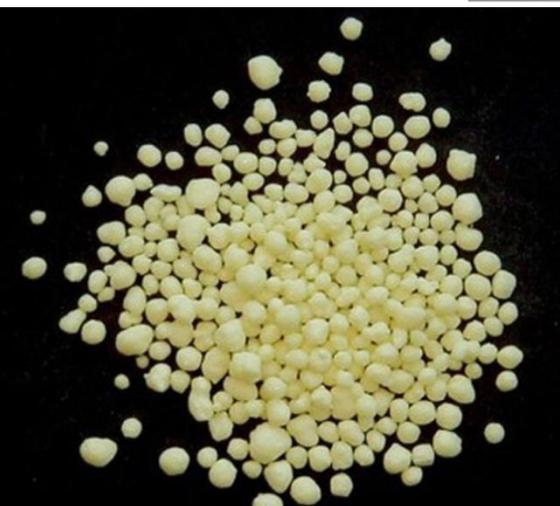
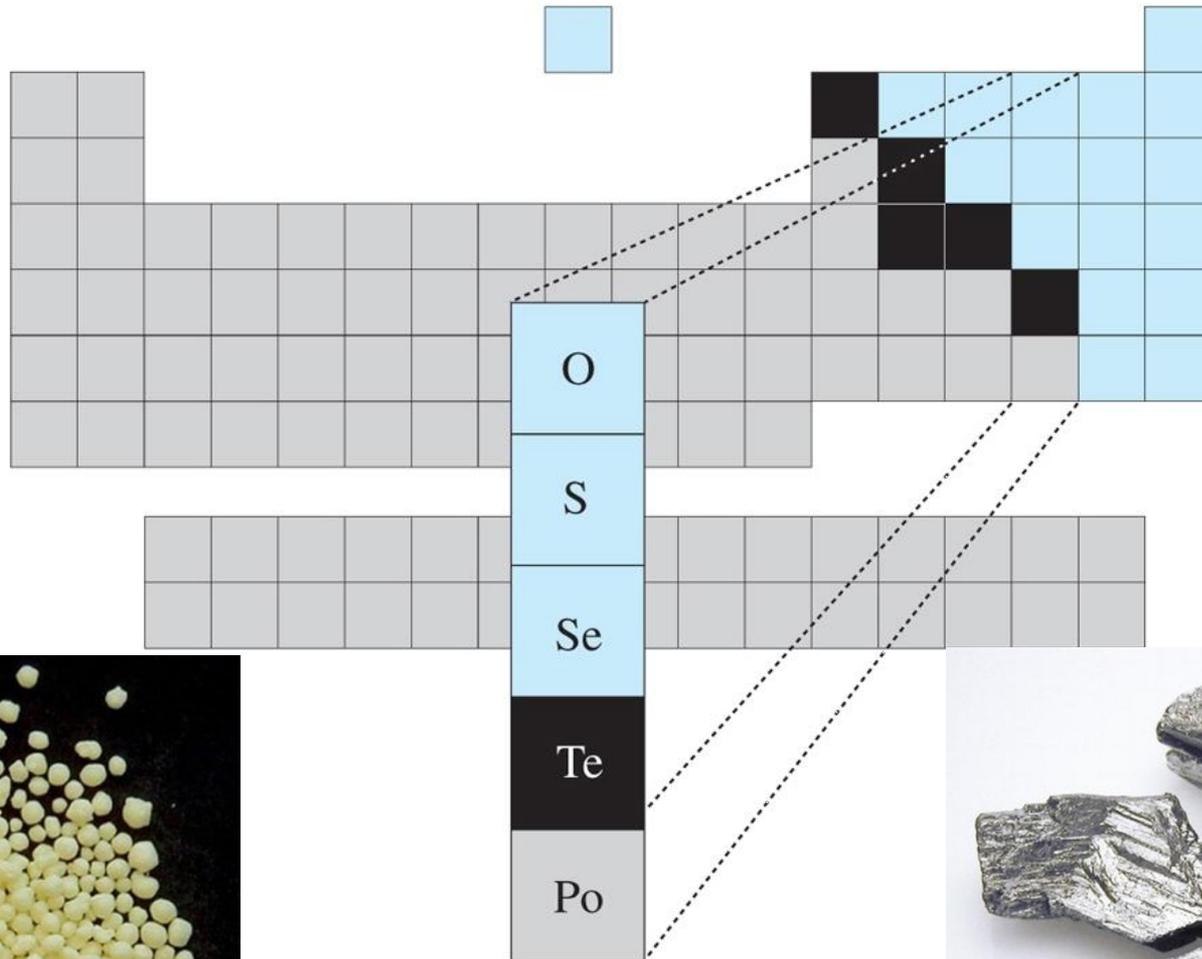


O, S, Se, Te, Po



O, S, Se, Te, Po

	$r, \text{\AA}^0$	$r, \text{\AA}^{2-}$	χ_p	Степени окисления
O	0,73	1,24	3,44	-2, -1, 0
S	1,02	1,70	2,44	-2, 0, +4, +6
Se	1,17	1,84	2,55	-2, 0, +4, +6
Te	1,35	2,07	2,10	-2, 0, +4, +6
Po	1,64	-	1,8	(-3), 0, +3, (+5)

Содержание в земной коре и минералы

O – 1 место

S – 14 место; самородная сера, FeS_2 (пирит) -
рисунок, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс) и др.

Se – 62 место, рассеянный; сопутствует
сульфидам

Te – 79 место, рассеянный; сопутствует
сульфидам

Po – радиоактивен,
 ^{210}Po ($T_{1/2} = 138$ дней)



Открытие элементов

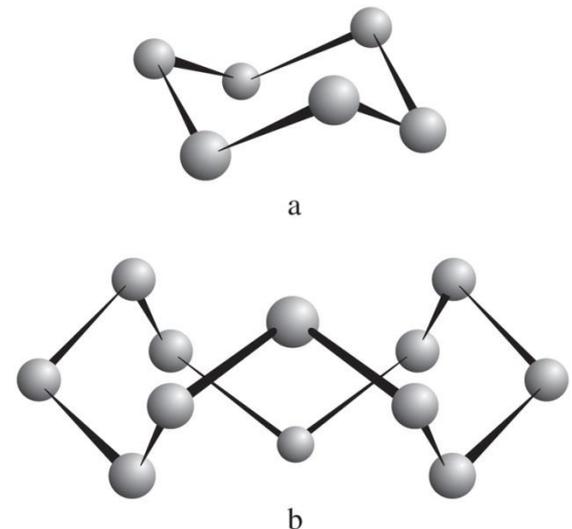
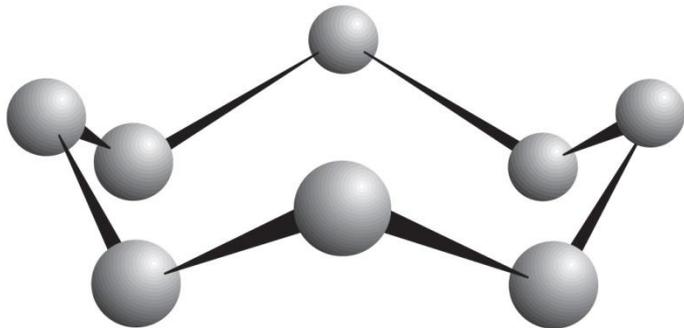
- O – 1774 г., англ. Пристли, 1772 г., швед Шееле, 1775 г., француз Лавуазье; от греч. «рождающий кислоты»
- S – известна с очень давно
- Se – 1817 г., швед Берцелиус, от греч. «Селена» - Луна
- Te – 1798 г., немец Клапрот, от греч. «Теллус» - Земля
- Po – 1898 г., Складовская-Кюри и Кюри, «Полония» - Польша

Простые вещества S, Se, Te

S – орторомбическая (S_8), моноклинная (S_8)
при $T > 95^\circ\text{C}$, в расплаве спирали S_x

