

# Лекция 13

## Химия p-элементов

VI и VII группы главные подгруппы

## VIA-группа.

Свойства	O	S	Se	Te	Po
1. Порядковый номер	8	16	34	52	84
2. Валентные электроны	$2s^2 2p^4$	$3s^2 3p^4$	$4s^2 4p^4$	$5s^2 5p^4$	$6s^2 6p^4$
3. Энергия ионизации, эВ	13,61	10,36	9,75	9,01	8,43
4. Относительная электроотрицательность	3,50	2,5	2,4	2,1	1,76
5. Степень окисления в соединениях	-1; -2; +2	-2; +2; +4; +6	-2; +4; +6	-2; +4; +6	-2; +2
6. Радиус атома, нм	0,066	0,104	0,117	0,137	0,164

В ряду O — S — Se — Te — Po уменьшаются энергии ионизации, увеличиваются размеры атомов. Неметаллические признаки ослабевают, металлические — возрастают.

## VIA-группа. Кислород. Озон.

Самый распространенный элемент на Земле.

При обычных условиях — газ,  $t^{\circ}_{\text{плав}} = -219^{\circ}\text{C}$ .

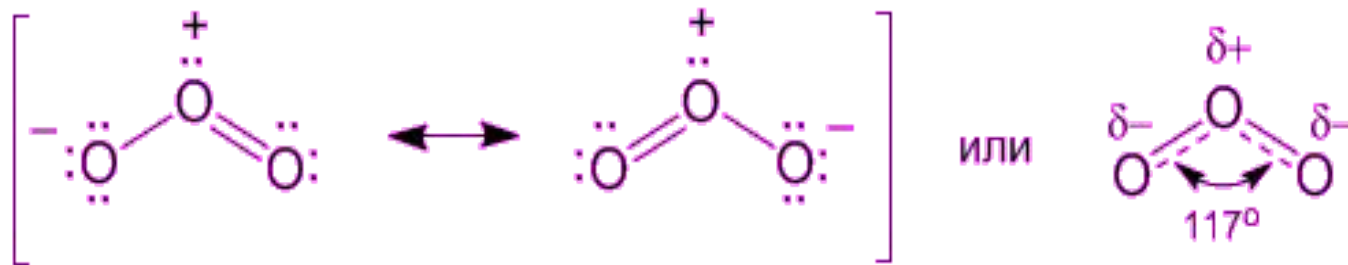
Промышленное получение  $\text{O}_2$ : ректификация жидкого воздуха, электролиз воды.

В тихом электрическом разряде с небольшим выходом из  $\text{O}_2$

получается  $\text{O}_3$ :  $3\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{O}_3$

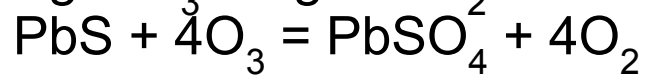
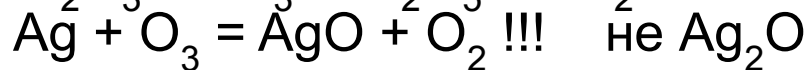
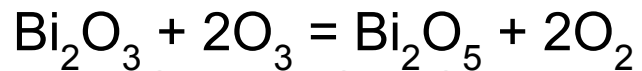
Озон  $\text{O}_3$  -  $t^{\circ}_{\text{плав}} = -193^{\circ}\text{C}$ ,  $t^{\circ}_{\text{кип}} = -110^{\circ}\text{C}$ , при комн температуре — синий газ.

Строение молекулы описывается наложением двух валентных схем:



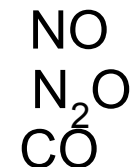
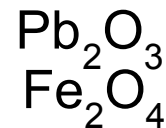
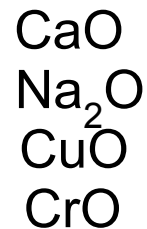
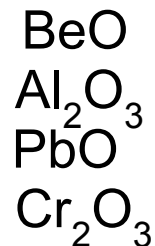
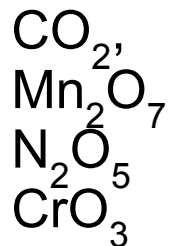
## VIA-группа. Кислород. Озон.

Озон — мощный окислитель:

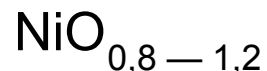


### Классификация оксидов

Кислотные    амфотерные    основные    солеобразные    несолеобразующие

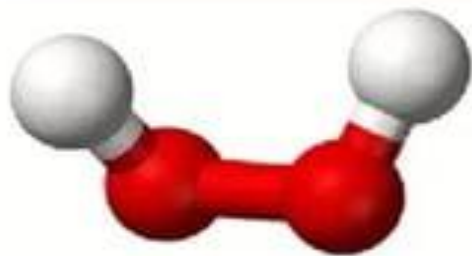


Оксиды d-элементов в большинстве случаев нестехиометричны:

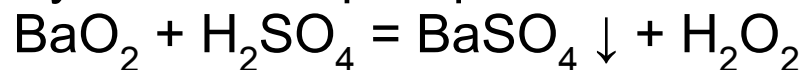


## VIA-группа. Пероксид водорода.

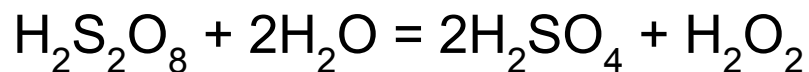
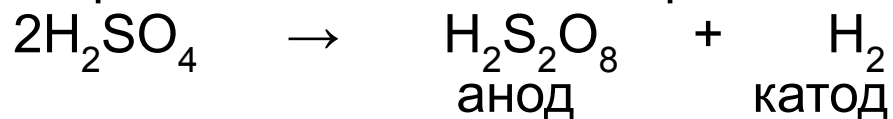
Пероксид водорода



Лучший лабораторный способ получения:



В промышленности: электролиз 50%  $\text{H}_2\text{SO}_4$



1-5% р-р считается разбавленным (восстановитель)

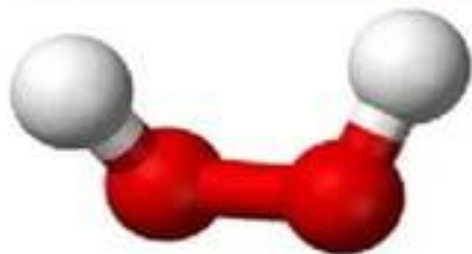
Свыше 10% - концентрированный (окислитель)

$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $E^\circ = 1,77 \text{ В}$  - характеристика  $\text{H}_2\text{O}_2$  как окислителя  
 $\text{H}_2\text{O}_2 - 2\text{e}^- = \text{O}_2 + 2\text{H}^+$ ,  $E^\circ = 0,68 \text{ В}$  - характеристика  $\text{H}_2\text{O}_2$  как  
 восстановителя

Следовательно, окислительные свойства  $\text{H}_2\text{O}_2$  выражены сильнее, чем восстановительные.

