можно рассматривать как результат замещения в серной кислоте двух групп  $-\text{OH}$  на два атома хлора. Хлористый сульфурил и хлорсульфоновая кислота разлагаются водой.
- **Галогениды серы:**  $\text{SF}_6$ ,  $\text{SF}_4$ ,  $\text{SF}_2$ ,  $\text{S}_2\text{F}_{10}$ , с хлором:  $\text{SCl}_4$ ,  $\text{SCl}_2$ ,  $\text{S}_x\text{Cl}_2$ . При переходе от F к Br уменьшается склонность серы к взаимодействию с ними.



## Селен и теллур

**34 Se**

селен

$4s^2 4p^4$

78,96

**52 Te**

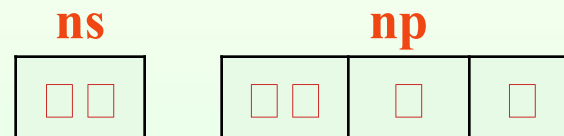
теллур

$5s^2 5p^4$

127,60

- Простые вещества Se и Te являются весьма ценными материалами. Серый кристаллический селен используется в фотоэлементах и выпрямителях. Селениды и теллуриды применяются для изготовления фотоэлементов и фоторезисторов (ZnSe, CdSe). Моноселениды Ga, Pb, Zn, Cd – лазерные материалы.

- Валентные электроны:



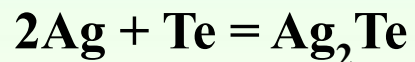
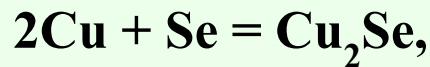
- Для Se и Te характерны степени окисления **-2, 4, 6**;  
наиболее устойчивой является степень окисления **+4**.





## Простые вещества

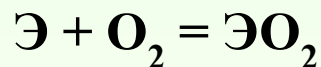
- Селен имеет несколько полиморфных форм. Более устойчивым является серый селен – кристаллическое вещество. Менее устойчивыми формами селена являются: красный селен и черный стекловидный селен.
- Теллур имеет две полиморфные формы : аморфную темно-коричневую и серебристо-серую.
- **Простые вещества проявляют восстановительные и окислительные свойства. В ряду S, Se, Te восстановительные свойства простых веществ усиливается, а окислительная активность уменьшается.**
- С металлами селен и теллур реагируют при нагревании, образуя селениды и теллуриды.



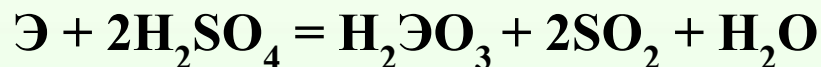


## Простые вещества

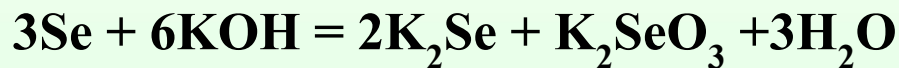
- **Селен и теллур окисляются кислородом с образованием диоксидов  $\text{ЭO}_2$  только при нагревании. На воздухе оба неметалла устойчивы.**



- **При окислении Se и Te концентрированными азотной и серной кислотой получаются селенистая и теллуристая кислоты.**



- **При кипячении в растворах щелочей селен и теллур диспропорционируют.**

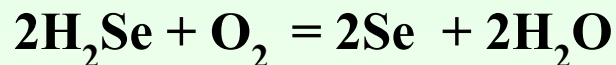




## Соединения селена и теллура

### Селениды и теллуриды

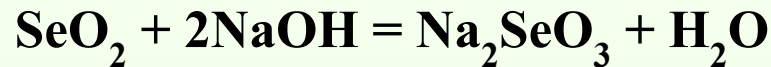
- Щелочные металлы, медь и серебро образуют селениды и теллуриды, которые можно рассматривать как соли селено- и теллуридов водородных кислот.
- Известны природные селениды и теллуриды:  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{PbSe}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Te}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Te}$ ,  $\text{PbTe}$ .
- Соединения селена и теллура с водородом:  $\text{H}_2\text{Se}$  и  $\text{H}_2\text{Te}$  – бесцветные токсичные газы с очень неприятным запахом, растворяясь в воде, образуют слабые кислоты.
- В ряду  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$  увеличивается сила кислот.
- В ряду  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$  усиливаются восстановительные свойства.
- В водных растворах  $\text{H}_2\text{Se}$  и  $\text{H}_2\text{Te}$  быстро окисляются кислородом воздуха.