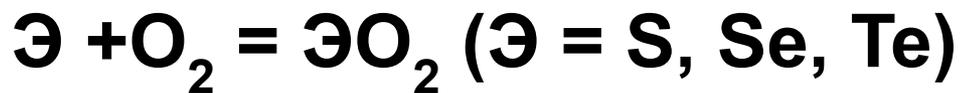
Se – Se_8 (неустойчив), серый селен (Se_x) -
фотопроводимость

Te - Te_x



Свойства S, Se, Te

- Восстановительные



- Окислительные



- Диспропорционирование



- Se и Te не реагируют со щелочами ($\Delta E^0 < 0$)

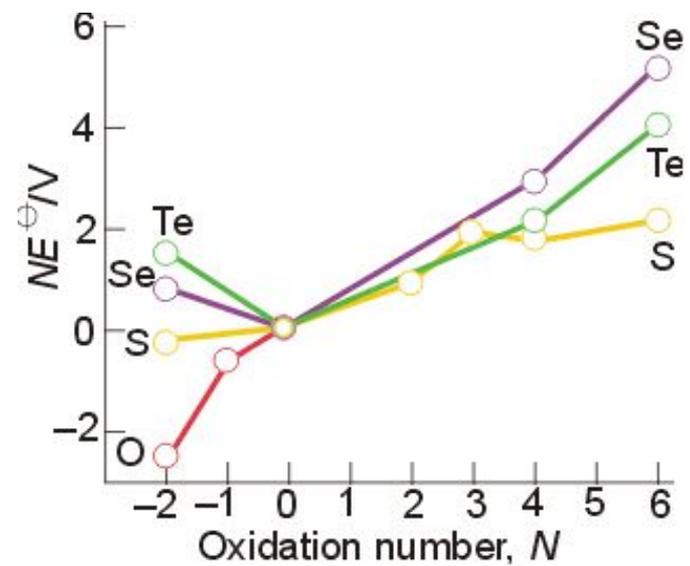
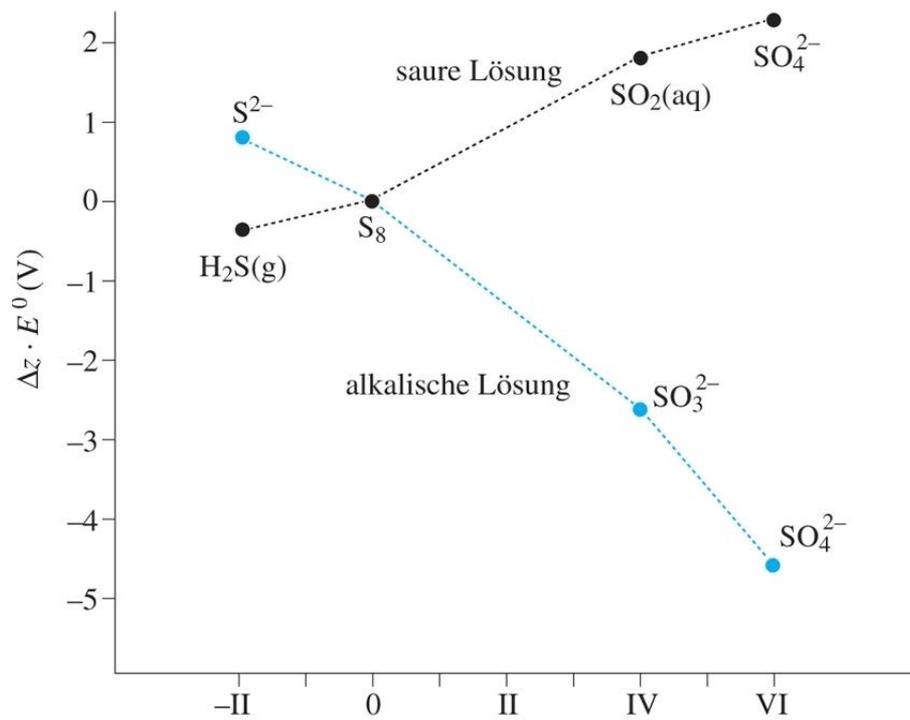
Реакции с кислотами

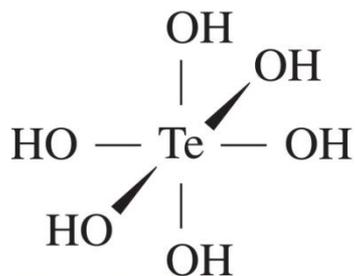
- Кислоты не окислители

$\text{Э} + \text{HCl} = \text{нет реакции}$ ($\text{Э} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)

- Кислоты окислители





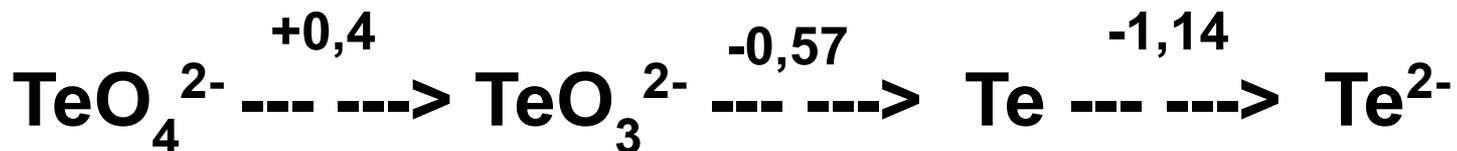
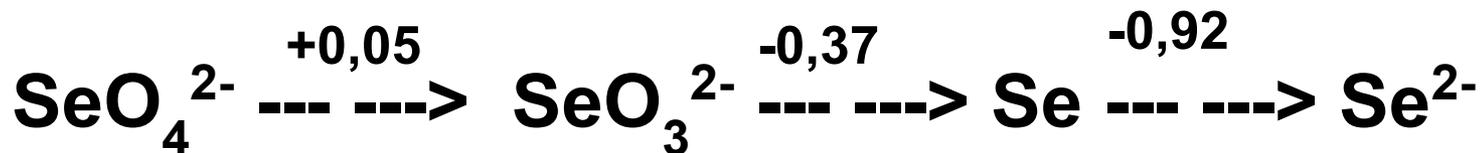
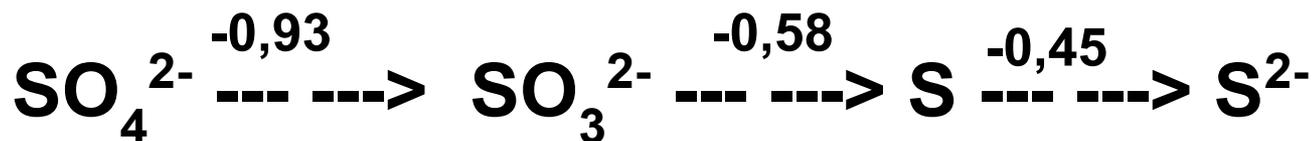
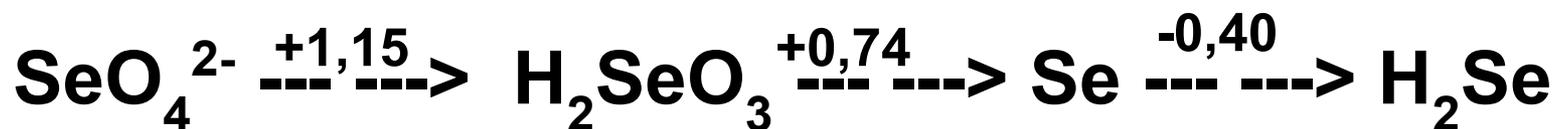
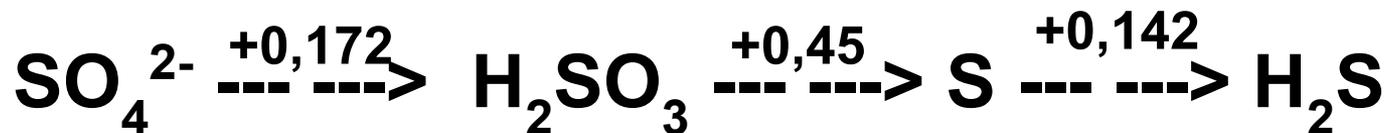