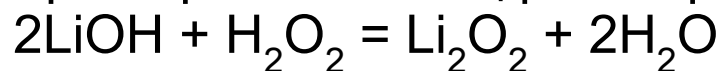
## VIА-группа. Пероксид водорода.

Пероксид водорода



В водном растворе  $\text{H}_2\text{O}_2$  — слабая кислота ( $K_1 \sim 10^{-12}$ )  
Пероксиды образуются:

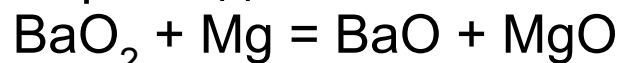
- 1) при сгорании ЦМ (кроме лития)
- 2) при обработке конц растворов  $\text{H}_2\text{O}_2$  конц щелочью:



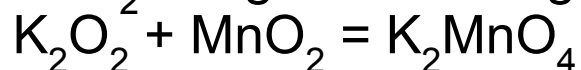
если пероксиды малорастворимы

Сильнощелочная среда сдерживает гидролиз пероксидов, которые гидролизуются сильно.

Пероксиды — отличные окислители. Удобны в составе щелочных плавов:



сплавление



сплавление

**VIА-группа.  
Сера. Содержание в природе.**

**Самородная сера**



**Сульфиды: пирит  $\text{FeS}_2$**



**цинковая обманка  $\text{ZnS}$   
(сфалерит)**



**Сульфаты:**

**Глауберова соль  
Мирабиллит  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$**



**Барит  
 $\text{BaSO}_4$**



**Гипс  
 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**



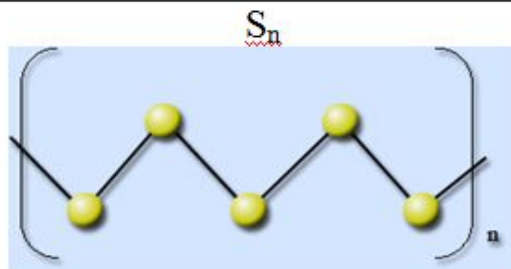
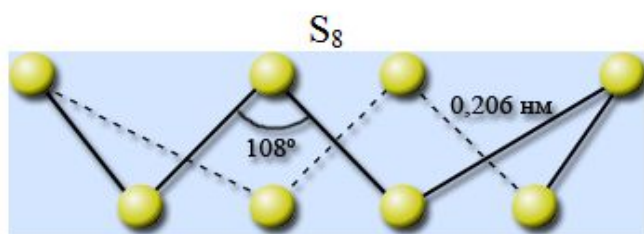


# VIA-группа. Аллотропные модификации серы

Ромбическая сера  
( $\alpha$ -модификация)

Моноклинная сера  
( $\beta$ -модификация)

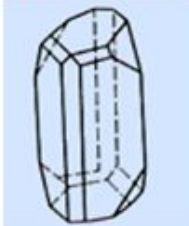
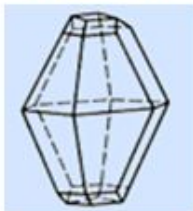
Пластическая сера



Молекулы  $S_8$   
находятся в узлах  
ромбической  
кристаллической  
решетки

Молекулы  $S_8$   
находятся в узлах  
моноклинной  
кристаллической  
решетки

Аморфное вещество



Природная — почти  
вся  $\alpha$ .  
 $\beta$ -сера устойчива  
при  $t^\circ > 96^\circ\text{C}$ .

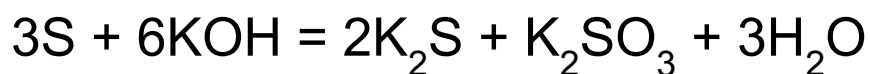
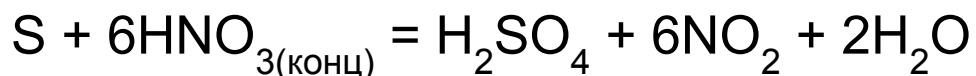
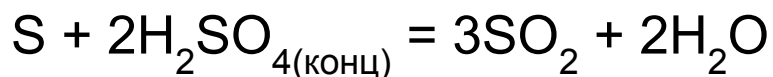
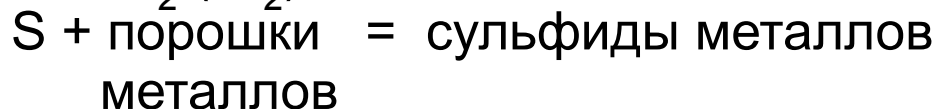
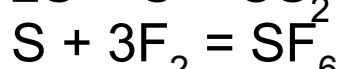
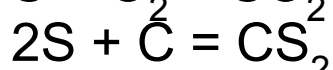
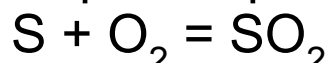


## VIА-группа. Сера. Химические свойства.

Валентность: II, IV, VI.

Степени окисления: -2, (+2), +4, +6.

Нерастворима в воде, но растворяется в  $CS_2$ .

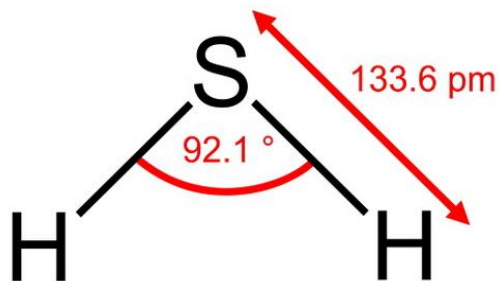


Все эти реакции идут при нагревании

КИПЯТИТЬ  
НЕСКОЛЬКО  
ЧАСОВ

в горячем растворе

## VIA-группа. Сероводород. Сульфиды.



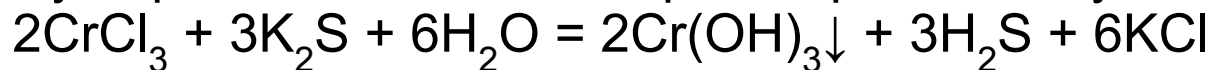
$\text{H}_2\text{S}$  — газ с запахом тухлых яиц.

Получают:  $\text{FeS} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_2\text{S}\uparrow + \text{FeSO}_4$

Ядовит.

Водный раствор — слабая двухосновная кислота ( $K_1 \sim 10^{-7}$ ,  $K_2 \sim 10^{-13}$  — близка к воде). Сульфиды все сильно гидролизованы. Гидролиз не только по первой, но и в большой степени — по второй ступени.

Сульфиды  $\text{Me}^{3+}$  в водных растворах не могут быть получены:



Почему не существует  $\text{PbS}_2$ ?

