



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

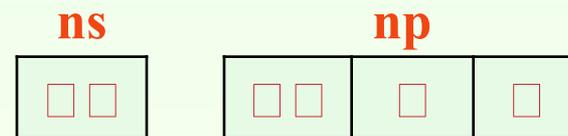
характеристика

VIA-подгруппу образуют p-элементы:

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

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

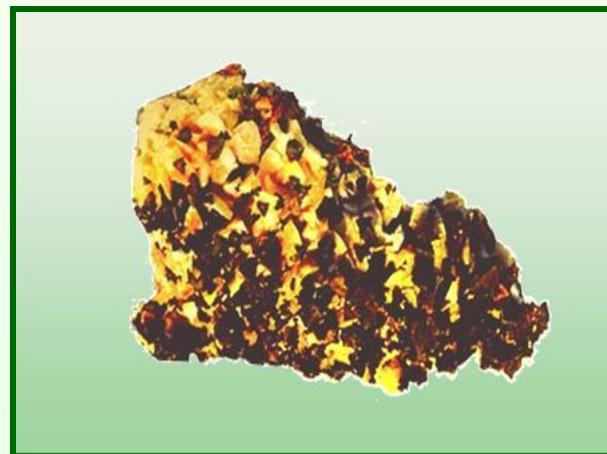
Общая

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 FeS_2 – самый распространенный сульфидный минерал



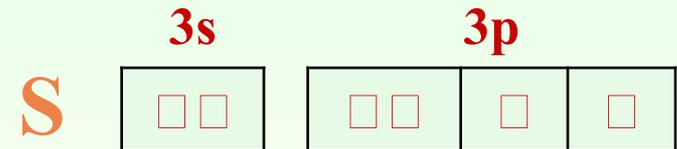
Халькопирит CuFeS_2 .
В медных рудах содержатся Cu_2Se и Cu_2Te



16S
 сера
 $2s^2 2p^4$
 32,066

Сера

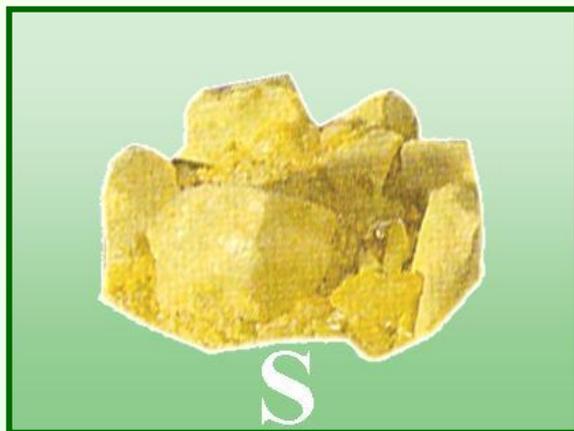
Характерные степени окисления



- 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 FeS_2 – самый распространенный сульфидный минерал

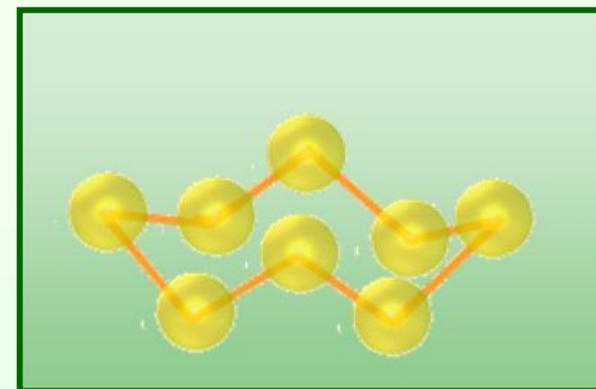
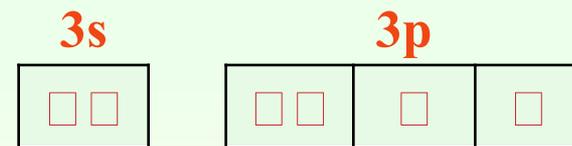


Один из сульфатных минералов – гипс
 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Простое вещество

- В простом веществе атомы серы связаны σ -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 (α -S), образованных молекулами S_8 .



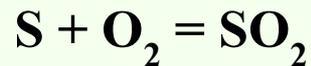
Молекулы S_8 .



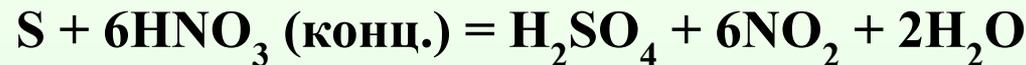
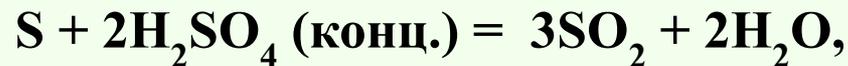
Простое вещество

- Сера может быть окислена (обычно до SO_2), и может быть восстановлена до $\text{S}(-2)$.