Кислотно-основные св-ва

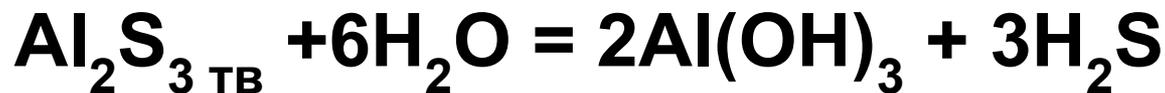
$\text{H}_2\text{Э}$	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
pK_{a1}	16	7	4	3

К-та	H_2SO_4	H_2SeO_4	H_6TeO_6 - орто
Св-ва	сильная	сильная	$\text{pK}_{a1} = 8$, $\text{pK}_{a2} = 11$, $\text{pK}_{a3} = 15$

К-та	H_2SO_3	H_2SeO_3	H_2TeO_3
Св-ва	$\text{pK}_{a1} = 2$	$\text{pK}_{a1} = 3$	$\text{pK}_{a1} = 6$ $\text{pK}_b = 11$



H₂S



Окисление в водных растворах:



Растворимые соли гидролизуют, полностью



Нерастворимые сульфиды часто окрашены:

CdS желтый, Sb_2S_3 оранжевый, PbS черный

Полисульфиды (персульфиды)



Сульфиды

- $\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaHS} + \text{NaOH}$
- $\text{SiS}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2\text{S}\uparrow$
- $\text{Cr}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{S}\uparrow$

Кислотные взаимодействуют с основными

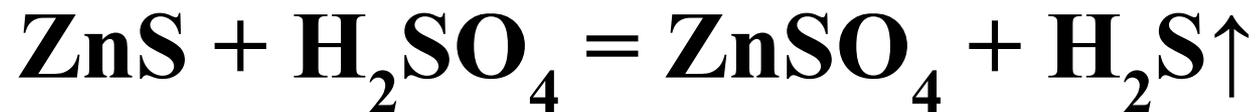
- $\text{Na}_2\text{S} + \text{SiS}_2 = \text{Na}_2\text{SiS}_3$ – сульфосиликат (тиосиликат) натрия.

сульфосоли (тиосоли)

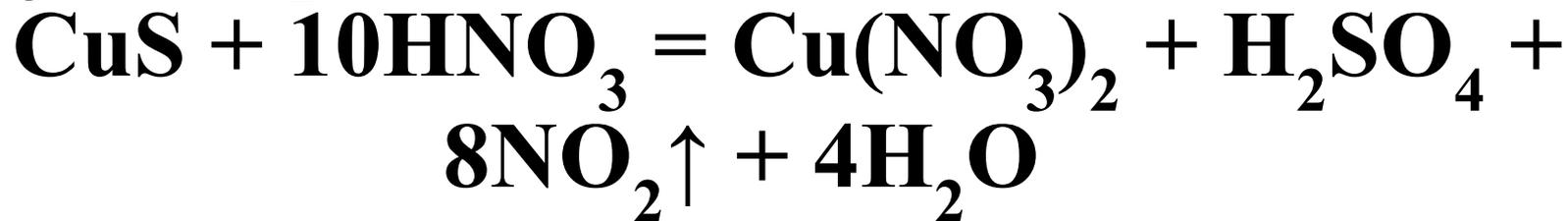
По отношению к воде:

1. Растворимые в воде – это сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов и аммония.

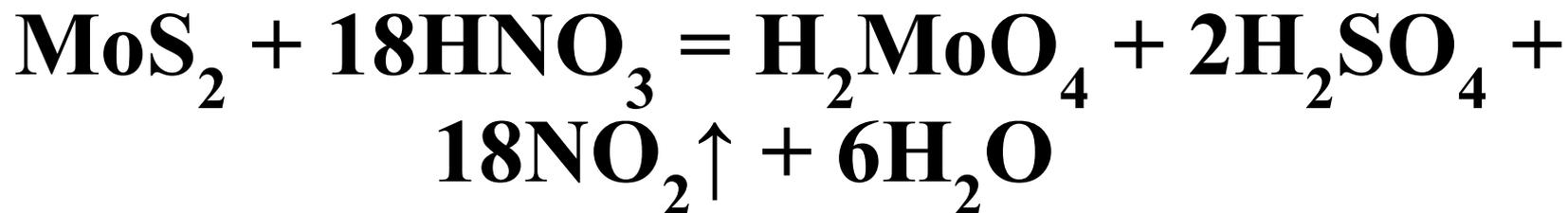
2. Нерастворимые в воде, но растворимые в кислотах со слабой окислительной способностью (ZnS, FeS, MnS).



3. Растворимые в кислотах – окислителях. Это сульфиды тяжелых металлов: Cu_2S , CuS , PbS , HgS , Ag_2S , Bi_2S_3 , MoS_2 , CdS , PtS и др.



У некоторых сульфидов вместе с серой происходит окисление металла до его высшей степени окисления:



Растворимые в растворах сульфидов первой группы. As_2S_3 , As_2S_5 , Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , P_2S_3 , P_2S_5 , SiS_2 , GeS , GeS_2 , SnS_2 . Их общее название **сульфоангидриды**.



сульфосоли:

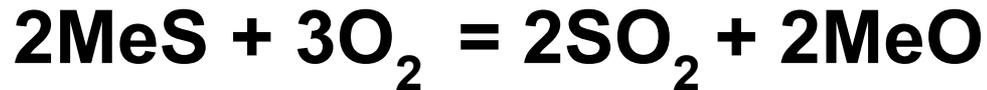
Соответствующие сульфосолям сульфокислоты не существуют. Разлагаются водой



Обжиг сульфидов

в зависимости от условий теоретически
возможно образование

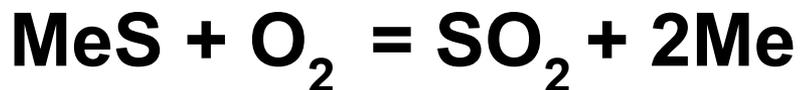
оксидов



сульфатов



металлов (Ag, Hg)



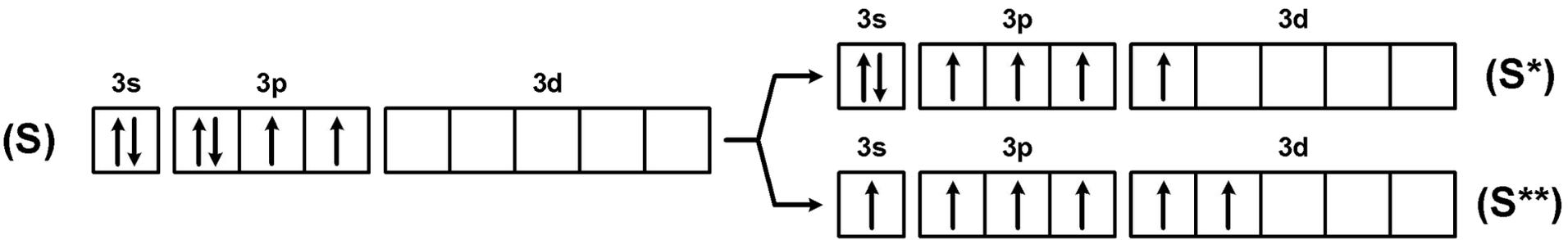
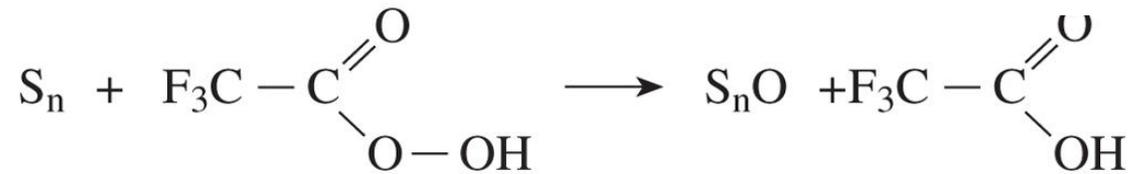
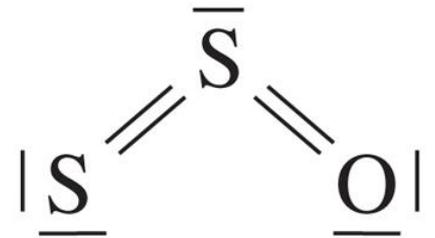
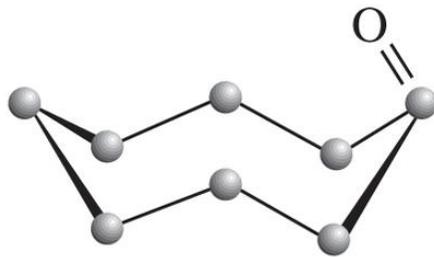


