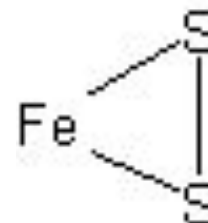
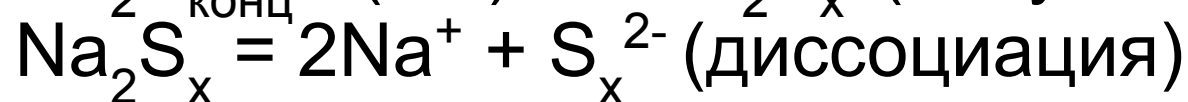
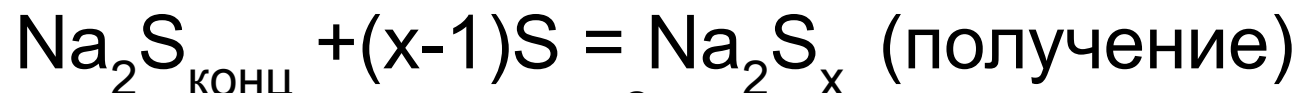
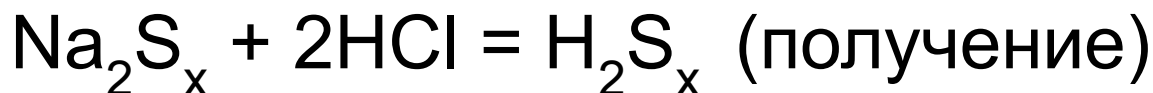


Соединения VI группы

Полисульфиды



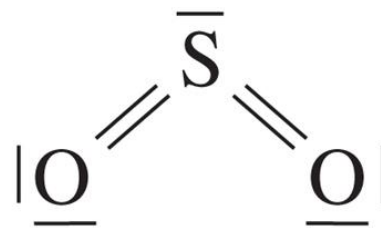
Сульфаны



H_2S_x - известны только для серы,
 $x=2-6$ выделены, $x=6-9$ в смесях.

Более сильные кислоты, чем H_2S

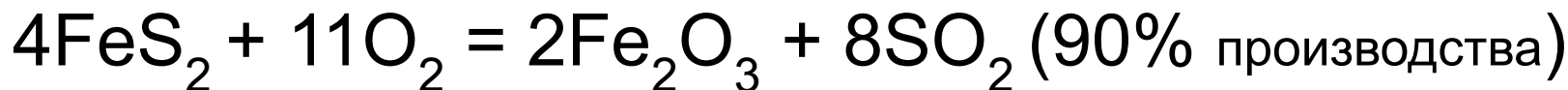
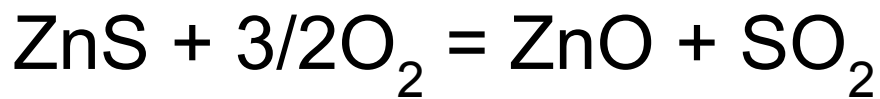




$T_{\text{кип}} = -10^{\circ}\text{C}$, хорошо растворим в воде (10%)

Получение.

В промышленности – обжиг сульфидов:

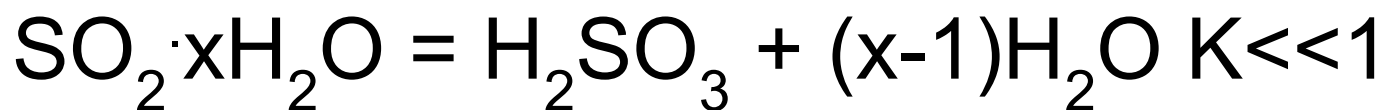
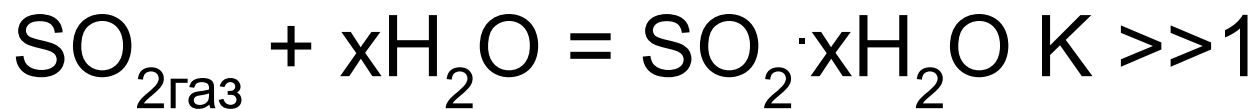


В лаборатории:



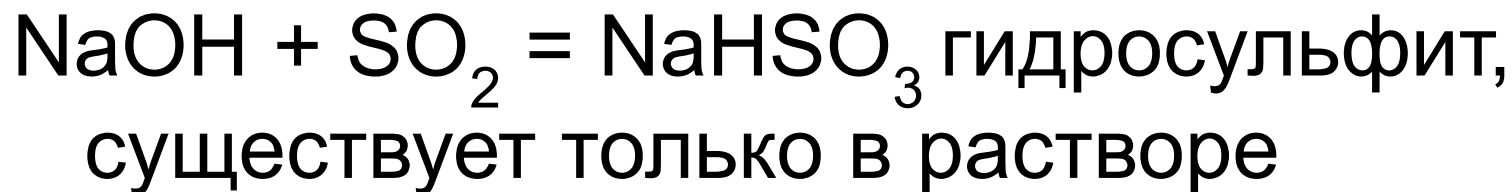
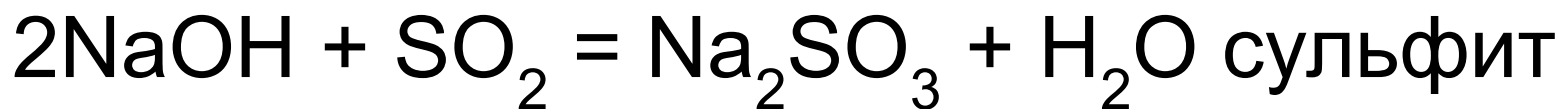
Кислородные соединения S⁴⁺

Равновесия в воде:



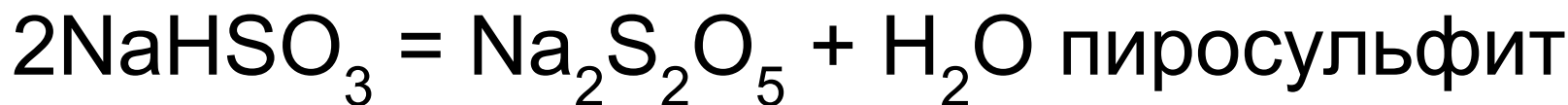
$$\text{p}K_{\text{a1}} = 2; \text{p}K_{\text{a2}} = 6$$

Взаимодействие со щелочью:



Кислородные соединения S^{4+}

При упаривании раствора получают

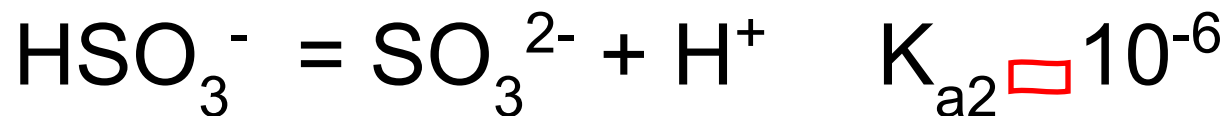


Кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$ не известна

Гидролиз сульфитов ($\text{pH} > 7$):

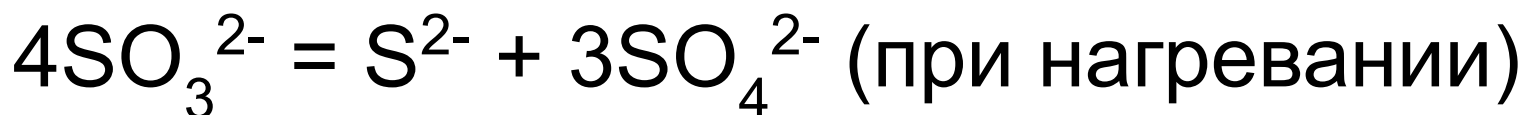


Гидролиз гидросульфитов ($\text{pH} < 7$):

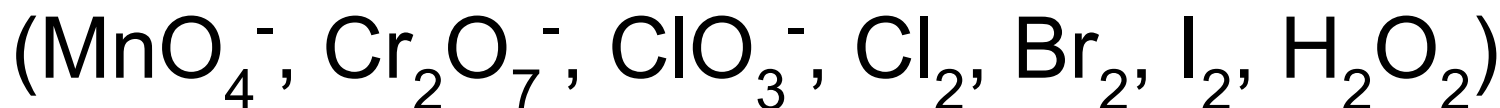
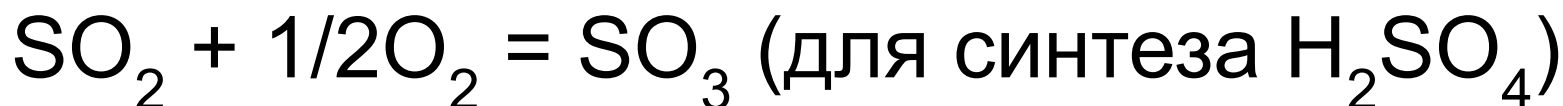


Кислородные соединения S^{4+}

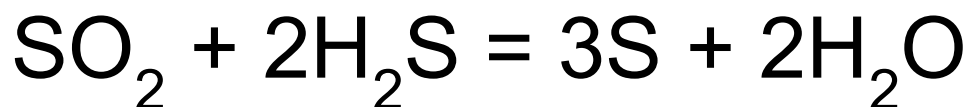
- Диспропорционирование



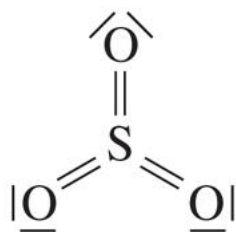
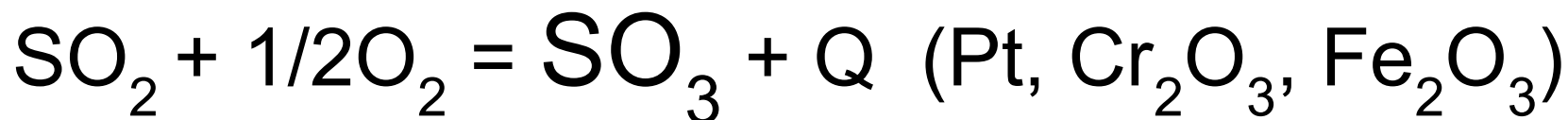
- Окисление ($S^{4+} \longrightarrow S^{6+}$)



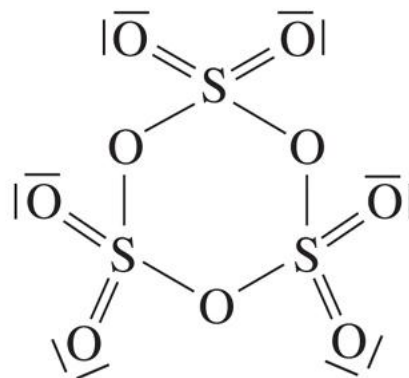
- Восстановление



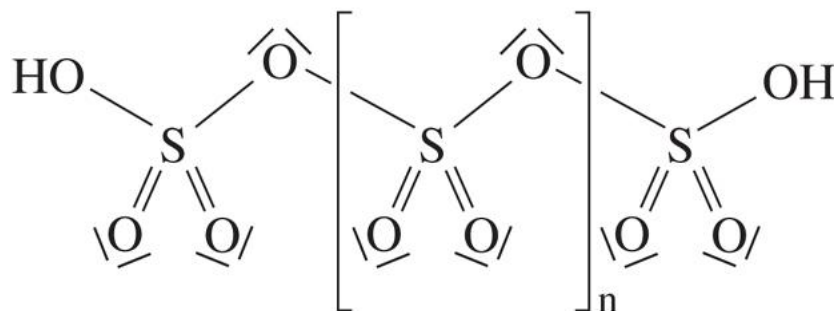
Кислородные соединения S⁶⁺



газ^a

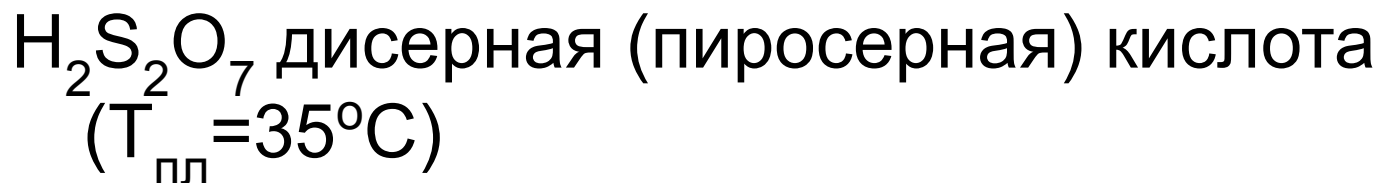
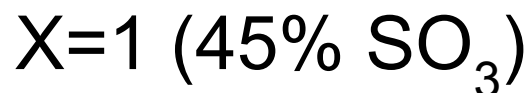