## VIA-группа. Сероводород. Сульфиды.

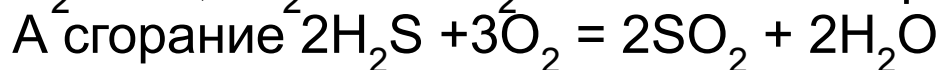
$\text{H}_2\text{S}$  и сульфиды — исключительные восстановители.

Окисляются, как правило, до  $\text{S}^0$ .



И только  $\text{HNO}_3$  (конц) в обычных условиях способна окислить  $\text{S}^{2-}$  до  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Окисление  $\text{H}_2\text{S}$  при недостатке  $\text{O}_2$  ведет к образованию серы:



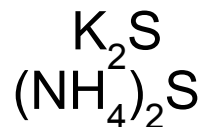
Из-за чего погибла Помпея?

## VIА-группа. Сероводород. Сульфиды.

### Классификация сульфидов

Растворимые

в воде



растворимые

в минеральных

кислотах



нерастворимые

в минеральных

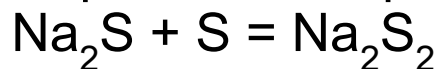
кислотах (оч низкое ПР)



(их растворяют окисляя)

$\text{HgS}$  — абсолютно безопасное соединение,  $\text{ПР} = 10^{-52}$

Сера может образовывать гомоцепи:



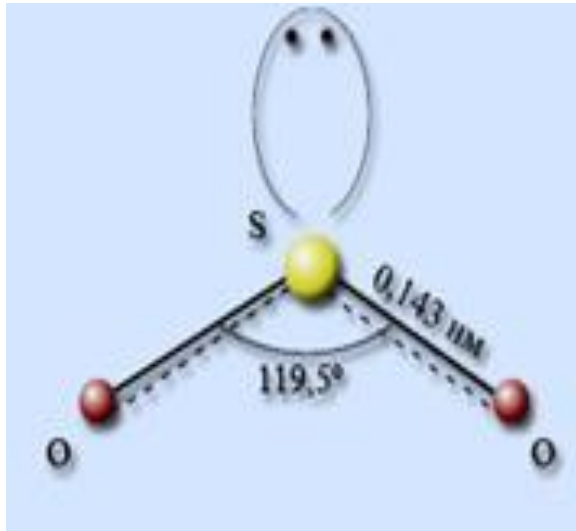
Полисульфиды  $\text{Na}_2\text{S}_n$  где  $n = 2 — 9$  жидкая темная масса с ужасным запахом

Обработкой полисульфидов минеральной кислотой можно получить

сульфаны:  $\text{Na}_2\text{S}_2 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{S}_2$  (смесь сульфанов)

Сульфаны менее устойчивы, чем  $\text{H}_2\text{S}$ .

## VIA-группа. SO<sub>2</sub>

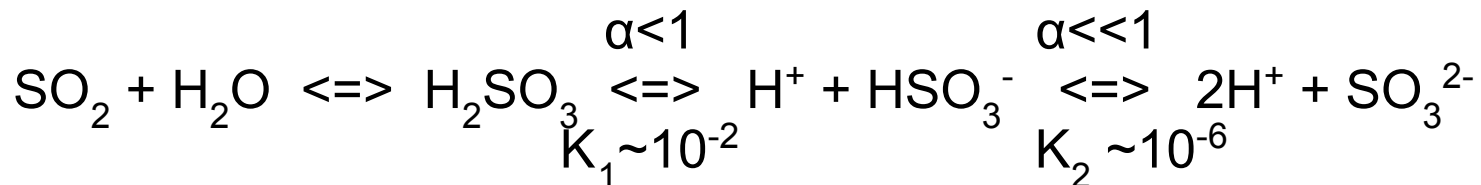


Получение в промышленности: обжиг сульфидов и сжигание серы.

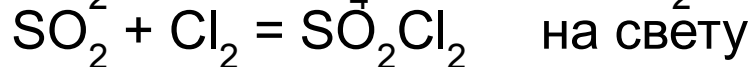
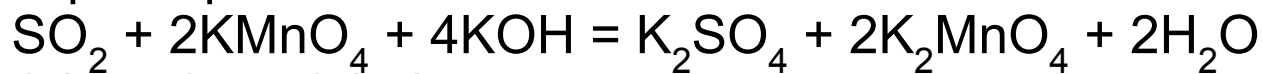
В лаборатории:

$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$   
 $\text{H}_2\text{SO}_3$  - по устойчивости как угольная, её константа — кажущаяся.

Молекула SO<sub>2</sub> — уголковая, ядовитый газ, хорошо растворим в воде, ангидрид сернистой кислоты:



Гидросульфиты известны только для ЩМ. Для SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> и сульфитов характерны восстановительные свойства:

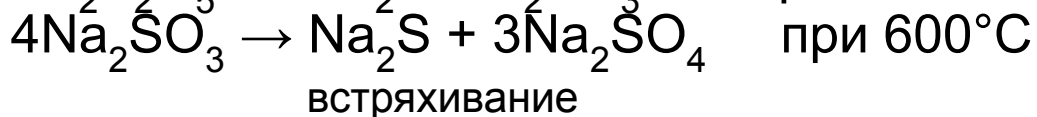
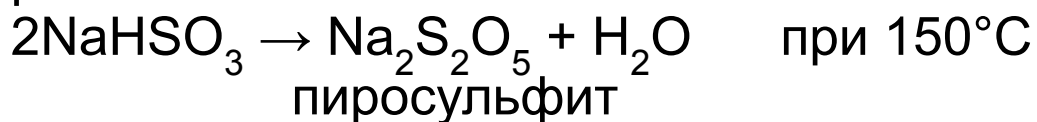


Окислитель только в  $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = \text{S} + \text{H}_2\text{O}$  !!!!

## VIA-группа. SO<sub>2</sub>

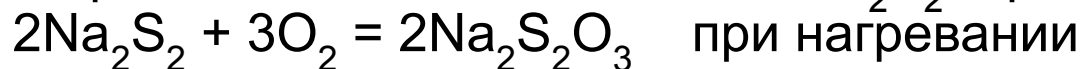
При хранении сульфиты легко окисляются кислородом воздуха и портятся.

Сульфиты и гидросульфиты при нагревании диспропорционируют и разлагаются:



Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — производится в больших масштабах для нужд химической промышленности.