Схема возбуждения атомов серы

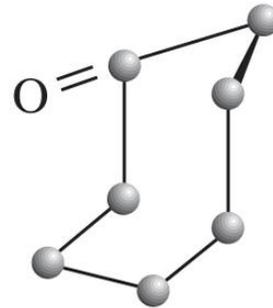
Оксиды S

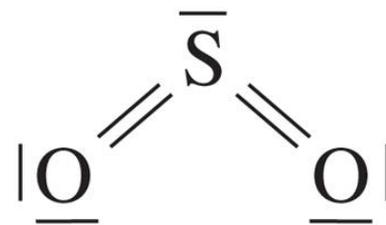


a



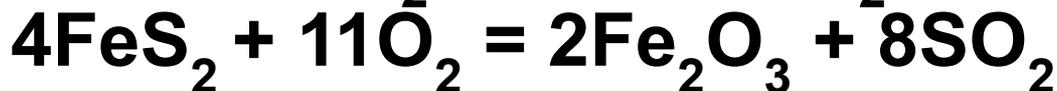
b



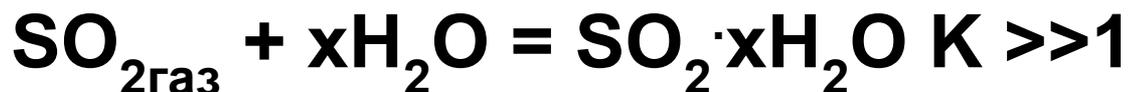


$T_{\text{кип}} = -10^\circ\text{C}$, хорошо растворим в воде

Получение:



Равновесия в воде:



Кислородные соединения S⁴⁺



Кислота H₂S₂O₅ не известна

Гидролиз сульфитов



Гидролиз гидросульфитов



Кислородные соединения S⁴⁺

- Диспропорционирование

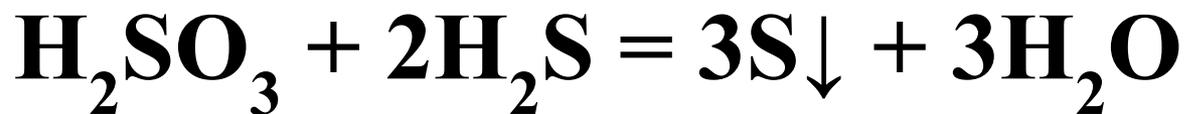


- Окисление

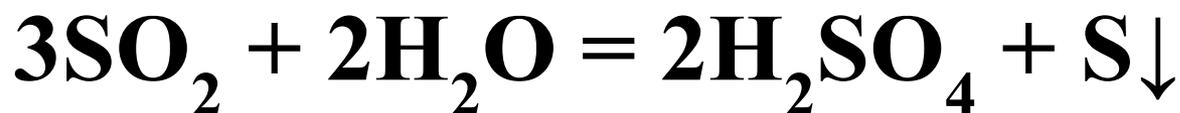


- Восстановление





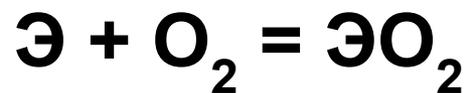
а при нагревании водного раствора SO_2 до $150\text{ }^\circ\text{C}$ в запаянной трубке образуются серная кислота и сера:



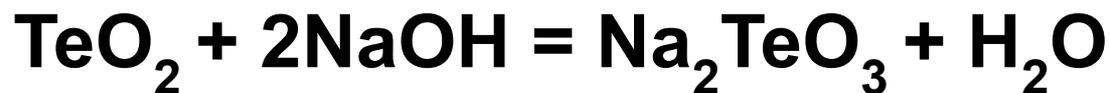
Восстановительные свойства у соединений селена (+4) и теллура (+4) выражены слабее, а окислительные сильнее, чем у соединений серы (+4).



Кислородные соедин. Se^{4+} , Te^{4+}



TeO_2 плохо раств. в воде

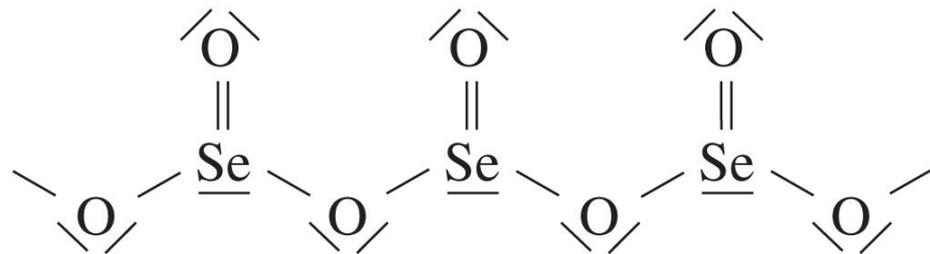


амфотерные свойства

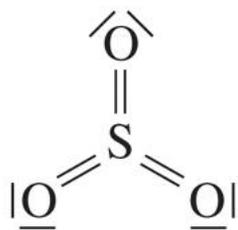
Кислородные соедин. Se^{4+} более сильные окислители, чем Te^{4+} или S^{4+}



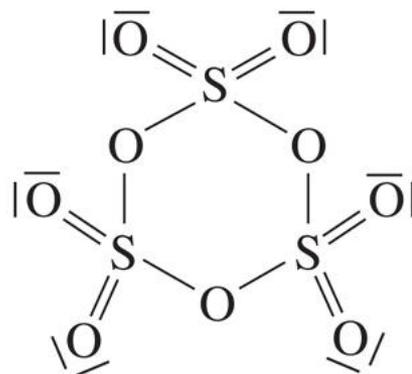
$\text{SO}_2 - \text{SeO}_2 - \text{TeO}_2 - \text{PoO}_2$ кислотные свойства уменьшаются



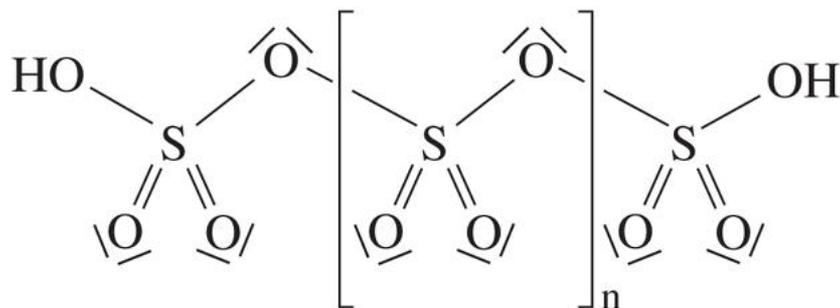
Кислородные соединения S⁶⁺



газ^a



В ЖИДКОСТИ



твердый

Кислородные соединения

S⁶⁺

ОКИСЛИТЕЛЬ

- $\text{SO}_3 + \text{CO} = \text{SO}_2 + \text{CO}_2$
- $\text{SO}_3 + \text{HCl} = \text{HOCISO}_2$ хлорсульфоновая кислота
- $\text{SO}_3 + \text{HBr} = \text{Br}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$
- $\text{SO}_3 + 8\text{HI} = 4\text{I}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$

КИСЛОТНЫЙ ОКСИД



Кислородные соединения S⁶⁺



Нитрозный способ!!!