В ЖИДКОСТИ^b

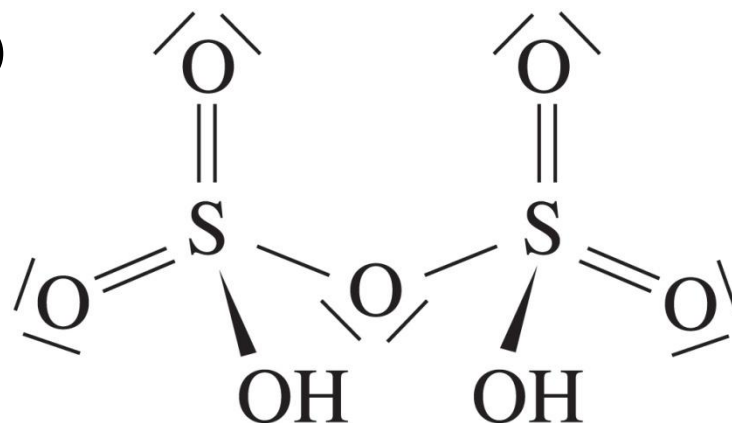


твёрдый

Кислородные соединения S^{6+}



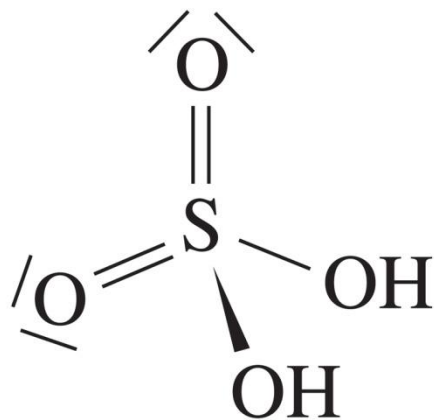
При нагревании:



Кислородные соединения S^{6+}

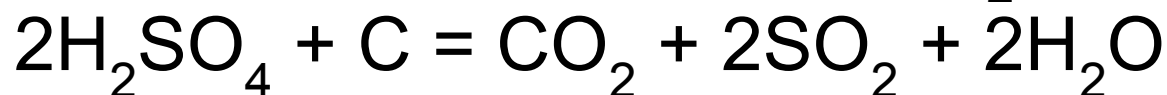
$H_2SO_4 - T_{пл} = 10^\circ C$; сильная кислота в воде;
дегидратирующие свойства, соли - сульфаты

Реакция с большим выделением тепла:

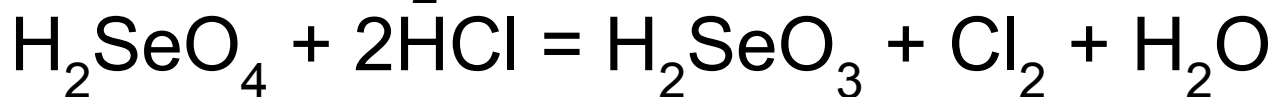




Конц. кислота – ОКИСЛИТЕЛЬ, обычно
восстанавливается до SO₂



Окисляет H₂S, HBr, HI, **но не HCl**

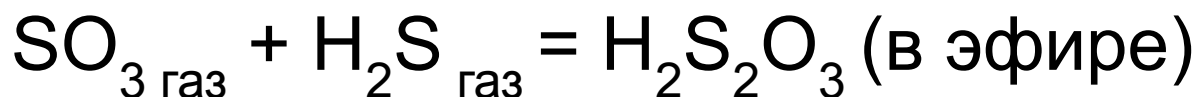


Отношение серной кислоты к металлам:

$E^0(\text{M}^{n+}/\text{M}^0)$	Разб.	Конц.
$E^0 < 0$	H ₂	S, H ₂ S
$E^0 > 0$	нет	SO ₂
Au, Pt	нет	нет

Тиосерная кислота

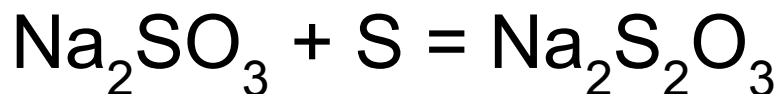
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – сильная, т.к. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - тиосульфат, не гидролизуется



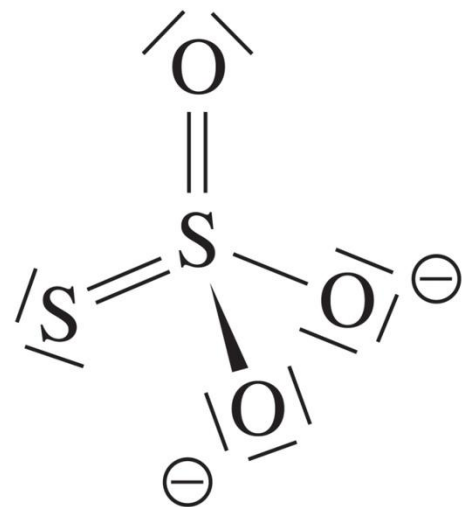
В водном растворе кислота не существует:



ПОЛУЧЕНИЕ:

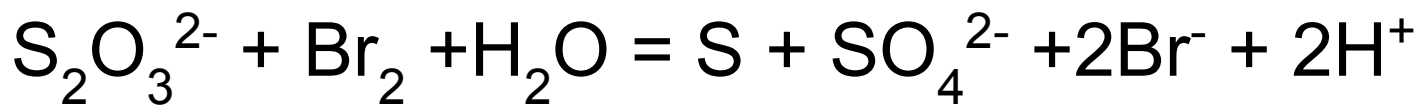
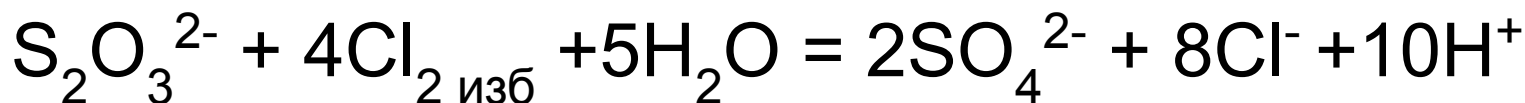


