



Казанский государственный университет  
им. В.И. Ульянова-Ленина

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ  
ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ.  
ХИМИЯ ХАЛЬКОГЕНОВ**

Казань  
2009

КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ  
ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ.  
ХИМИЯ ХАЛЬКОГЕНОВ

Казанский государственный университет  
2009

Печатается по решению  
заседания кафедры неорганической химии КГУ  
Протокол № 10 от 28 января 2009 г.

Составители:

Ю.И. Сальников, Г.А. Боос, Н.Л. Кузьмина, Н.А. Улахович

Учебно-методическое пособие по неорганической химии.  
Химия халькогенов / Ю.И. Сальников, Г.А. Боос, Н.Л. Кузьмина,  
Н.А.Улахович. – Казань: КГУ, 2009. – 56 с.

Настоящее учебное пособие содержит сведения о свойствах халькогенов – элементов 16 группы длиннопериодной формы периодической системы и их соединений. Помимо фактического материала описательного характера приведены данные о строении веществ, в ряде случаев – химической термодинамике и кинетике процессов. Предназначено для студентов, аспирантов, преподавателей химической специальности Казанского государственного университета при изучении означенной темы.

©Казанский государственный  
университет, 2009

1. Общая характеристика халькогенов (Э) .....	4
2. Распространение. Получение простых веществ .....	8
3. Кислород, озон: строение и свойства.....	11
4. Полиморфизм серы и селена .....	13
5. Поведение халькогенов при плавлении и испарении.....	16
6. Химические свойства халькогенов .....	16
7. Соединения с водородом.....	22
7.1. Строение молекул $H_2E$ .....	22
7.2. Свойства гидридов $H_2E$ .....	25
7.3. Получение гидридов $H_2E$ .....	29
8. Халькогениды металлов .....	29
9. Галогениды халькогенов .....	31
10. Оксогалогениды .....	34
11. Оксиды халькогенов .....	35
11.1. Оксиды халькогенов Э(IV): получение, строение и физические свойства .....	36
11.2. Химические свойства оксидов $EO_2$ .....	37
11.3. Получение и свойства оксидов $EO_3$ .....	40
12. Свойства оксокислот халькогенов Э(IV).....	42
13. Оксокислоты халькогенов Э(VI): получение, строение, свойства .....	46
14. Многообразие оксокислот серы(VI) .....	50
14.1. Тиосерная кислота и тиосульфаты .....	51
14.2. Политионовые кислоты и их соли.....	53
14.3. Пероксосерные и галогенсульфоновые кислоты .....	54
15. Список литературы .....	56

## 1. Общая характеристика халькогенов (Э)

Кислород (O), серу (S), селен (Se), теллур (Te) и полоний (Po) – р-элементы VI группы – иначе элементы VI главной подгруппы (или 16-й группы по новой номенклатуре ЮПАК) периодической системы элементов Д.И.Менделеева), – вместе взятые, называют *халькогенами*, то есть элементами, происходящими из некоторых медных руд (от греческого слова *chalkos*, относящийся к меди). Последнее название обусловлено тем, что эти элементы в природе чаще всего встречаются в форме соединений меди.

Электронная оболочка атомов  $ns^2np^4$  в значительной степени определяет химическое поведение рассматриваемых элементов. В соответствии с правилом Хунда на двух из трех р-орбиталей находится по одному неспаренному электрону. Тем самым у атома возникает возможность образовать две ковалентные связи путем соединения с двумя атомами того или иного вида. С использованием свободных d-орбиталей атомы серы, селена и теллура в зависимости от природы второго реагента могут давать большее число связей. Так, гибридная  $sp^3d^2$ -конфигурация соответствует октаэдрическому расположению, например, в  $SF_6$ . Кислород, сера и селен относятся к типичным неметаллам. С ростом радиуса атомов и, следовательно, увеличением их способности к предоставлению орбиталей усиливается (к теллуру) металлический характер элементов.