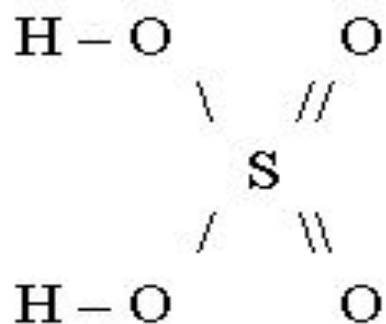
Получение в промышленности: окисление Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub> горячим воздухом



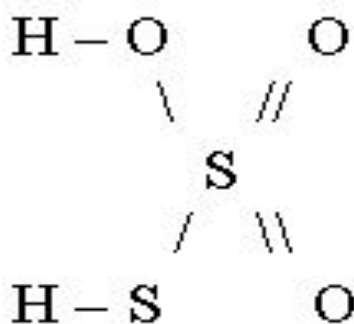


## VIA-группа. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и тиосерная кислота

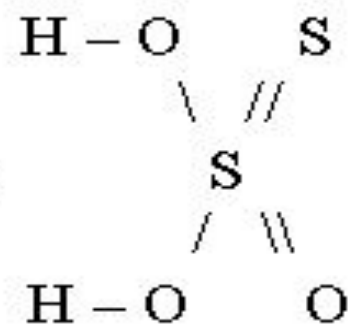
Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — тиосульфат натрия, соль тиосерной кислоты



серная кислота

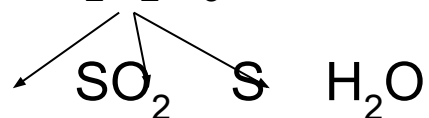
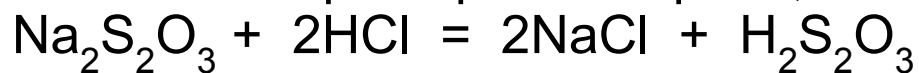


или



тиосерная кислота  
обе формулы справедливы

По силе тиосерная равна серной, но значительно менее устойчива:

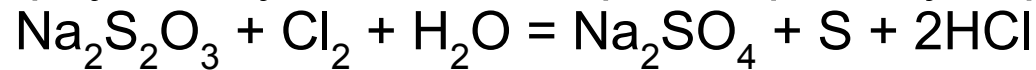


Средняя ст.ок. атома S в тиосульфате +4, но удобнее рассматривать степени +6 и -2.

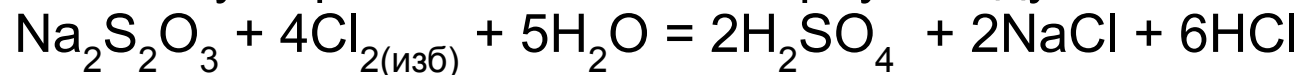
## VIA-группа. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и тиосерная кислота

При недостатке окислителя  $\text{S}^{2-}$  окисляется до  $\text{S}^0$ , а при избытке — до  $\text{S}^{+6}$ :

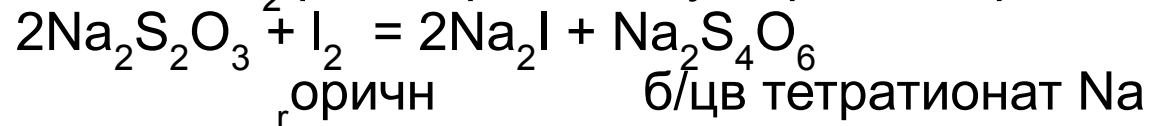
хлорную воду наливаем в раствор тиосульфата



тиосульфат наливаем в хлорную воду



В аналитике концентрацию окислителей часто определяют по реакции окисления иодидов до  $\text{I}_2$  раствором тиосульфата натрия:



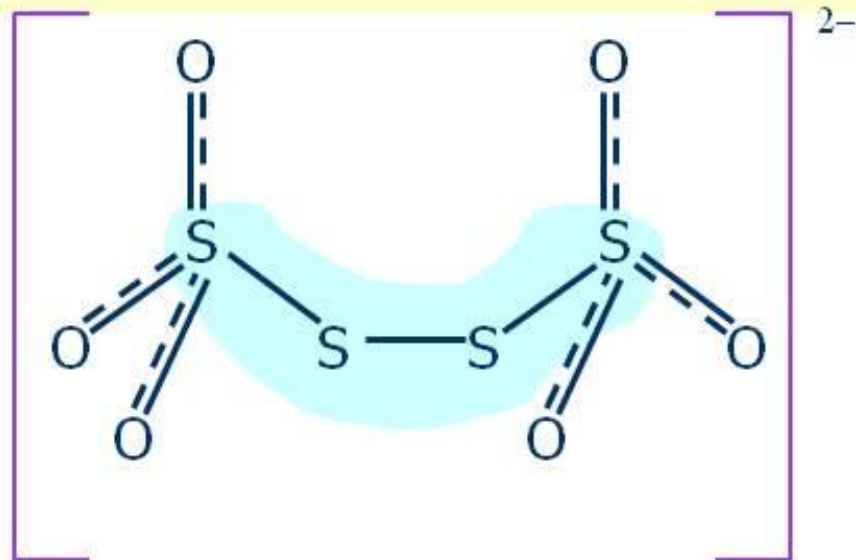
Это соль кислоты - представителя полисерных кислот (политионовых)

## VIA-группа.

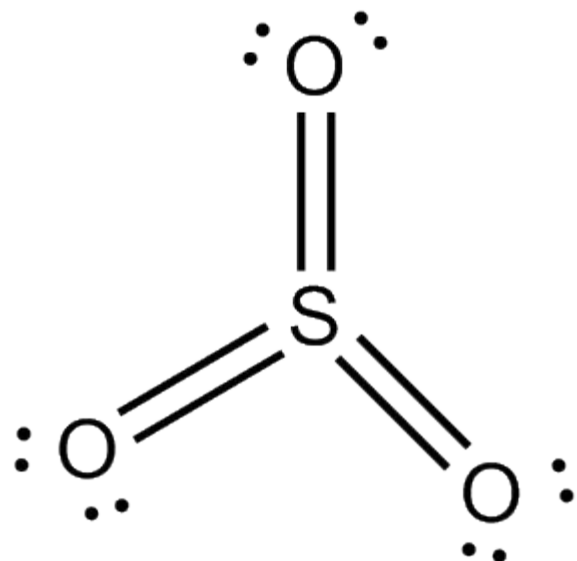
### $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ и тетрадионовая кислота

Полиитионаты – соли полиитионовых кислот  $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$  ( $n = 4 \div 6$ )

- ♦ Строение тетраитионат-иона: цепочка из 4-х атомов серы:

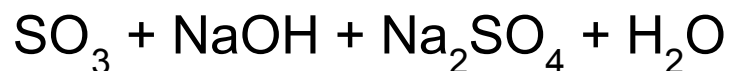
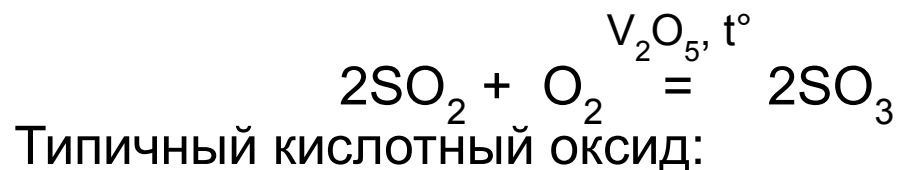


## VIA-группа. SO<sub>3</sub> и серная кислота

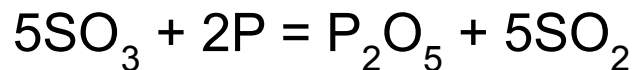


Легкокипящая жидкость  $t_{\text{кип}}^{\circ} = 45^{\circ}\text{C}$   
 Симметричная молекула без дипольного момента  
 => слабые межмолекулярные связи.