Длительное кипячение в воде

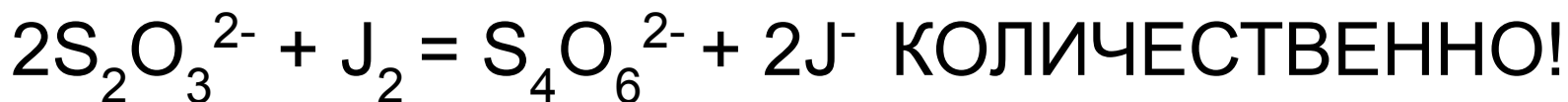


Тиосульфаты

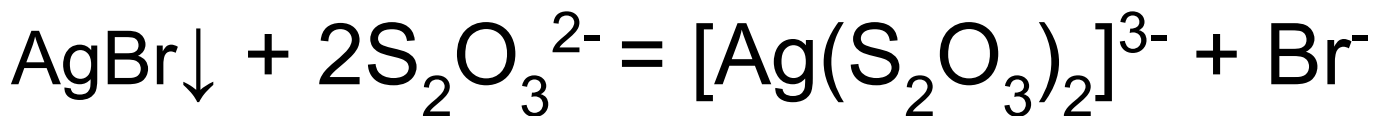
Мягкий восстановитель



ИОДОМЕТРИЯ:



Комплексообразователь:



Донорный атом S

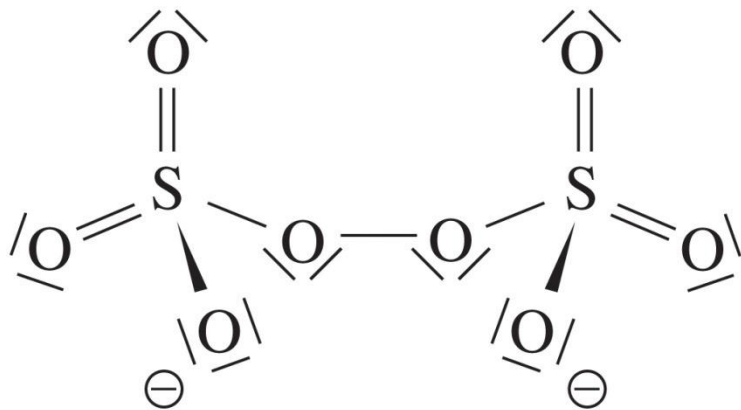
используется в фотографии

Пероксокислоты

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

H_2SO_5 – пероксосерная кислота (к-та Карро)

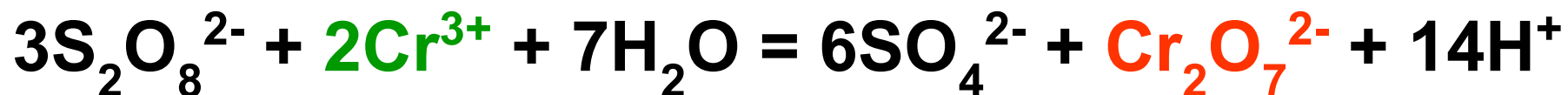
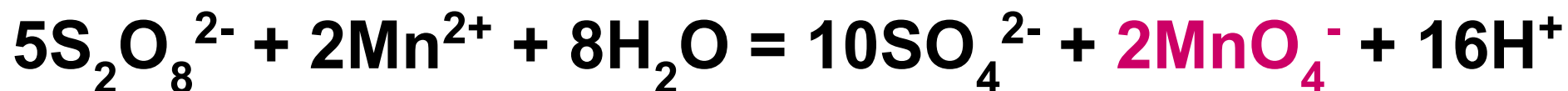
Соли: $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ «персульфат калия», соли
кислоты Карро неустойчивы.



Пероксокислоты

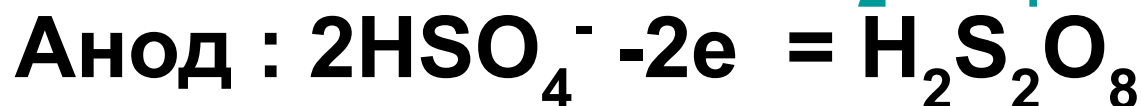
$$E_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/2\text{SO}_4^{2-}) = +2,01\text{В}$$

(сильный окислитель)



(реакции идут медленно, ускоряются Ag^+)

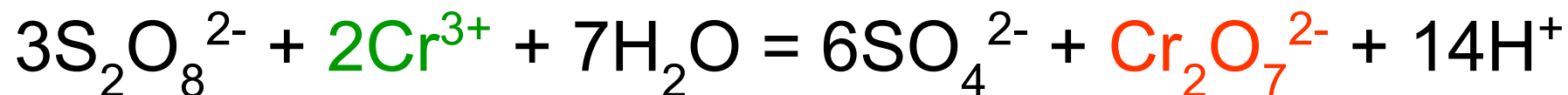
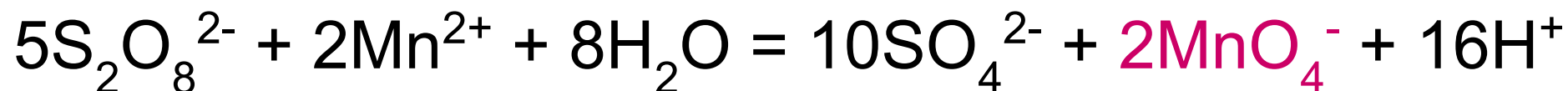
Электролиз 50% H_2SO_4 :



Пероксокислоты

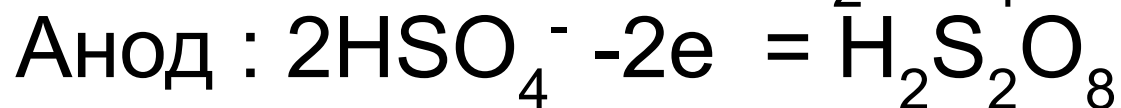
$$E_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/2\text{SO}_4^{2-}) = +2,01\text{В}$$

(сильный окислитель)



(реакции идут медленно, ускоряются Ag^+)

Электролиз 50% H_2SO_4 :



Политионовые кислоты

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

$\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6 = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + (x-2)\text{S}$ (разложение)