Этим элементам свойственны степени окисления -2, +4 и +6. Устойчивость соединений элементов с высшей степенью окисления уменьшается от теллура к полонию, для которого известны соединения со степенью окисления +4 и +2 (например,  $PoCl_4$ ,  $PoCl_2$ ,  $PoO_2$ ). Это может быть связано с увеличением прочности связи  $6s^2$ -электронов с ядром из-за релятивистского эффекта. Суть его заключается в увеличении скорости движения и соответственно массы электронов у элементов с большим зарядом ядра ( $Z > 60$ ). «Утяжеление» электронов приводит к уменьшению радиуса и повышению энергии связи  $6s^2$ -электронов с ядром. Более наглядно этот эффект проявляется в соединениях висмута – элемента V группы.

При переходе от кислорода к полонию размер атомов и их возможные координационные числа увеличиваются, а энергия ионизации и электроотрицательность уменьшаются. По электроотрицательности кислород уступает лишь атому фтора, а атомы серы и селена – также азоту, хлору, бром.

Некоторые свойства атомов халькогенов представлены в табл.1.

Таблица 1. Свойства атомов элементов 16 группы

Свойства	O	S	Se	Te	Po
Атомный номер	8	16	34	52	84
Число стабильных изотопов	3	4	6	8	0
Электронная конфигурация	[He] $2s^2 2p^4$	[Ne] $3s^2 3p^4$	[Ar] $3d^{10}$ $4s^2 4p^4$	[Kr] $4d^{10}$ $5s^2 5p^4$	[Xe] $4f^{14}$ $5d^{10}$ $6s^2 6p^4$
Ковалентный радиус, нм	0.074	0.104	0.140	0.160	0.164
Энергия ионизации $I_1$ , кДж/моль	1313.9	999.6	940.9	869.3	812.0
Электроотрицательность (Полинг)	3.44	2.58	2.55	2.10	2.00
Энергия сродства к электрону, кДж/моль	141	200	195	190	183

Очень заметны различия в химии кислорода и других элементов рассматриваемой группы, но свойства серы, селена, теллура и полония значительно менее различаются между собой. От кислорода их отличают следующие свойства:

1. Меньшая электроотрицательность элементов сера – полоний уменьшает ионный характер тех соединений, которые формально являются аналогами соединений кислорода, изменяет относительную устойчивость различного рода связей и значительно уменьшает осуществимость водородных связей. Из-за высокой электронной плотности и сильного межэлектронного отталкивания сродство к электрону и прочность связи Э–Э у кислорода меньше, чем у серы. Связи металл-кислород (M–O) являются более ионными, чем связи M–S, M–Se и т.д. В силу меньшего радиуса атом кислорода в отличие от серы способен образовывать прочные  $\pi$ -связи ( $p\pi - p\pi$ ) с другими атомами – например кислородом в молекуле озона, углеродом, азотом, фосфором.

При переходе от кислорода к сере прочность одинарной  $\sigma$ -связи растет из-за уменьшения межэлектронного отталкивания, а прочность

$\pi$ -связи уменьшается, что связано с ростом радиуса и уменьшением взаимодействия (перекрывания)  $p$ -атомных орбиталей. Таким образом, если для кислорода характерно образование кратных ( $\sigma+\pi$ ) связей, то для серы и ее аналогов – образование одинарных цепных связей Э–Э–Э.

2. Максимальное координационное число не ограничивается значением четыре, и валентность не ограничивается значением два, как в случае кислорода, поскольку  $d$ -орбитали могут принять участие в образовании связей. Так, сера и теллур образуют различные шестикоординационные соединения.

3. Сера (но не селен и теллур) проявляют ярко выраженную склонность к образованию цепей из атомов, стабилизированных концевыми группами. При этом формируются различные классы соединений, не характерные для селена или теллура, например полисульфид-ионы  $S_n^{2-}$ , сульфаны  $XS_nX$  (где  $X$  может быть H, галоген,  $-CN$  или  $-NR_2$ ), полиотионовые кислоты  $HO_3SS_nSO_3H$  и их соли. Хотя селен и теллур не проявляют столь ярко выраженного стремления к образованию цепей из атомов в соединениях, как сера, но в свободном виде они способны образовывать кольца – гомоатомные циклы – (только селен) и длинные цепи. Так как валентность равна двум, эти цепи неразветвленные.

Способность связываться друг с другом в кольца или цепи называют **катенацией**. Причина явления в рассматриваемых случаях обусловлена различной прочностью одинарных и двойных связей. Это явление можно рассмотреть на примере серы (табл.2).