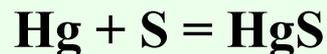
- При нагревании на воздухе сера горит голубым пламенем, окисляясь до SO_2 .



- 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.





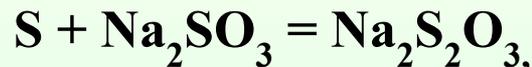
Простое вещество

- 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-} .

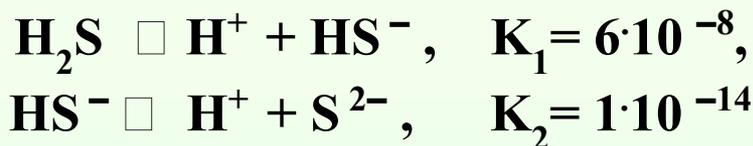


Соединения серы

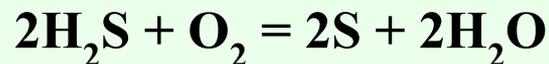
Сероводород, сульфиды, полисульфиды

- **Сероводород H_2S** – это бесцветный газ с запахом тухлых яиц, ядовит.
- Мало растворяется в воде. Концентрация H_2S в насыщенном растворе составляет $\sim 0,1$ моль/л.

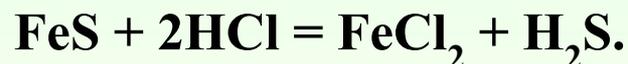
- **Сероводородная кислота является одной из самых слабых кислот:**



- При длительном стоянии растворов H_2S 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.

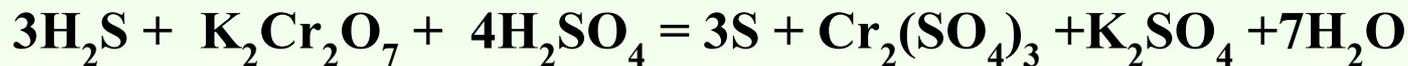




Соединения серы

Сероводород, сульфиды, полисульфиды

- Сульфиды и H_2S 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 H_2S_x , где $x = 1 \div 23$. H_2S – является моносульфаном. Все сульфаны, кроме H_2S , – это жидкости желтого цвета с удушливым запахом.
- Полисульфиды щелочных металлов образуются при взаимодействии серы с сульфидами при сплавлении или в концентрированном растворе Na_2S . Число атомов S в полисульфидах изменяется от 2 до 8, но чаще всего равно двум. **Природным полисульфидом является пирит FeS_2 .**



Соединения серы

Диоксид серы. Сульфиты

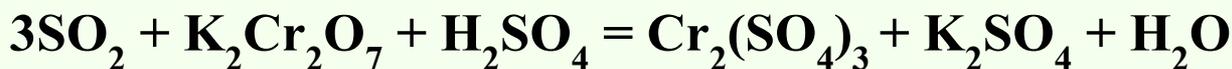
- **Диоксид серы SO_2** – это бесцветный тяжелый газ с резким удушливым запахом; ядовит. Жидкий SO_2 используется как неводный растворитель.
- Газ SO_2 хорошо растворяется в воде до $\sim 1,5$ моль/л. При его растворении в воде образуются гидраты $SO_2 \cdot nH_2O$, которые называют **сернистой кислотой** 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

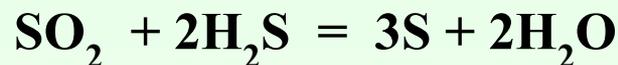
Диоксид серы. Сульфиты

- SO_2 и сульфиты проявляют восстановительные свойства и окисляются в водных растворах до сульфатов.



Эта реакция является пробой на наличие SO_2 .

- 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/см³, 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.

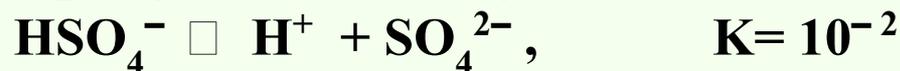


Соединения серы

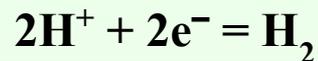
Серная кислота

- **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 H_2S , а более слабые – к образованию SO_2 .
- Концентрированная серная кислота H_2SO_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.

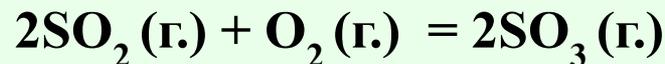
Мировой объем производства H_2SO_4 составляет 136 млн.т/год.

- Промышленное производство серной кислоты состоит из следующих стадий:

1. Производство SO_2 . Его получают либо окислением самородной серы, либо окислением пирита FeS_2 . SO_2 получается в металлургии как побочный продукт при обжиге сульфидных руд.

2. Каталитическое окисление SO_2 до SO_3 .

Катализатор – V_2O_5 или платинированный асбест.



3. 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 CaSO_4 .
- Реакцию $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4 (\text{т.})$ 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.