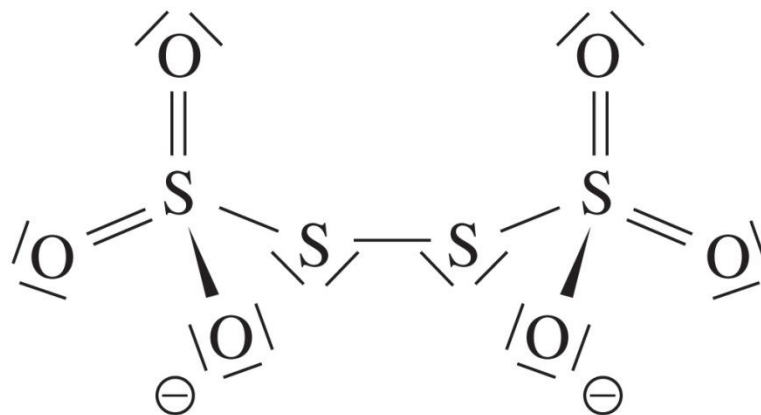
$\text{Na}_2\text{S}_x\text{O}_6$ – политионаты ($x = 3, 4, 5, 6$)

Получение:

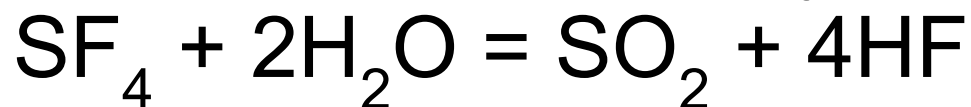
$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$

Жидкость Вакенродера

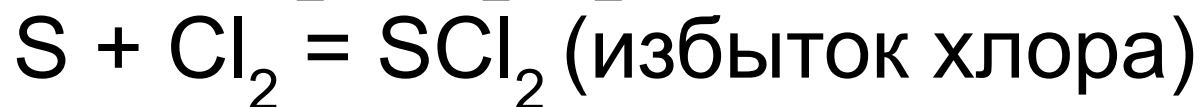
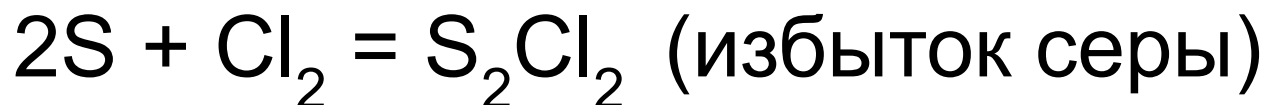
Тетратионат - ион



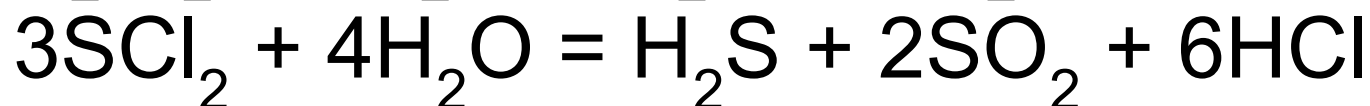
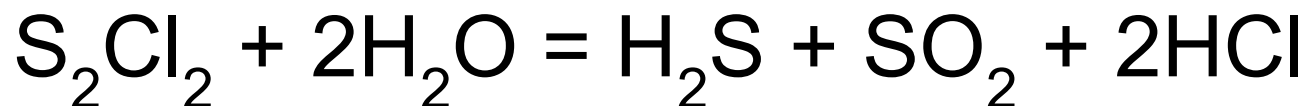
Галогениды S



SF_6 очень инертен

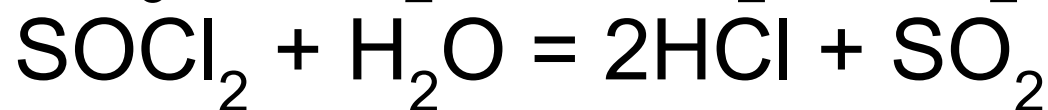
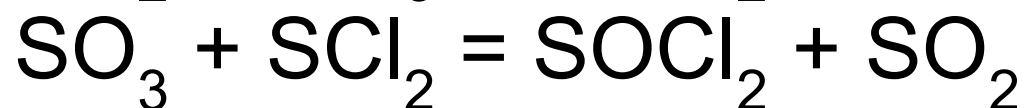


Гидролиз протекает очень сложно

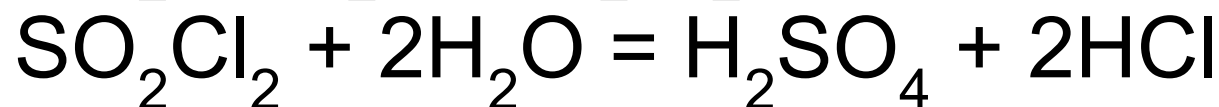


Оксогалогениды

Хлорид тионила



Хлорид сульфурила



Побочная подгруппа VI группы периодической системы

Содержание в земной коре и минералы

- **Cr** – 20 место

FeCr_2O_4 – хромит, хромистый железняк

- **Mo** – 37 место

MoS_2 – молибденит →

PbMoO_4 - вольфенит

- **W** – 39 место

CaWO_4 - шеелит

$(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ - вольфрамит



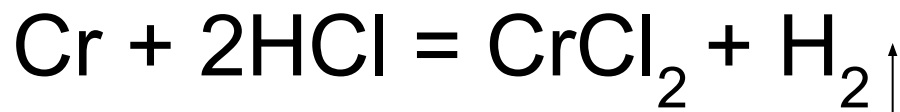
Zu "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, © 2004 Elsevier GmbH München. molybdaenit.jpg

Открытие элементов

- **Cr** – в 1797 г. Француз Вокленд, греческое «хрома» – цвет; разнообразие окрасок в соединениях.
- **Mo** – в 1817 г. Берцелиус, греческое «моллюбдос» – свинец.
- **W** – в 1781 г. Швед Шееле из минерала «тунгстен». Вольфрам от немецкого Wolf Rahm.