Таблица 2. Энергии одинарных и двойных связей (кДж/моль)

Элемент	Связь Э=Э	Энергия	Связь Э–Э–Э	Энергия
Кислород	O=O	493,6	O–O–O	146x2=292
Сера	S=S	421,3	S-S-S	265x2=530

Из приведенных значений следует, что образование двух одинарных  $\sigma$ -связей для серы вместо одной двойной ( $\sigma+\pi$ ) связано с выигрышем в энергии (530 - 421 = 109 Дж/моль). Для кислорода, напротив, одна двойная связь энергетически предпочтительнее (494-292 = 202 кДж/моль), чем две одинарные. Уменьшение прочности двойной связи при переходе от кислорода к сере связано с увеличением размеров

$p$ - орбиталей и уменьшением их перекрывания. Таким образом, для кислорода катенация ограничивается небольшим числом нестойких соединений:  $O_3$  – озон,  $O_4F_2$  – дифторид кислорода.

Для серы, селена и теллура известны многочисленные линейные и циклические молекулярные формы, образованные цепочками –Э–Э–. Методами хроматографии идентифицированы циклы  $S_n$ , где  $6 \leq n \leq 23$ .

Явлением катенации обусловлены аллотропия и полиморфизм простых веществ. Аллотропия – это способность одного и того же элемента существовать в разных молекулярных формах. Явление аллотропии относят к молекулам, содержащим разное количество атомов одного и того же элемента, например  $O_2$  и  $O_3$ ,  $S_2$  и  $S_8$ ,  $P_2$  и  $P_4$  и т.д. Понятие полиморфизма относится только к твердым веществам. Полиморфизм – способность твердого вещества с одним и тем же составом иметь разное пространственное строение. Примерами полиморфных модификаций являются сера моноклинная и сера ромбическая, которые состоят из одинаковых циклов  $S_8$ , но размещенных в пространстве по-разному.

В ряду сера – селен свойства элементов закономерно изменяются с увеличением размера атомов, уменьшением электроотрицательности и т. д. Можно отметить следующие закономерности:

1. Уменьшение термической устойчивости соединений  $H_2E$ . Так,  $H_2Te$  является эндотермическим соединением.

2. Усиление металлических свойств элементов. Изменение свойств халькогенов от типичных неметаллов к металлам связано с уменьшением энергии ионизации (табл.1) и особенностями строения. Кислород и сера – типичные диэлектрики, то есть вещества, не проводящие электрический ток. Селен и теллур – полупроводники [вещества, электрофизические свойства которых являются промежуточными между свойствами металлов и неметаллов (диэлектриков)]. Электропроводность металлов уменьшается, а полупроводников увеличивается с повышением температуры, что обусловлено особенностями их электронного строения. Полоний – металл.

3. Увеличение склонности к образованию анионных комплексов, таких как  $[SeBr_6]^{2-}$ ,  $[TeBr_6]^{2-}$ ,  $[PoI_6]^{2-}$ .

4. Уменьшение прочности соединений в высоких степенях окисления. В соединениях с отрицательными степенями окисления от серы к теллуру увеличиваются восстановительные, а в соединениях с положительными степенями окисления – окислительные свойства.

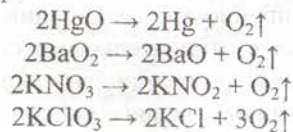
5. Появление катионного характера у полония и в меньшей степени у теллура. Так, оксиды теллура(IV) и полония(IV) способны образовывать ионные решетки и реагировать с галогеноводородными кислотами с образованием галогенидов Te(IV) и Po(IV), а  $\text{PoO}_2$  образует гидроксид  $\text{Po}(\text{OH})_4$ . Известны, хотя и плохо изучены, «соли» теллура и полония, такие, как  $\text{Po}(\text{SO}_4)_2$ .

*Использование d-орбиталей.* Кроме способности атомов элементов сера – полоний предоставлять d-орбитали для гибридизации с s- и p-орбиталями и формировать более четырех  $\sigma$ -связей с другими атомами, сера (особенно), а также селен часто используют d-орбитали для образования кратных связей. Так, например, в сульфат-ионе, в котором s- и p-орбитали использованы для  $\sigma$ -связывания, укороченность расстояния S–O указывает на возможность возникновения связей, имеющих в значительной мере характер кратных. Наиболее удобно это объяснить тем, что пустые d-орбитали серы принимают электроны с заполненных p-орбиталей кислорода. Подобные d-p-связи встречаются в соединениях фосфора, но для серы они более характерны.