## Соединения Se и Te в степени окисления (+4)

- **Диоксиды селена и теллура** – кристаллические вещества.
- Оксид  $\text{SeO}_2$  – хорошо растворяется в воде, образуя селенистую кислоту  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ . Оксид  $\text{TeO}_2$  плохо растворяется в воде. Оба оксида хорошо растворяются в щелочи, например:



- **Селенистая кислота  $\text{H}_2\text{SeO}_3$**  – твердое белое вещество.
- Теллуристую кислоту описывают формулой  $\text{TeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , указывающую на ее переменный состав.
- **Селенистая и теллуристая кислоты – слабые**, теллуристая проявляет амфотерность. Селенистая кислота хорошо растворима, а теллуристая существует только в разбавленном растворе.

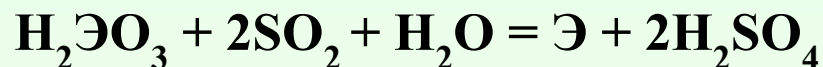


## Соединения Se и Te в степени окисления (+4)

- Селениты и теллуриды похожи на сульфиты. При действии на них сильных кислот получают селенистую и теллуристую кислоты.
- **Степень окисления (+4) у селена и теллура устойчива**, но сильные окислители могут окислить соединения Se (+4) и Te (+4) до степени окисления (+6).



- **Восстановительные свойства соединений Se (+4) и Te (+4) выражены заметно слабее, чем у серы (+4)**. Поэтому возможны реакции типа:



Этим способом можно выделить осадки красного селена и черного теллура.



## Соединения Se и Te в степени окисления (+6)

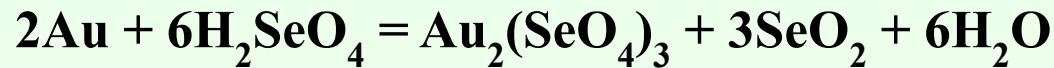
- **Триоксид  $\text{SeO}_3$**  – твердое белое вещество, образованное молекулами тримера  $(\text{SeO}_3)_3$ . Триоксид селена хорошо растворяется в воде, обладает сильными окислительными свойствами.  $\text{SeO}_3$  получают, вытесняя его из селеновой кислоты триоксидом серы.
- **Триоксид  $\text{TeO}_3$**  – твердое желтое вещество, не растворяется в воде, разбавленных кислотах и основаниях.  $\text{TeO}_3$  получают разложением ортотеллуровой кислоты при нагревании.



## Соединения Se и Te в степени окисления (+6)

- **Селеновая кислота  $\text{H}_2\text{SeO}_4$**  в чистом виде – это бесцветное твердое вещество, хорошо растворимое в воде. Селеновая кислота по силе близка к серной, а теллуровая – слабая кислота.
- **Теллуровая кислота** имеет формулу  $\text{H}_6\text{TeO}_6$ . Все шесть водородных атомов могут быть замещены на атомы металлов, как, например, в солях:  $\text{Ag}_6\text{TeO}_6$ ,  $\text{Hg}_3\text{TeO}_6$ .
- **Селеновая и теллуровая кислоты медленно действующие, но сильные окислители, более сильные, чем серная кислота.**

В концентрированной селеновой кислоте растворяется золото:





#### Рекомендуемая учебная литература

- **Степин Б.Д., Цветков А.А. Неорганическая химия: Учебник для вузов / Б.Д. Степин, А.А. Цветков.– М.: Высш. шк., 1994.- 608 с.: ил.**
- **Карапетьянц М.Х. Общая и неорганическая химия: Учебник для студентов вузов / М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. - 4-е изд., стер. - М.: Химия, 2000. - 592 с.: ил.**
- **Угай Я.А. Общая и неорганическая химия: Учебник для студентов вузов, обучающихся по направлению и специальности "Химия" / Я.А. Угай. - 3-е изд., испр. - М.: Высш. шк., 2007. - 527 с.: ил.**
- **Никольский А.Б., Суворов А.В. Химия. Учебник для вузов / А. Б. Никольский, А.В. Суворов.– СПб: Химиздат, 2001. - 512 с.: ил.**