$\text{H}_2\text{SO}_4 - T_{\text{пл}} = 10^\circ\text{C}$; сильная кислота в воде;
дегидратирующие свойства, соли -
сульфаты

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ дисерная (пиросерная) кислота





Конц. кислота – ОКИСЛИТЕЛЬ, обычно
восстанавливается до SO_2



Окисляет H_2S , HBr , I^- , но не HI



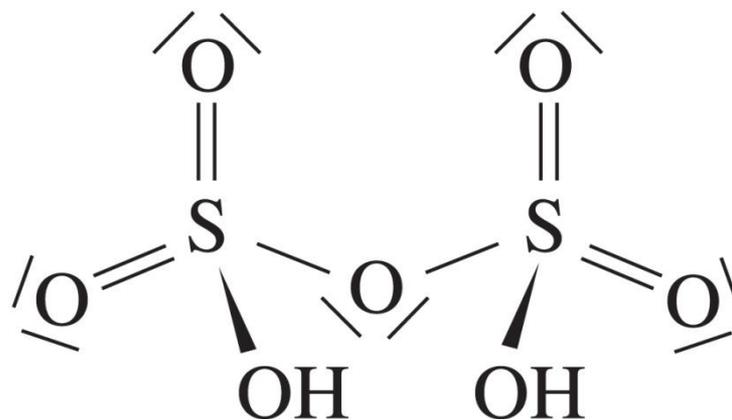
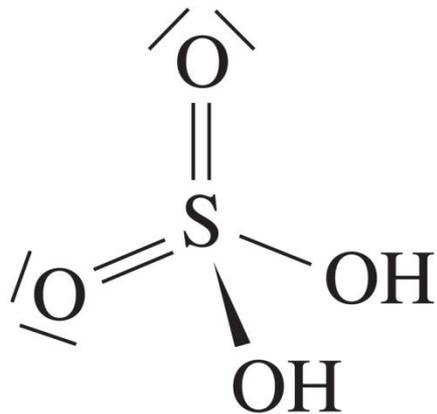
$E^0(\text{M}^{n+}/\text{M}^0)$	Разб.	Конц.
$E^0 < 0$	H_2	S , H_2S
$E^0 > 0$	нет	SO_2
Au , Pt	нет	нет

Кислородные соединения S⁶⁺

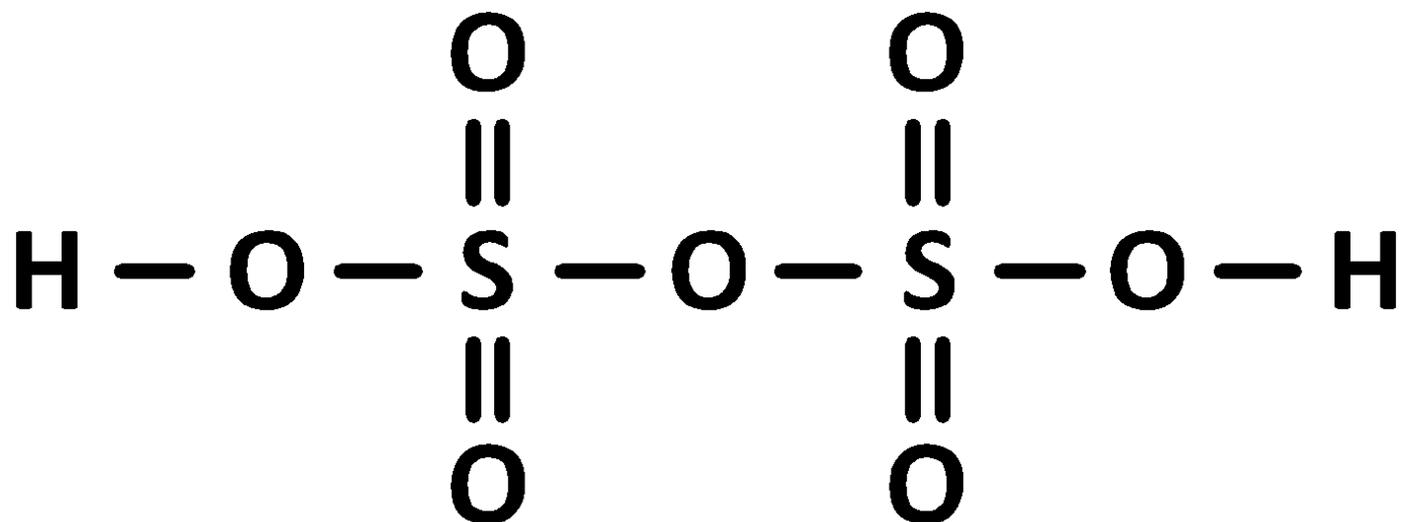
H₂S₂O₇ дисерная (пиросерная) кислота



$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ при гидратации и насыщении
водного раствора серным ангидридом



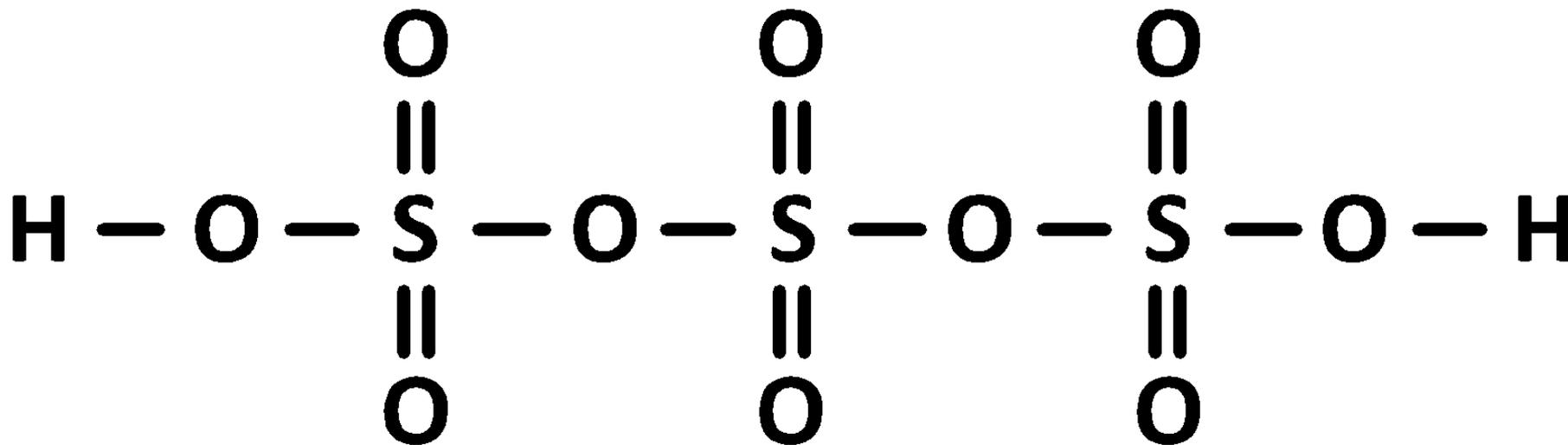
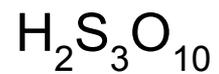
Полисерные кислоты