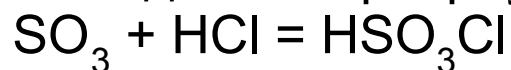
Основной промышленный способ  
 получения:



Сильный окислитель, обычно восстанавливается до SO<sub>2</sub>:

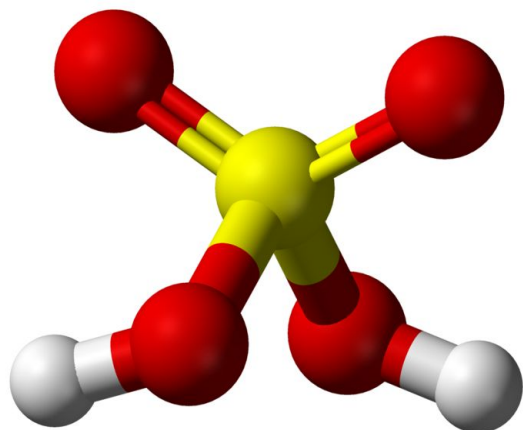


При взаимодействии с HCl дает хлорсерную (хлорсульфоновую) кислоту:



полукислота - полухлорангидрид

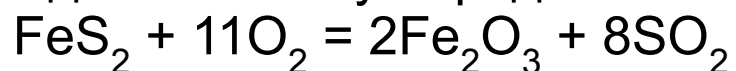
## VIA-группа. SO<sub>3</sub> и серная кислота



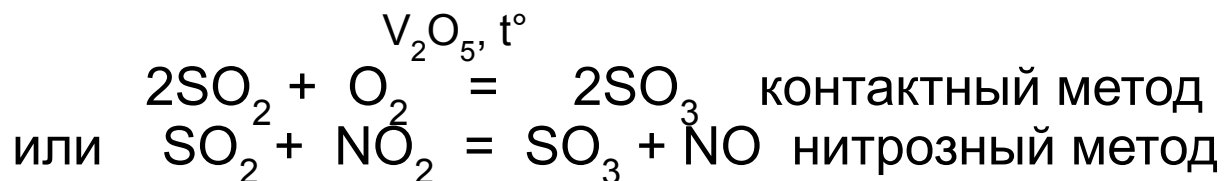
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — серная кислота.

Промышленное получение:

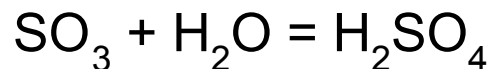
1 стадия: обжиг сульфидов или сжигание серы



2 стадия: каталитическое окисление



3 стадия: поглощение SO<sub>3</sub>



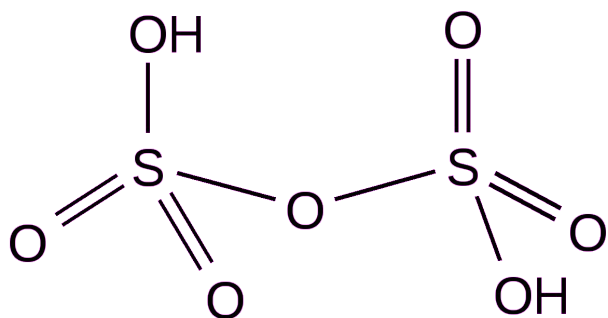
Однако, на практике образующийся ангидрид поглощают раствором кислоты с образованием ОЛЕУМА SO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**VIА-группа.  
SO<sub>3</sub> и серная кислота**





## VIA-группа. SO<sub>3</sub> и серная кислота



Олеум состава  $1\text{SO}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{SO}_4$  соответствует пирсерной кислоте  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ .

Олеум — удобная форма для перевозки серной кислоты.

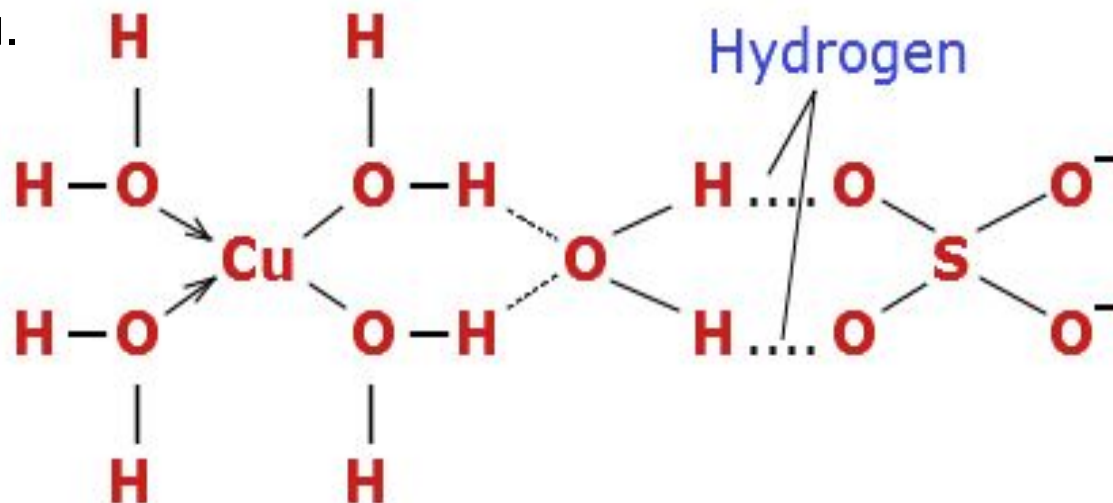
Холодная конц  $\text{H}_2\text{SO}_4$  пассивирует Fe, Cr, Co, Ni, поэтому её перевозят в стальных цистернах.

После  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  конц  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — сильный обезвоживатель. В орг химии используется как катализатор реакций дегидратации.

Соли серной кислоты — сульфаты.

Сульфаты d-элементов дают кристаллогидраты, называемые **купоросами**.