Cr Mo W

Уменьшение активности металла:



Mo и W не реагируют с «H⁺»

Cr Mo W

Увеличение устойчивости степени окисления 6+:



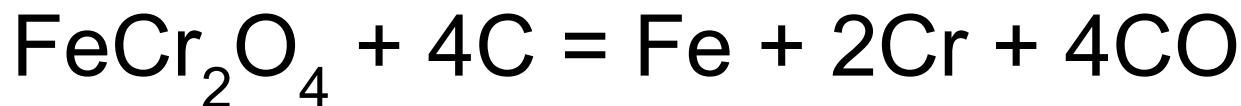
Разлагается
при 200°C



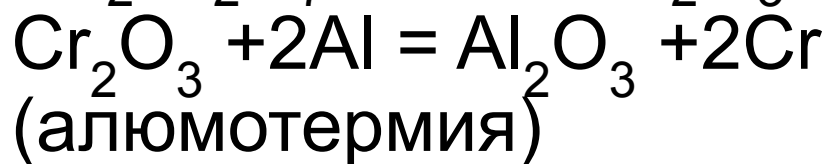
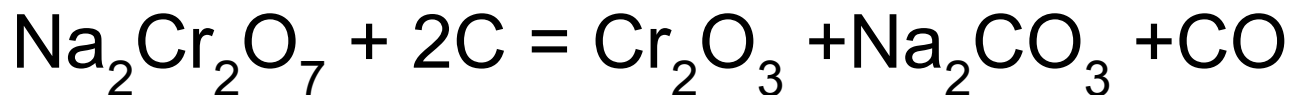
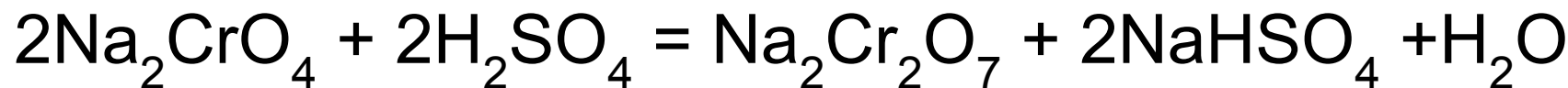
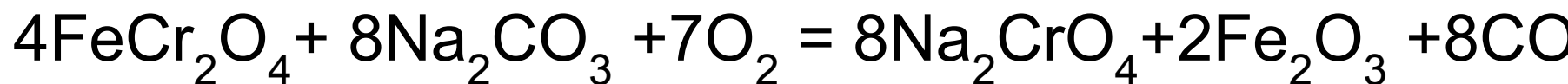
Устойчивы
до 1000°C

Получение Cr

Выплавка феррохрома:



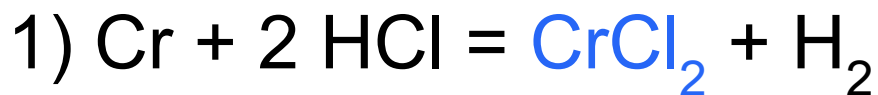
Получение чистого хрома:



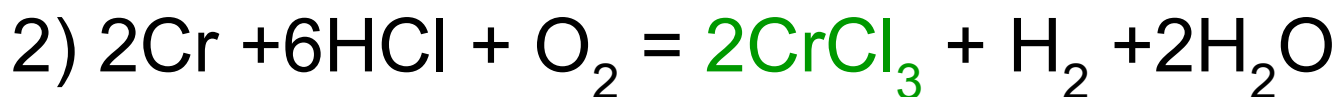
Свойства простых веществ

	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$D, \text{г/см}^3$
Cr	1875	2430	7,2
Mo	2620	4830	10,2
W	3395	5900	19,3

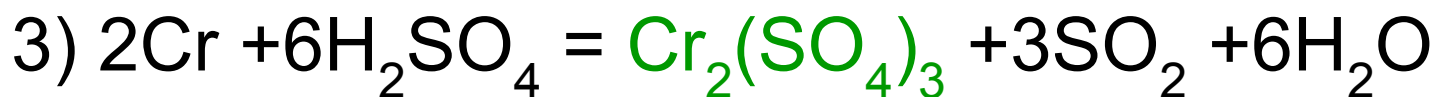
Свойства простых веществ: Cr



Реакция в атм. Ar, голубой $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$



Реакция на воздухе, зеленый $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$



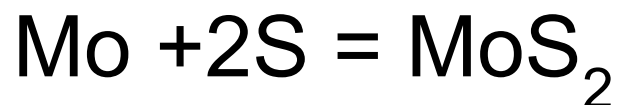
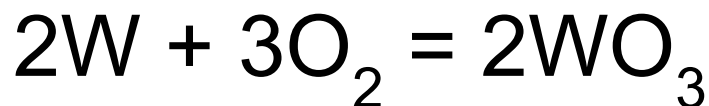
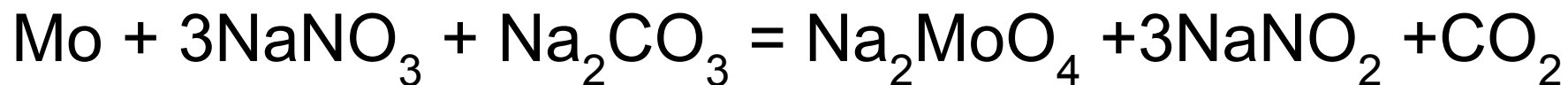
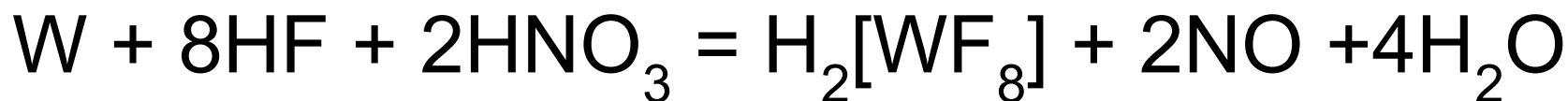
Конц. H_2SO_4 окислитель

4) Конц. HNO_3 пассивирует поверхность

5) Щелочи пассивируют поверхность

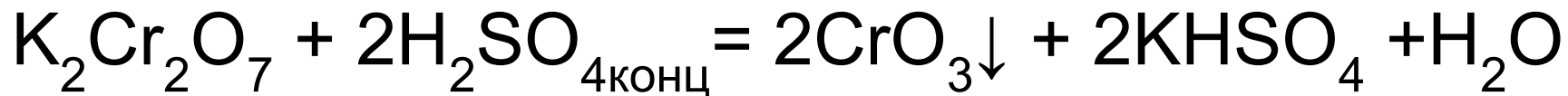
Свойства простых веществ: Mo, W

Растворение металлов:



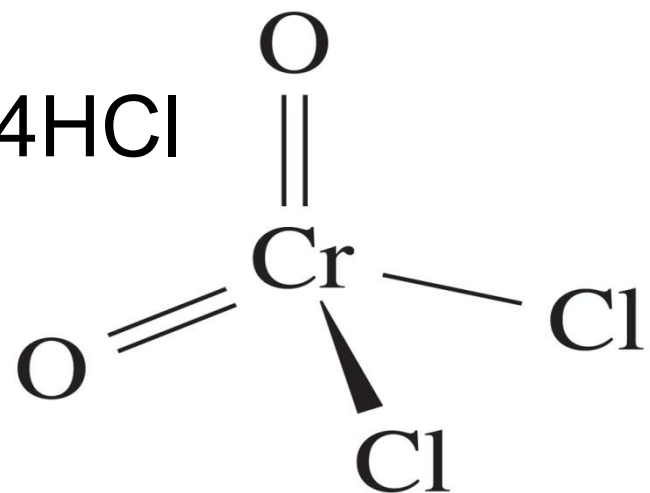
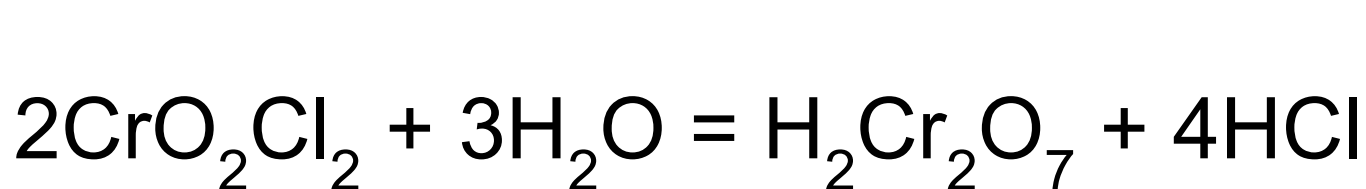
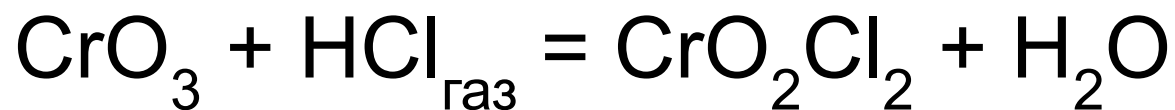
Кислородные соединения Cr^{6+}

CrO_3 – темно-красный, разлагается выше 200°C , растворим в воде

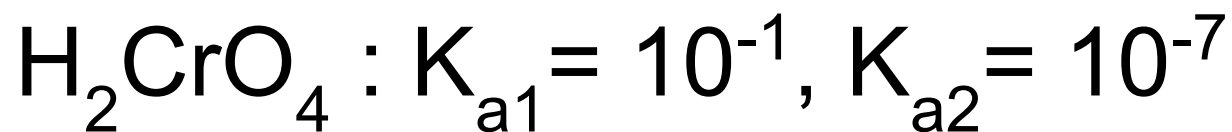


Кислородные соединения Cr^{6+}

Хлористый хромил



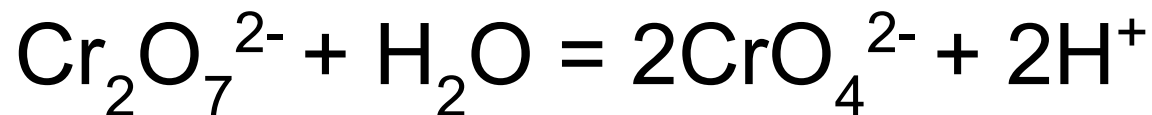
Кислородные соединения Cr^{6+}



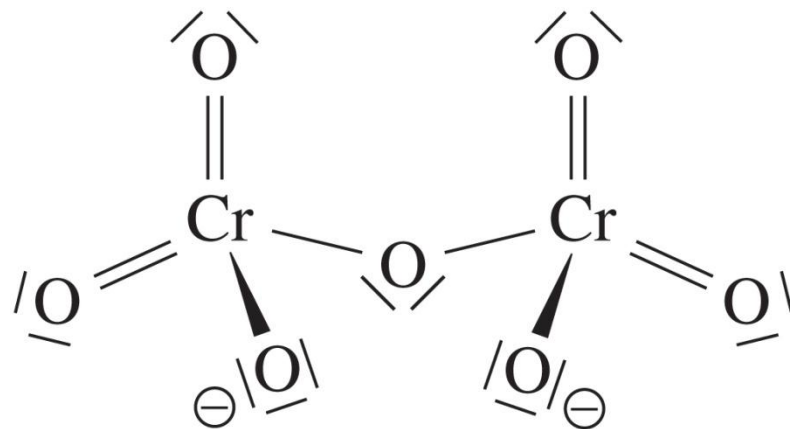
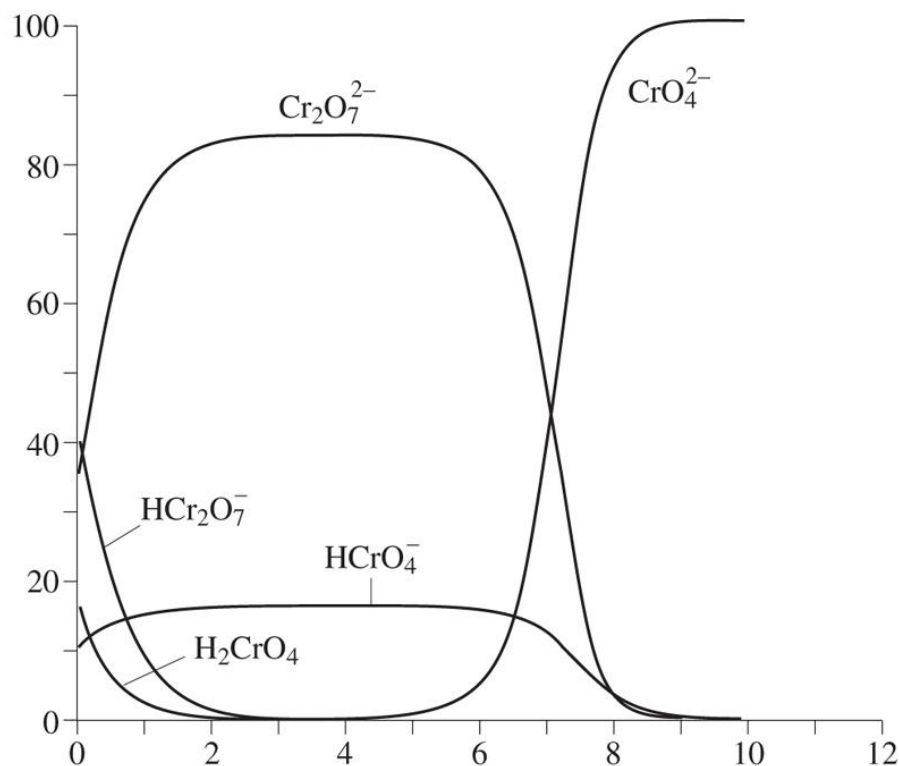
Гидролиз солей:

CrO_4^{2-} - устойчив в щелочной среде
(желтый)

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ устойчив в кислой среде
(оранжевый)



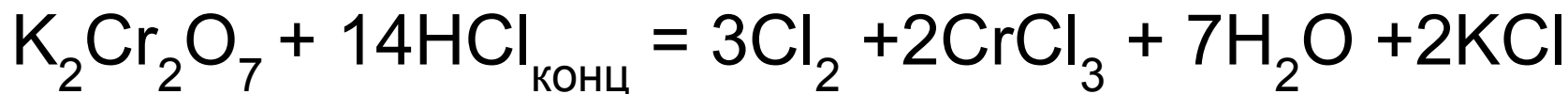
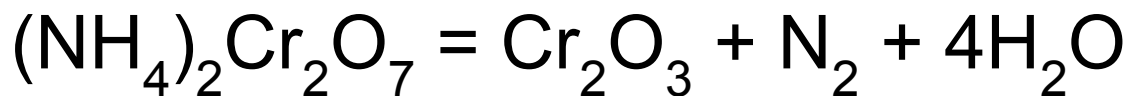
Кислородные соединения Cr^{6+}



Известны трихроматы $\text{Cr}_3\text{O}_8^{2-}$

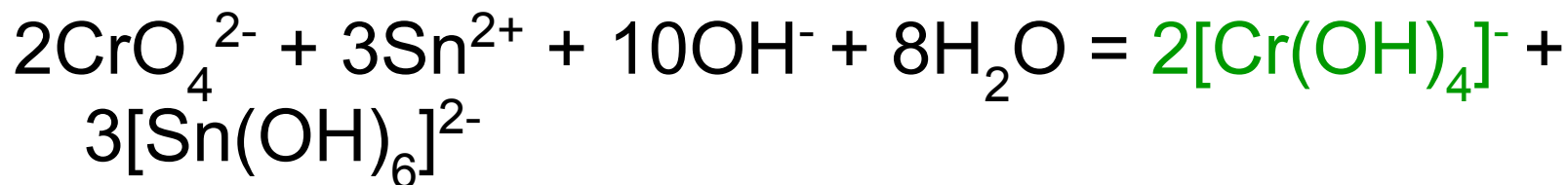
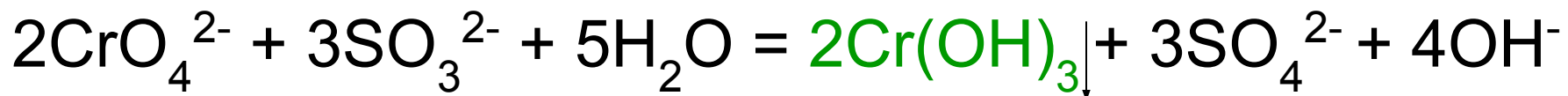
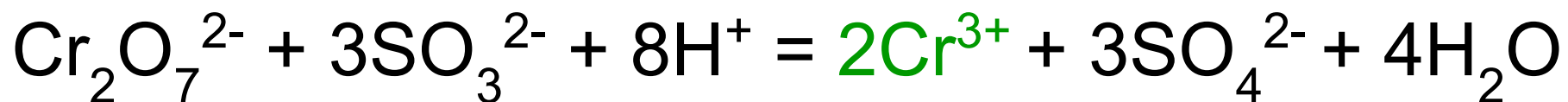
Кислородные соединения Cr^{6+}

Соединения хрома(VI) гораздо более сильные окислители, чем соединения Mo и W



Кислородные соединения Cr^{6+}

В зависимости от pH раствора

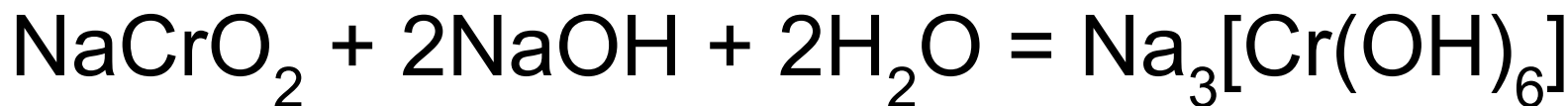
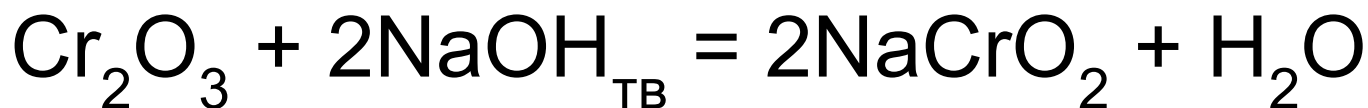


Кислородные соединения Cr^{+3}

Cr_2O_3 – очень стабилен, зеленый пигмент в красках

Не реагирует с водой, кислотами и р-рами щелочей

Щелочной плавкой получают хромиты:

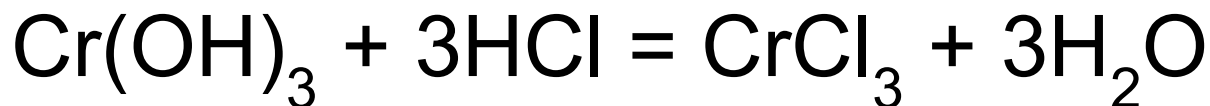


Гидроксид Cr^{3+}

$\text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow$ - осторожное
добавление щелочей или аммиака

Стареет,

свежеосажденный амфотерен:



Соли Cr^{3+}

Хромовые квасцы $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Многочисленные комплексы:

$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – гидратная изомерия

Соединение	Цвет
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	фиолетовый
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Светло-зеленый
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Темно-зеленый

Применение

- **Cr** – коррозионностойкие стали, покрытия, инструменты
- **Mo** – жаропрочные стали, нагреватели
- **W** – нити накаливания, радиодетали



Zu "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, © 2004 Elsevier GmbH München. chrom.jpg



Zu "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, © 2004 Elsevier GmbH München. wolfram2.jpg

Основные превращения в химии S