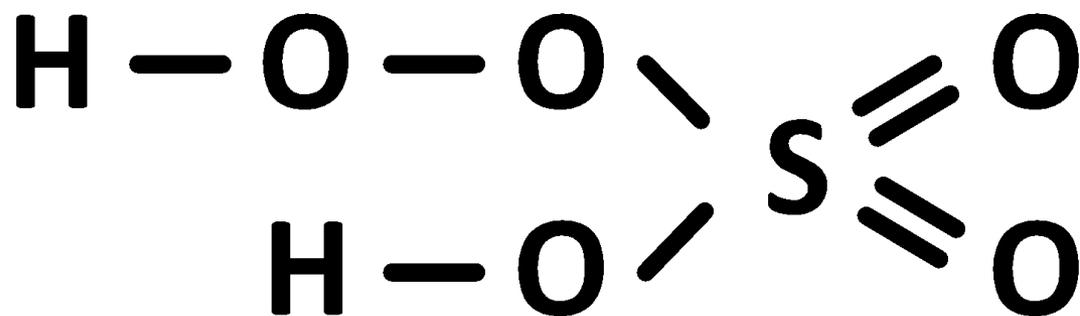
двусерная, пиросерная $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$



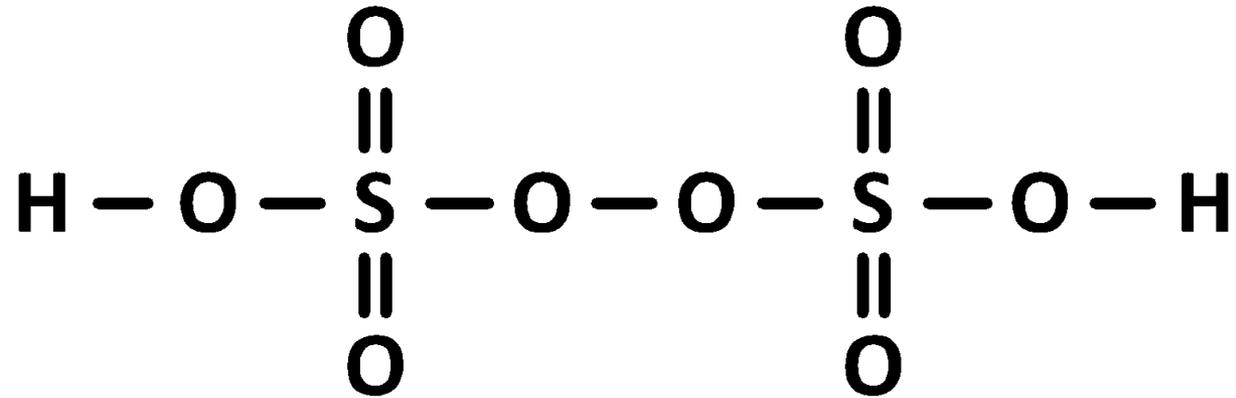
трисерная кислота



Пероксосерные кислоты



Пероксомonosерная кислота



Пероксодисерная кислота

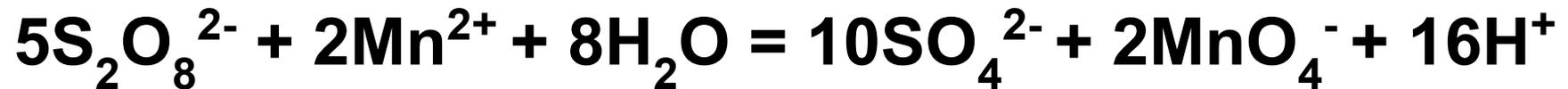
Пероксокислоты

Замещение мостикового кислорода на пероксидную группу –O-O-

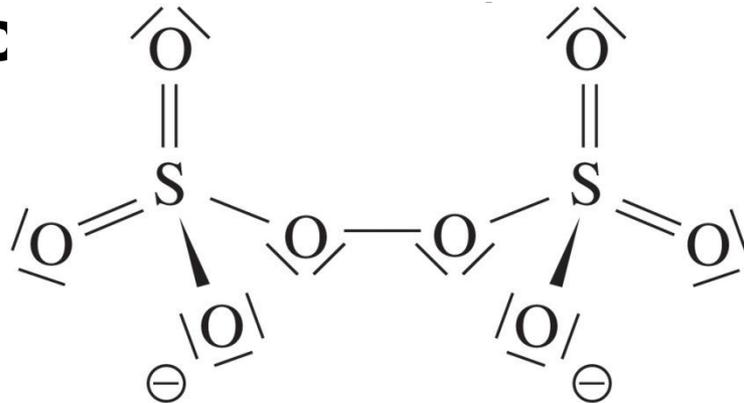
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ – пероксодисерная кислота

H_2SO_5 – пероксосерная кислота (к-та Карро)

$E^0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/2\text{SO}_4^{2-}) = +2,01\text{В}$ (сильный окислитель)



(медленно, ус



Кислородные соединения Se^{6+}

SeO_3 – $(\text{SeO}_3)_4$, хорошо растворим в воде

H_2SeO_4 более сильный окислитель, чем
 H_2SO_4

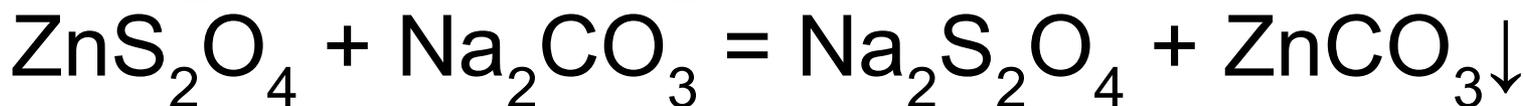
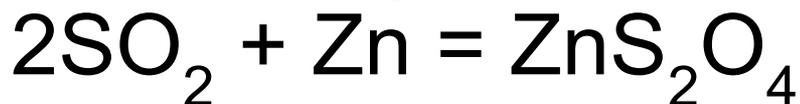
TeO_3 – разлагается при нагревании, не
растворим в воде

H_6TeO_6 – слабая кислота

Соединения S³⁺

H₂S₂O₄ – дитионистая (гидросернистая)

Na₂S₂O₄ – дитионит (гидросульфит
NaHSO₃)



Сильный и удобный восстановитель

Тиосерная кислота

Замещение концевго атома кислорода на атом серы

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – сильная,

т.к. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - тиосульфат, не гидролизуется

SO_3 газ + H_2S газ = $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (в эфире)

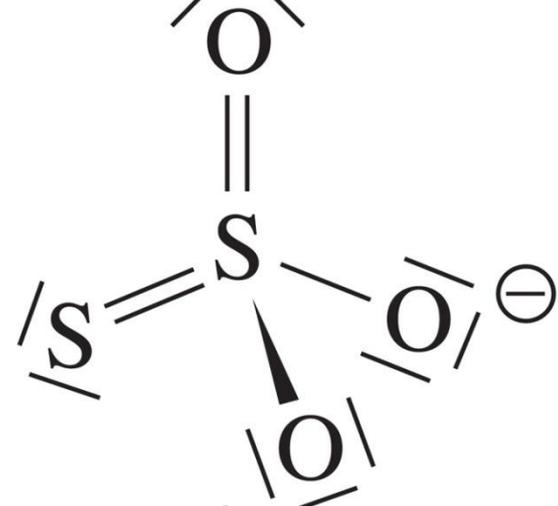
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{HCl} = \text{SO}_2 + \text{S} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NaCl}$ (в воде)

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 \uparrow + \text{S} \downarrow + \text{H}_2\text{O}$