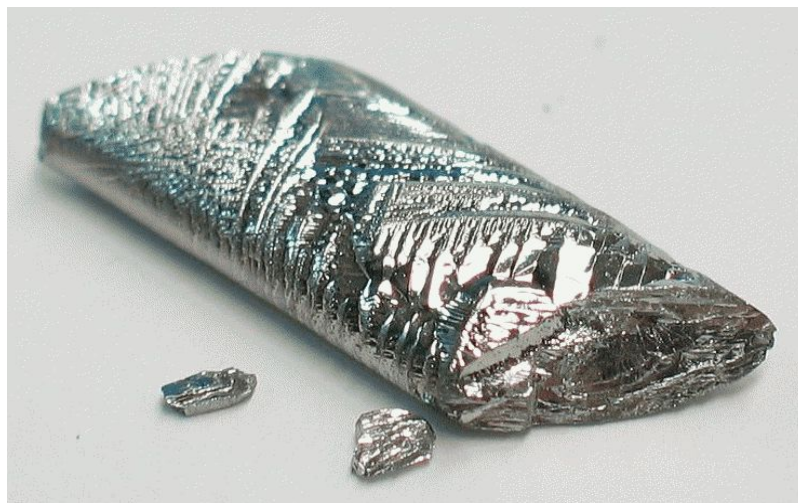
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  медный  
 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  железный



## VIА-группа. теллур

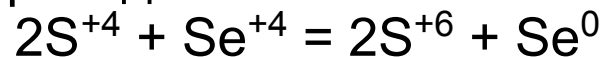
Селен

полоний



Основной источник — шламы электролизеров, в которых чистят медь и никель. Примеси к сульфидным рудам.

Рудное сырье переводят в  $\text{Se}^{+4}$  и  $\text{Te}^{+4}$  и восстанавливают  $\text{SO}_2$ :



Любимая с.о. селена и теллура — 0.

Se и Te имеют неметаллические, полупроводниковые и металлические модификации. Se — один из самых удобных выпрямителей переменного тока. Po — исключительно металл (Мария Склодовская-Кюри).

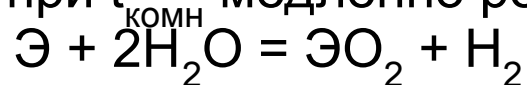
Пары Se состоят из  $\text{Se}_n$  (где  $n = 1-10$ ), Te — из  $\text{Te}_2$

## VIA-группа.

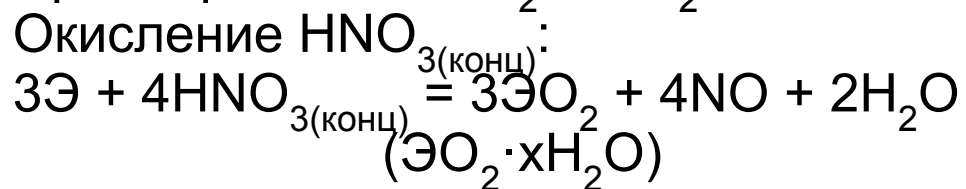
### Селен, теллур, полоний: химические свойства.

Тенденция проявляется своеобразно: Se и Te стремятся перейти не просто в низкую степень окисления, а в нулевую.

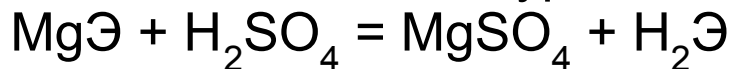
Отличие от серы начинается уже со взаимодействия с водой: Se при нагревании, а Te уже при  $t_{\text{комн}}$  медленно реагируют с водой:



При сгорании:  $\text{Э} + \text{O}_2 = \text{ЭO}_2$

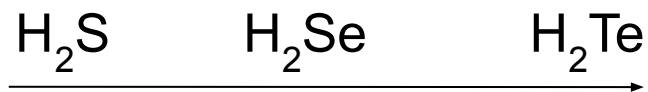


$\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{H}_2\text{Te}$  получают из селенидов и теллуридов:

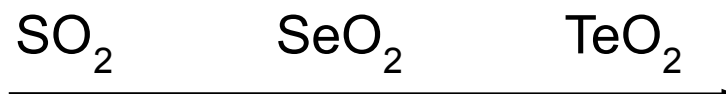


Если  $\Delta G(\text{H}_2\text{S}) < 0$ , то у Se и Te  $> 0$ .

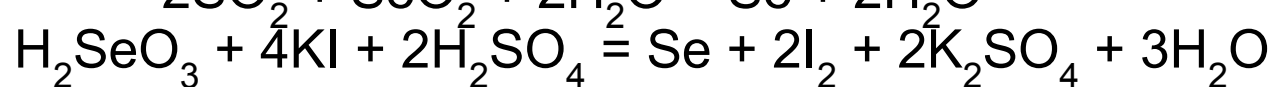
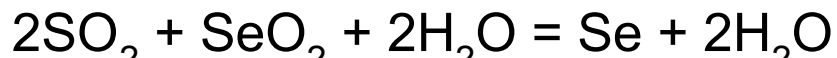
**VIА-группа.**  
**Селен, теллур, полоний: химические свойства.**



Рост силы кислот в водном растворе  
 Рост восстановительной активности



уменьшение кислотности  
 Рост окислительной активности



В отличие от сульфитов, селениты и теллуриды — окислители.



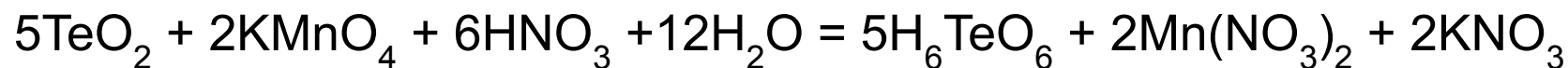
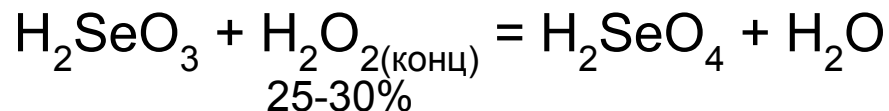
Падение силы кислот  
 $\frac{\hspace{10em}}{\longrightarrow}$   
 Рост окислительной активности

## VIA-группа.

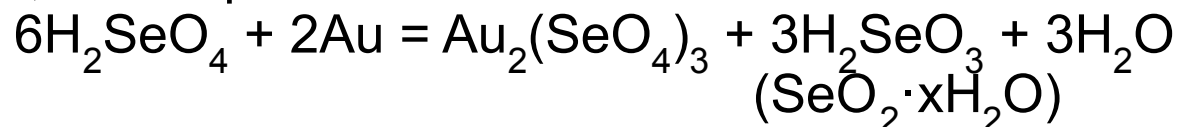
### Селен, теллур, полоний: химические свойства.

$\text{H}_2\text{SeO}_4$  (селеновая),  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  ( $\text{Te}(\text{OH})_6$  или формально  $\text{H}_2\text{TeO}_4$  — теллуровая  
 $\text{H}_2\text{SeO}_4$  — растворяет золото.