## 2. Распространение. Получение простых веществ

Кислород – самый распространенный элемент на Земле. В атмосфере его находится около 23вес. %, в составе воды – около 89%, в человеческом организме – около 65%, в песке содержится 53% кислорода и т. д. Более половины всех составляющих земную кору атомов приходится на долю кислорода. Известно около 1500 минералов, содержащих кислород.

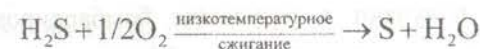
Основным источником промышленного получения кислорода является жидкий воздух. Выделяемый из него кислород содержит обычно лишь незначительные примеси азота и тяжелых инертных газов. Для получения особо чистого кислорода пользуются иногда разложением воды электрическим током. Лабораторное получение кислорода основано на разложении при нагревании богатых им, но сравнительно непрочных веществ – оксидов или солей ( $\text{KClO}_3$ ,  $\text{HgO}$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{BaO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ). Реакции разложения смещаются вправо при повышении температуры, так как энтальпия этих реакций положительна, например:



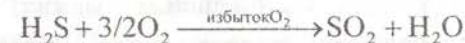
В природе сера, селен, теллур сосредоточены в рудных месторождениях, где они связаны преимущественно с металлами. Значительная часть серы находится либо в самородном состоянии (вулканическая сера), либо в форме сульфидов и сульфатов ( $\text{CuFeS}_2$  – халькопирит,  $\text{ZnS}$  – сфалерит,  $\text{FeAsS}$  – арсенист,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – гипс,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  – мирабилит). Большие месторождения самородной серы находятся в США, в России они расположены в районе Самарской Луки на Волге. Огромное количество серы содержится в нефти и в нефтяных газах, откуда их извлекают в процессе технологической очистки. Присутствие соединений серы в нефти создает экологические и технологические проблемы. Например, в газовых месторождениях около Астрахани содержание  $\text{H}_2\text{S}$  достигает десятков процентов. Без глубокой очистки такие газы нельзя сжигать из-за химического отравления природы сернистым газом и нельзя перекачивать из-за сероводородной коррозии трубопроводов, скорость которой достигает нескольких миллиметров в год.

Из подземных месторождений серу извлекают, расплавляя ее перегретой водой ( $165^\circ\text{C}$ ) и выдавливая из-под земли сжатым воздухом. Расплав перекачивают в емкости или распыляют в воду для получения тонкого порошка. При этом получают продукт чистотой 99,5-99,9% без примесей селена, теллура и мышьяка.

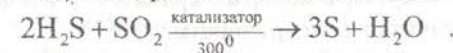
Серу из сероводорода получают по методу *Клауса* – сероводород пропускают в смеси с воздухом над катализатором (бурый железняк или боксит), в результате чего осаждается сера:



Около 1/3 объема извлеченного из нефти  $\text{H}_2\text{S}$  сжигают до  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и паров серы:



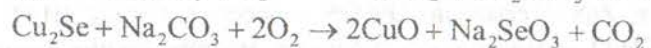
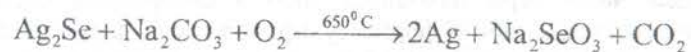
Затем остальную часть  $\text{H}_2\text{S}$  в присутствии оксидных катализаторов ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) подвергают взаимодействию с  $\text{SO}_2$ :



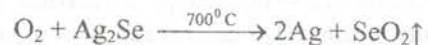
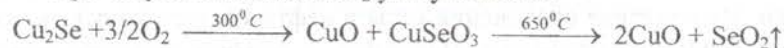
(Аналогичный процесс происходит при попадании воды в кратеры вулканов, а также в глубине Земли в результате деятельности микроорганизмов).