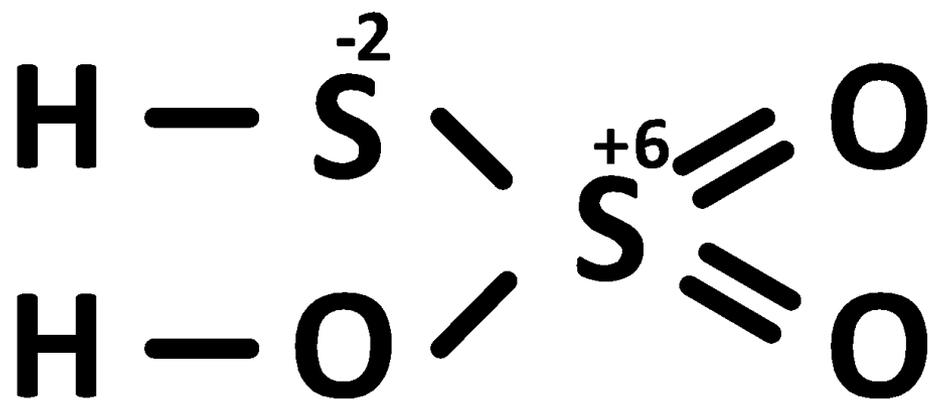
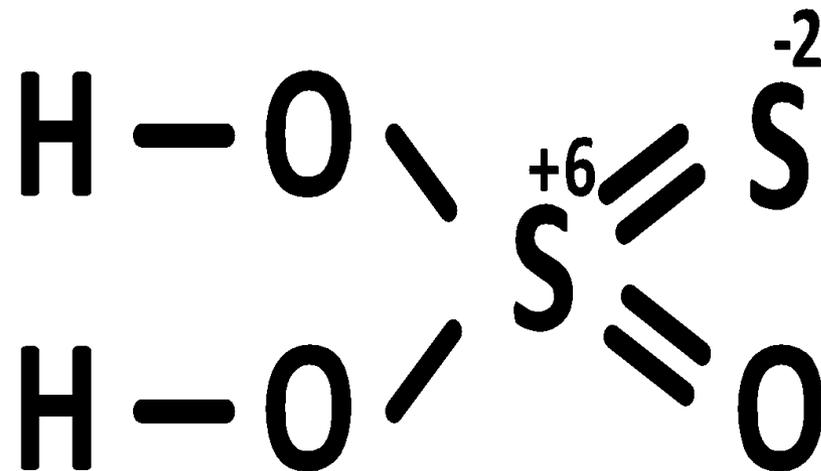
ПОЛУЧЕНИЕ:

$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Длительное кипячение в воде



тиосерная кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$



Тиосульфаты

Мягкий и удобный восстановитель



Комплексообразователь:

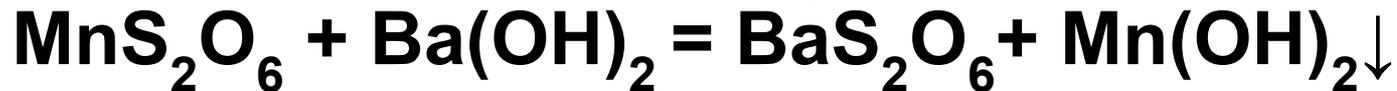


Донорный атом S

Соединения S⁵⁺

H₂S₂O₆ – дитионовая

Na₂S₂O₆ - дитионат



Не проявляют ок/ред свойства (кинетика)

СТРОЕНИЕ!!!!

Поли тионовые кислоты

Замещение концевых атомов кислорода на цепочку из атомов серы

$\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ – только в растворах

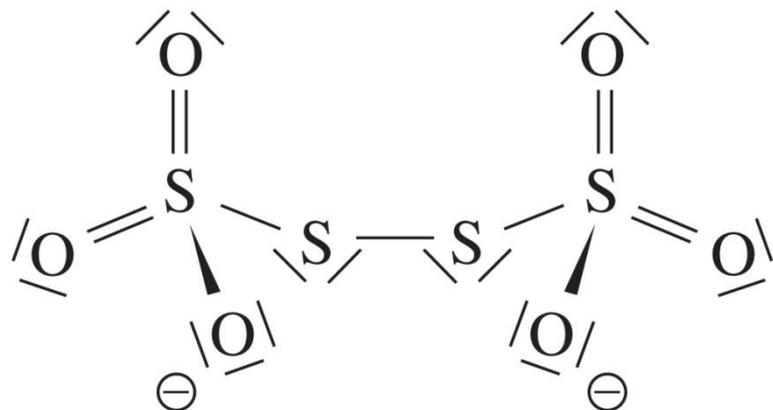


$\text{Na}_2\text{S}_x\text{O}_6$ – поли тионаты ($x = 3, 4, 5, 6$)

Получение:

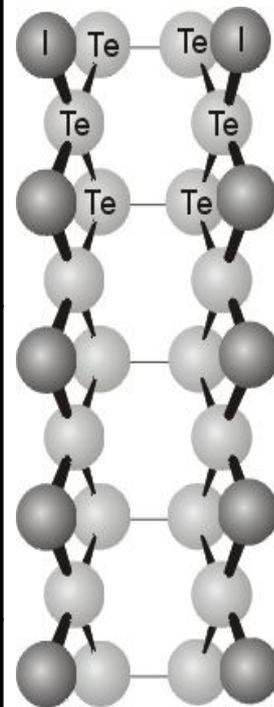


Жидкость Вакенродера

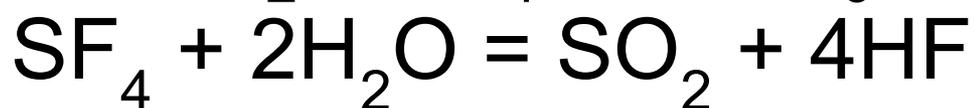


Галогениды S, Se, Te

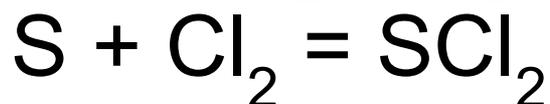
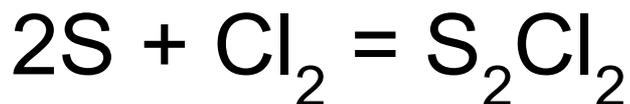
	F	Cl	Br	I
S	$FSSF$, $S=SF_2$, SF_4 , S_2F_{10} , SF_6	S_2Cl_2 , SCl_2 , SCl_4	S_2Br_2	S_2I_2
Se	Se_2F_2 , SeF_2 , SeF_4 , SeF_6	Se_2Cl_2 , $SeCl_2$, $SeCl_4$	Se_2Br_2 , $SeBr_2$, $SeBr_4$	
Te	TeF_4 , TeF_6	$TeCl_2$, $TeCl_4$	$TeBr_2$, $TeBr_4$	Te_2I , TeI , TeI_4