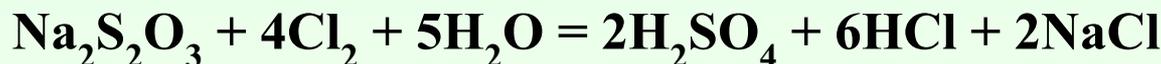
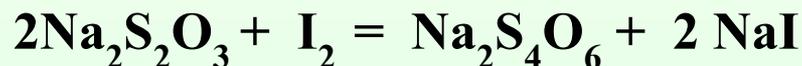


Соединения серы

- **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** HSO_3F – очень сильная кислота. Формально ее можно рассматривать как результат замещения в серной кислоте группы $(-\text{OH})$ на F .
- **Хлорсульфоновая кислота** HSO_3Cl . Формально ее можно рассматривать как результат замещения в серной кислоте группы $-\text{OH}$ на Cl .
- **Хлористый сульфурил** SO_2Cl_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:** SF_6 , SF_4 , SF_2 , S_2F_{10} , с хлором: SCl_4 , SCl_2 , S_xCl_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

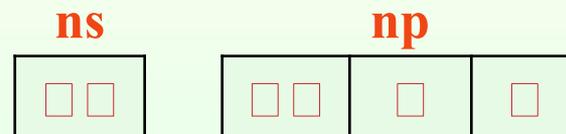
теллур

$5s^2 5p^4$

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:

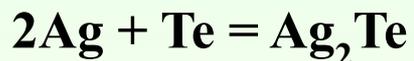
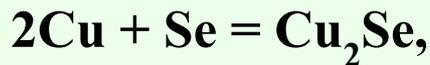


- Для Se и Te характерны степени окисления **-2, 4, 6;**
наиболее устойчивой является степень окисления **+4.**



Простые вещества

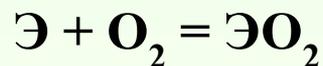
- Селен имеет несколько полиморфных форм. Более устойчивым является серый селен – кристаллическое вещество. Менее устойчивыми формами селена являются: красный селен и черный стекловидный селен.
- Теллур имеет две полиморфные формы : аморфную темно-коричневую и серебристо-серую.
- **Простые вещества проявляют 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 ЭO_2 только при нагревании. На воздухе оба неметалла устойчивы.**



- **При окислении Se и Te концентрированными азотной и серной кислотой получают селенистую и теллуристую кислоты.**



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

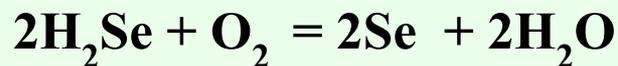




Соединения селена и теллура

Селениды и теллуриды

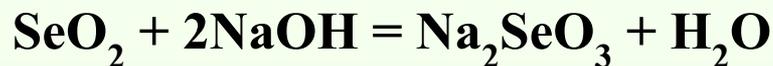
- Щелочные металлы, медь и серебро образуют селениды и теллуриды, которые можно рассматривать как соли селено- и теллуридов водородных кислот.
- Известны природные селениды и теллуриды: Cu_2Se , PbSe , Cu_2Te , Ag_2Te , PbTe .
- Соединения селена и теллура с водородом: H_2Se и H_2Te – бесцветные токсичные газы с очень неприятным запахом, растворяясь в воде, образуют слабые кислоты.
- В ряду H_2S , H_2Se , H_2Te увеличивается сила кислот.
- В ряду H_2S , H_2Se , H_2Te усиливаются восстановительные свойства.
- В водных растворах H_2Se и H_2Te быстро окисляются кислородом воздуха.





Соединения Se и Te в степени окисления (+4)

- **Диоксиды селена и теллура** – кристаллические вещества.
- Оксид SeO_2 – хорошо растворяется в воде, образуя селенистую кислоту H_2SeO_3 . Оксид TeO_2 плохо растворяется в воде. Оба оксида хорошо растворяются в щелочи, например:



- **Селенистая кислота H_2SeO_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)

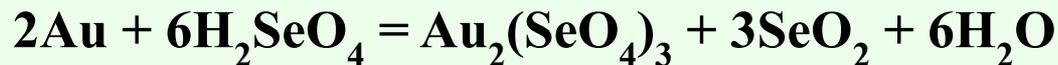
- **Триоксид SeO_3** – твердое белое вещество, образованное молекулами тримера $(\text{SeO}_3)_3$. Триоксид селена хорошо растворяется в воде, обладает сильными окислительными свойствами. SeO_3 получают, вытесняя его из селеновой кислоты триоксидом серы.
- **Триоксид TeO_3** – твердое желтое вещество, не растворяется в воде, разбавленных кислотах и основаниях. TeO_3 получают разложением ортотеллуровой кислоты при нагревании.



Соединения Se и Te в степени окисления (+6)

- **Селеновая кислота H_2SeO_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 H_6TeO_6 . Все шесть водородных атомов могут быть замещены на атомы металлов, как, например, в солях: Ag_6TeO_6 , Hg_3TeO_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.**