Основным источником селена и теллура служит шлам после электролитической очистки меди, который содержит значительные

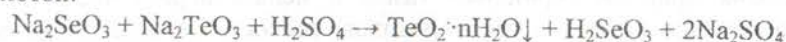
количества серебра, золота и платиновых металлов. Шлам подвергают окислительному обжигу с содой:



При отсутствии соды  $\text{SeO}_2$  улетучивается:



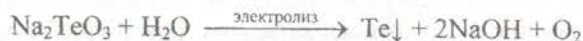
Разделение селена и теллура достигается обработкой серной кислотой:



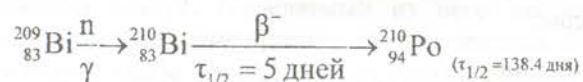
Теллур осаждается в виде гидратированного оксида  $\text{Te(IV)}$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  остается в растворе. Из этого раствора действием  $\text{SO}_2$  осаждают красный селен чистотой 99,5%:



Гидратированный  $\text{TeO}_2$  растворяют в щелочи и подвергают электролитическому восстановлению до теллура:

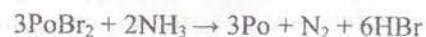


Полоний – радиоактивный элемент. Наиболее стабильный изотоп  $^{210}_{84}\text{Po}$  получают в результате бомбардировки ядер  $^{209}_{83}\text{Bi}$  нейтронами и последующего  $\beta$ -распада  $^{210}_{83}\text{Bi}$ :



$\alpha$ -распад полония сопровождается выделением большого количества энергии. Поэтому полоний и его соединения разлагают растворители и сосуды, в которых хранятся, а изучение соединений  $\text{Po}$  представляет значительные трудности.

Металлический  $\text{Po}$  получают термическим разложением в вакууме сульфида полония ( $275^\circ\text{C}$ ) или диоксида  $\text{PoO}_2$  ( $\sim 500^\circ\text{C}$ ) с последующей возгонкой металла. Также можно его получать восстановлением  $\text{PoO}_2$  водородом ( $200^\circ\text{C}$ ) или  $\text{PoBr}_2$  сухим аммиаком:



### 3. Кислород, озон: строение и свойства

Рассмотрим сначала свойства кислорода и его аллотропной формы – озона.

Вследствие жесткости электронной оболочки для кислорода характерны слабое межмолекулярное взаимодействие и низкие температуры плавления и кипения.

При  $20^\circ\text{C}$  растворимость  $\text{O}_2$  составляет 3,08 объема в 100 объемах воды. Растворимость в соленой воде несколько ниже, но достаточна для поддержания жизни в морях. Растворимость  $\text{O}_2$  в органических жидкостях на порядок выше.

Электронное строение молекулы  $\text{O}_2$  описывается на основе метода МО (рис. 1а).

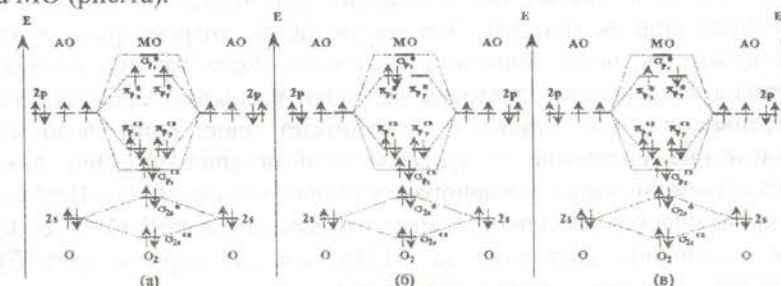
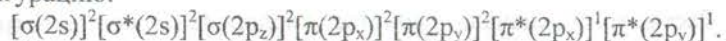


Рис. 1. Схема молекулярных орбиталей молекулы кислорода в основном (а) и двух возбужденных состояниях (б) и (в)