Их получают, окисляя соединения в +4 очень сильными окислителями:



$\text{H}_2\text{SeO}_4$  по силе практически равна серной, а  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  — оч слабая ( $K_1 \sim 10^{-8}$ )  
Они сильные окислители.  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  кинетически даже более энергичный  
окислитель, чем серная:



Галогенные соединения Se сходны с аналогичными соединениями S.

Галогениды Te приближаются к солям, а галогениды Po — соли.

Применение: селен — выпрямитель переменного тока, селениды и теллуриды  
— в полупроводниковой технике.



## VIА-группа. Галогены

В природе входят в состав очень многих минералов:



Каменная соль  
 $\text{NaCl}$



Карналлит  
 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Плавиковый шпат, флюорит  
 $\text{CaF}_2$



Ф



Бромаргирит  
 $\text{AgBr}$



$\text{NaF}$



## VIA-группа. Галогены. Получение. Химические свойства.

$F_2$ : электролиз расплава  $KHF_2$

$Cl_2$ : электролиз расплавов и растворов хлоридов ЦМ

$Br_2$  и  $I_2$ : концентрируют растворы бромидов и иодидов (из морской воды), а затем пропускают газообразный хлор.

Валентные возможности: I, III, V, VII

Степени окисления: у фтора только -1,

У остальных: -1, +1, +3, +5, +7. Могут быть соединения и в других степенях окисления.

$F_2$  — самое реакционноспособное простое вещество.

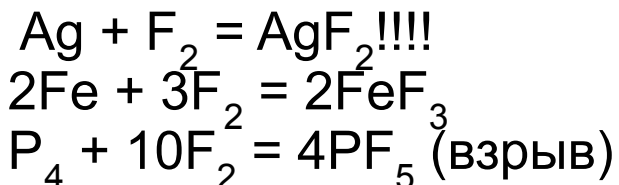
Это обусловлено:

- самой большой ЭО
- маленьким  $r$
- отсутствием d-подуровня (оч легко диссоциирует на атомы)

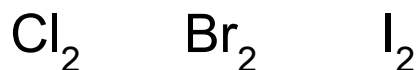
## VIA-группа. Галогены. Получение. Химические свойства.

$F_2$ : при  $t_{\text{комн}}$  реагирует со всеми простыми веществами, кроме  $O_2$ ,  $N_2$  и инертных благородных газов.

В атмосфере фтора реакции идут с большими скоростями и огромными тепловыделениями:



Если  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$  растворяются в воде и слабо с ней взаимодействуют, то во фторе вода «горит»:  $2F_2 + H_2O = OF_2 + 2HF$  или  $2F_2 + 2H_2O = 4HF + O_2$



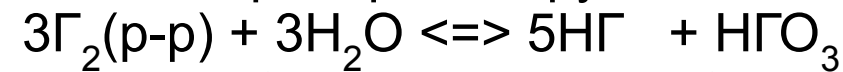
~~Растворимость в воде уменьшается~~

$G_2(p-p) + H_2O \rightleftharpoons H^+ + G^- + HOГ$  равновесие смещено влево  
 Порядок  $K_p$  этого процесса при  $t_{\text{комн}}$ : для  $Cl_2 \sim 10^{-4}$ ,  $Br_2 \sim 10^{-9}$ ,  $I_2 \sim 10^{-11}$ .  
 У йода взаимодействия практически нет.

## VIA-группа. Галогены. Получение. Химические свойства.

Равновесие в щелочном растворе сдвигается вправо за счет нейтрализации кислот:  $\text{Г}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{NaГ} + \text{NaОГ} + \text{H}_2\text{O}$

В горячей воде НГО диспропорционируют и поэтому суммарный процесс:



В щелочи



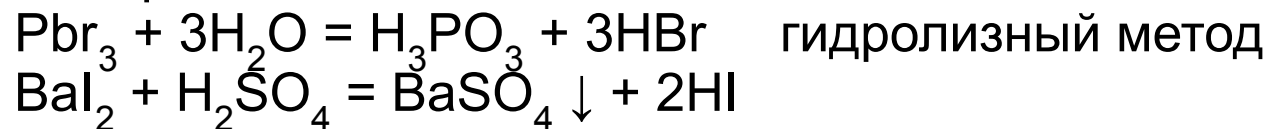
В реальной практике  $\text{Br}_2$  предпочтительнее  $\text{Cl}_2$ . Причина: трудность создания хорошего контакта с реакционной средой.

## VIA-группа. Галогены. Соединения.

HF и HCl получают: фторид/хлорид + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (конц, t°)

Получение HBr и HI таким способом невозможно из-за окисления HBr и HI.

Наиболее частые варианты:



HF — самый неидеальный газ, удивительно похож на воду.

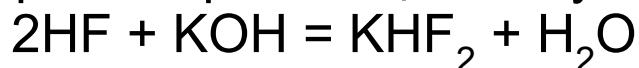
Переход в жидкость при +19°C, ρ = 1 г/мл.

Очень сильно ассоциированная жидкость.

Водный раствор HF — слабая плавиковая кислота.

В водном растворе — димеры (HF)<sub>2</sub>.

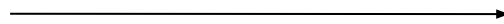
Поэтому при нейтрализации получается кислая соль:



Энергия водородной связи между молекулами HF самая большая: почти 100 кДж/моль! Приближается к ковалентной.

## VIА-группа. Галогенводороды.

HF HCl HBr HI

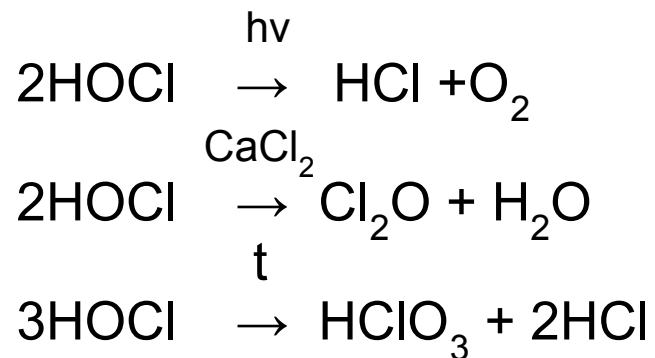


- 1) снижается термодинамическая устойчивость
- 2) уменьшается термическая устойчивость
- 3) возрастает восстановительная активность
- 4) увеличивается сила кислот в растворе

## VIA-группа. Кислородные кислоты галогенов

Галоген в степени окисления +1: галогеноватистые, соли — гипогалогениты. Кислоты малостабильны, известны только в водных растворах, частично образуются при растворении  $\Gamma_2$  в воде.