Галогениды S, Se, Te



SF_6 очень инертен



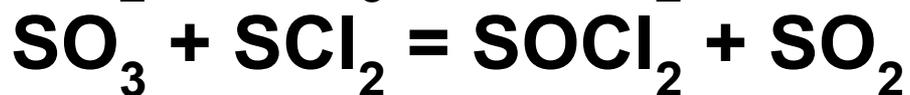
Гидролиз протекает очень сложно



Схема образования молекулы SF₆

Оксогалогениды

Хлорид тионила

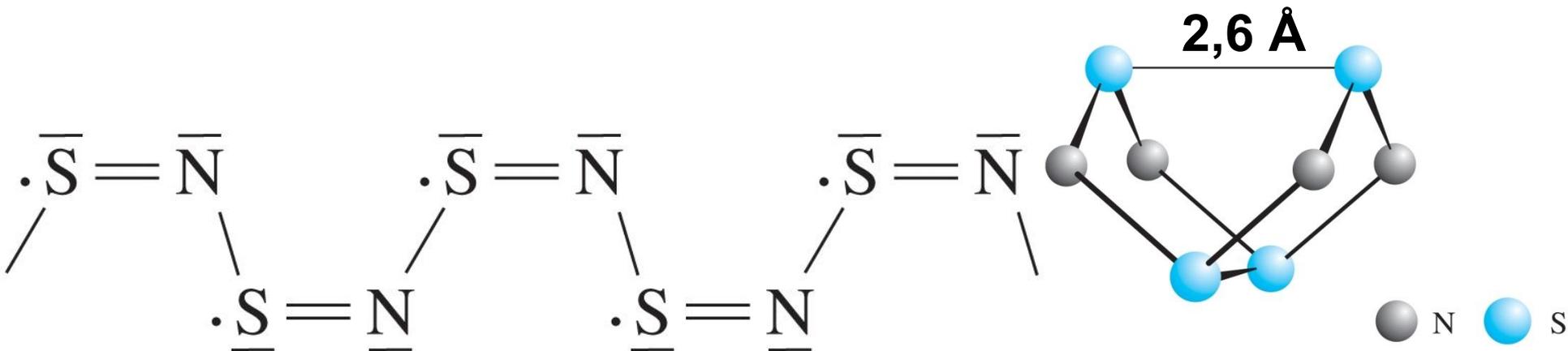
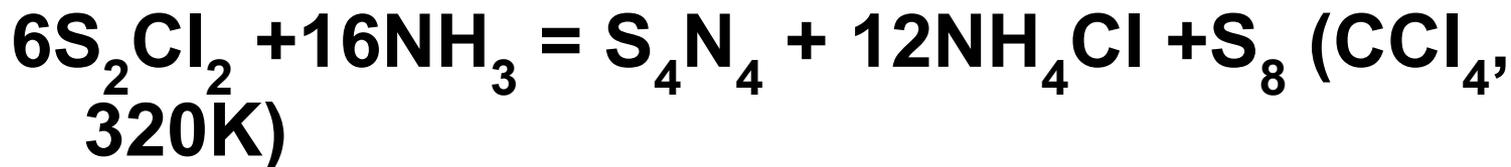


Хлорид сульфурила

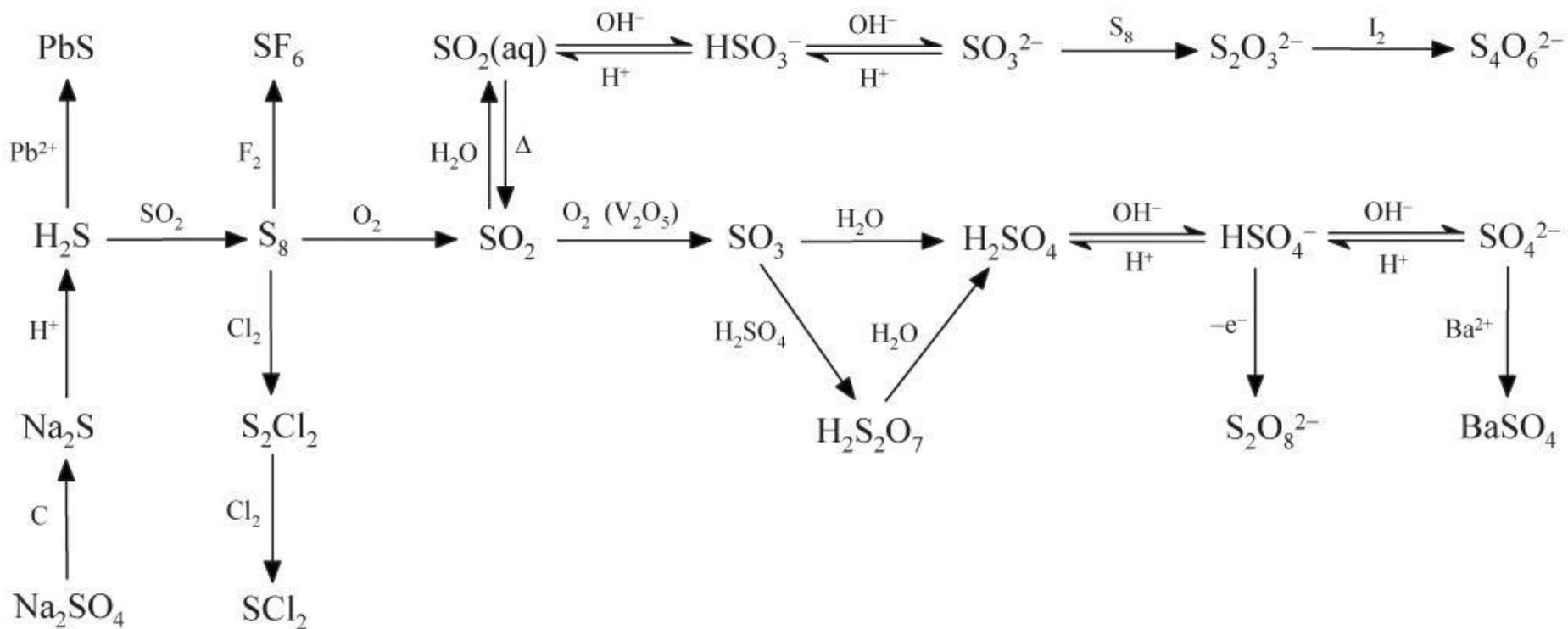


S-N соединения

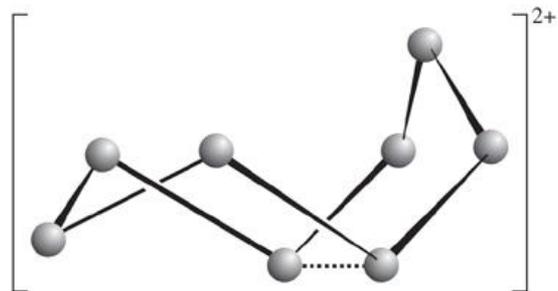
ВЗРЫВООПАСНЫЕ



Основные превращения в химии S



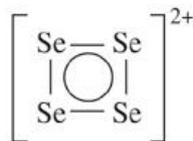
Поликатионы



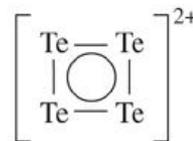
S_8^{2+} (blau)



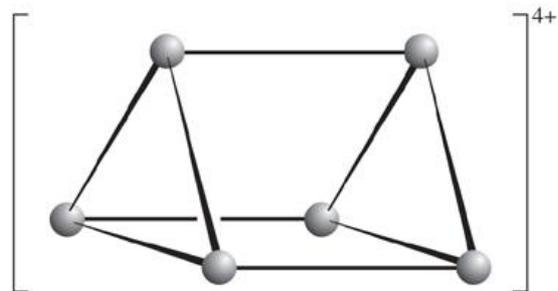
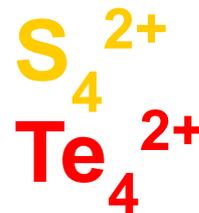
S_4^{2+} (gelb)



Se_4^{2+} (gelb)

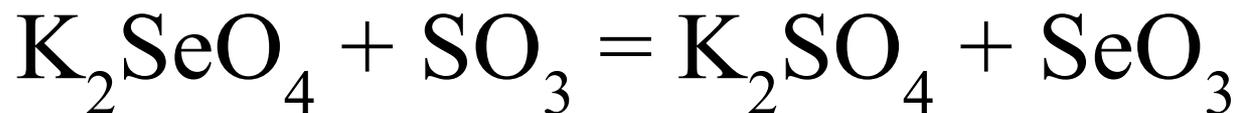


Te_4^{2+} (rot)

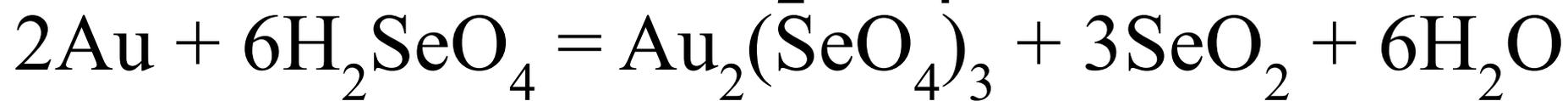


Te_6^{4+} (braun)

Селеновая кислота H_2SeO_4 по силе окислительного действия уступает серной:



H_2SeO_4 более сильный окислитель, чем H_2SO_4



Теллур в степени окисления +6 образует две кислоты — метателлуровую H_2TeO_4 и ортотеллуровую H_6TeO_6 , которые по окислительной способности уступают селеновой, но превосходят серную.