Легко разлагаются и диспропорционируют:



## VIA-группа. Кислородные кислоты галогенов

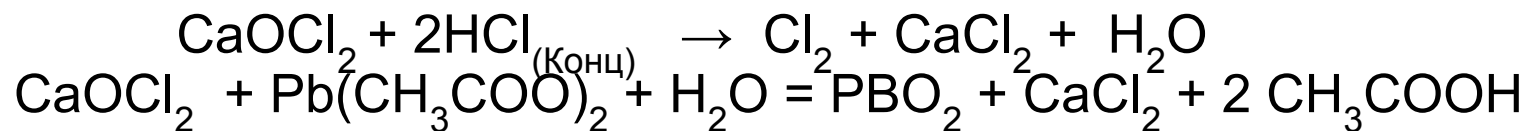
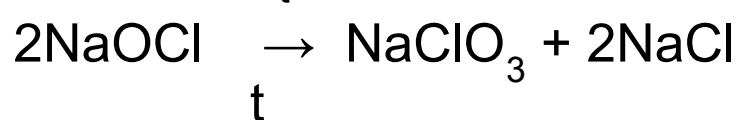
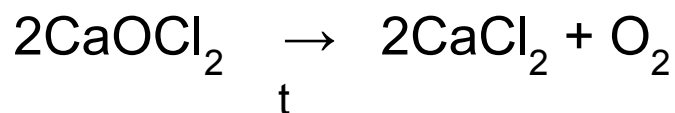
Соли — гипогалогениты — более стабильны. В нейтральных растворах не проявляют окислительных свойств, но становятся сильными окислителями в кислых.

Наиболее известная соль — хлорная известь, смесь  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$   
Получается по реакции:



Газообразный хлор пропускают через раствор  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Некоторые реакции с гипогалогенитами:



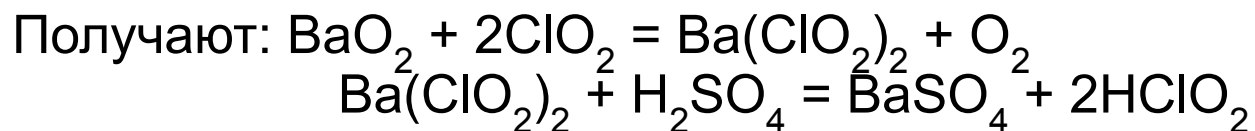
## VIA-группа. Кислородные кислоты галогенов



→  
Сила кислот уменьшается  
Окислительная активность уменьшается

Образование HOI термодинамически маловероятно (лучше HIO<sub>3</sub>)

Галогены в степени окисления +3: галогенистые кислоты, соли — галогениты. Самые слабые кислоты. Из них наиболее известна HClO<sub>2</sub> — хлористая.



Сравнительно сильная кислота,  $K_d \sim 10^{-2}$ , устойчива в водном растворе в темноте. Аналогичные кислоты брома и иода до сих пор считаются не полученными.

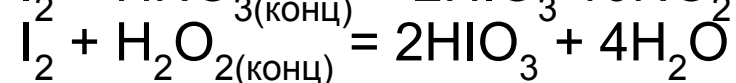
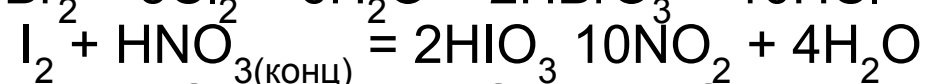
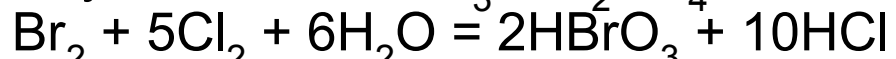


## VIA-группа. Кислородные кислоты галогенов

Галогены в степени окисления +5: галогеноватые кислоты, соли — галогенаты. Известны все кислоты.

$\text{HIO}_3$  — иодноватая, можно выделить в крист виде. Для неё известен и ангидрид, для двух других — нет.

Варианты получения:  $2\text{NaClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{HClO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$



Все эти кислоты — активные окислители.

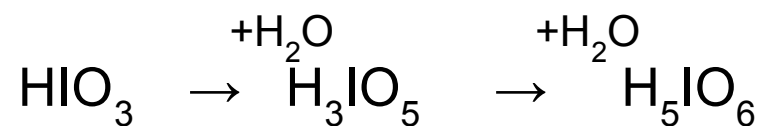


Сила кислот уменьшается →

Окислительная активность уменьшается

## VIA-группа. Кислородные кислоты галогенов

Иодноватые кислоты могут содержать разные количества воды и находится в форме:



$\text{H}_5\text{IO}_6$  - действительно пятиосновная! Все водороды можно заместить на атомы металлов

## VIA-группа. Кислородные кислоты галогенов

Галогены в степени окисления +7: галогенные кислоты, соли — пергалогенаты. Известны все кислоты.

Все кислоты являются активными окислителями, термически малоустойчивы, но гораздо устойчивее всех предыдущих кислот.

$\text{HClO}_4$  — существует в 100% форме. Если в разбавленном растворе — вообще не является окислителем и ведет себя как обычная минеральная кислота, например,  $\text{HCl}$ . А  $\text{H}_5\text{IO}_6$  — слабая.

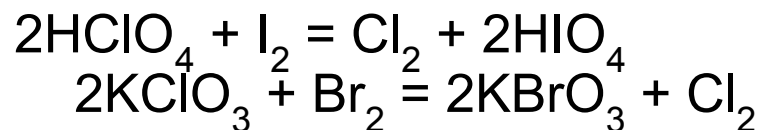
Перхлораты — самые устойчивые соединения хлора.

Периодаты — малорастворимы в воде, устойчивы к нагреванию.

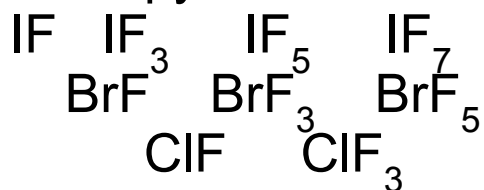
## VIA-группа. Бинарные соединения галогенов

Правило: вышестоящий галоген вытесняет нижестоящий из бинарных соединений.

А в кислородсодержащих будет наоборот!  $I_2$  будет вытеснять  $Br_2$  и  $Cl_2$ , и т. д.

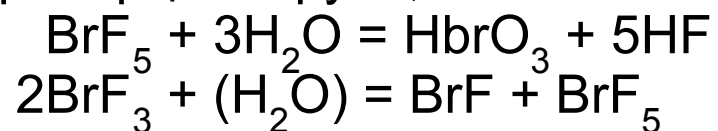


Существует большая группа межгалогенных соединений:



Чем дальше галогены стоят друг от друга, тем больше количество присоединяемых атомов.

Соединения устойчивы,  $\Delta G < 0$ . Получают обычно прямым синтезом. В воде гидролизуются и диспропорционируют, особенно в случае  $\Gamma^{+3}$ :



**Спасибо  
за внимание!**