На этой схеме по краям нанесены энергии атомных орбиталей (АО), а в середине – молекулярных (МО). Две АО  $2s$  порождают связывающую  $\sigma(2s)$  и разрыхляющую  $\sigma^*(2s)$  молекулярные орбитали. Самой низкой по энергии молекулярной орбиталью, образованной двумя наборами трижды вырожденных  $p$ -орбиталей, является связывающая  $\sigma(2p_z)$ -орбиталь, поскольку  $\sigma$ -перекрывание АО  $p_z$  больше, чем перекрывание АО  $p_x$ – $p_y$  и  $p_x$ – $p_y$ . Самой высокой по энергии является разрыхляющая  $\sigma^*(2p_z)$ -орбиталь. Между связывающей  $\sigma(2p_z)$  и разрыхляющей  $\sigma^*(2p_z)$  орбиталями находятся связывающие  $\pi(2p_x)$  и  $\pi(2p_y)$  и разрыхляющие  $\pi^*(2p_x)$  и  $\pi^*(2p_y)$  МО. Молекулярные  $\pi$ -орбитали дважды вырождены, так как перекрывание АО  $p_x$  и  $p_y$  одинаково. По сравнению с азотом энергия МО  $\sigma(2p_z)$  оказывается ниже, чем энергия МО  $\pi(2p_x)$  и  $\pi(2p_y)$ . Это обусловлено увеличением разности энергий АО  $2s$  и  $2p$  кислорода и ослаблением взаимодействия однотипных связывающих молекулярных орбиталей  $\sigma(2s)$  и  $\sigma(2p_z)$ .

Молекула кислорода имеет следующую электронную конфигурацию:



Наличие двух неспаренных электронов с параллельными спинами на дважды вырожденных разрыхляющих  $\pi^*$ -орбиталях объясняет парамагнетизм кислорода. Такое расположение электронов соответствует триплетному состоянию с межатомным расстоянием O-O 0,12074 нм. Поскольку на связывающих орбиталях молекулы находится на четыре электрона больше, чем на разрыхляющих, формально можно считать в молекуле O<sub>2</sub> связь между атомами двойной.

Если при фотохимическом или химическом возбуждении на одной  $\pi^*$ -орбитали оказываются два электрона с противоположными спинами, то возникает так называемое синглетное состояние с общим нулевым спином (рис.1б). Это состояние по энергии расположено на 92 кДж/моль выше основного состояния. Если же при возбуждении атома кислорода два электрона занимают разные  $\pi^*$ -орбитали и имеют противоположные спины, то возникает еще одно возбужденное синглетное состояние с нулевым спином (рис.1в). Оно лежит на 155 кДж/моль выше основного состояния молекулы O<sub>2</sub>. Возбуждение сопровождается увеличением межатомных расстояний O-O: от 0,12074 нм в основном состоянии до 0,12155 нм для первого (рис.1б) и до 0,12277 у второго (рис.1в) возбужденного состояния, что, в свою очередь, приводит к ослаблению связей O-O и к повышению химической активности кислорода. Поэтому оба синглетные состояния молекулы O<sub>2</sub> играют важную роль в реакциях окисления в газовой фазе. Поглощение в видимой части спектра (красная-желтая-зеленая) обеспечивает голубой цвет жидкого O<sub>2</sub> в возбужденном состоянии.

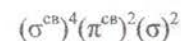
В ряду N<sub>2</sub> - O<sub>2</sub> - F<sub>2</sub> энергии диссоциации (атомизации) равны 945,4; 493,8 и 158,8 кДж/моль, соответственно. Ослабление прочности молекул приводит к резкому усилению химической активности от азота к кислороду и особенно к фтору. Многие реакции кислорода и фтора экзотермические и протекают самопроизвольно.

Степени окисления кислорода в его соединениях могут изменяться в широких границах: +1/2(O<sub>2</sub><sup>+</sup>), 0(O<sub>3</sub>), -1/3(O<sub>3</sub><sup>-</sup>), -1/2(O<sub>2</sub><sup>-</sup>), -1(O<sub>2</sub><sup>2-</sup>) и -2(O<sup>2-</sup>). Координационные числа атома кислорода в соединениях также весьма разнообразны: от нуля (атомарный кислород), единицы (O<sub>2</sub>, CO), двух (H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), трех (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) до четырех (оксоацетаты Be и Zn), шести (MgO, CdO) и восьми (Na<sub>2</sub>O, Cs<sub>2</sub>O).

В качестве производного, в котором кислород проявляет степень окисления +4, можно рассмотреть аллотропическую модификацию

кислорода – озон – O<sub>3</sub> (O<sup>+4</sup>O<sub>2</sub>). Наличие трех атомов кислорода в молекуле озона O<sub>3</sub> приводит к существенному изменению прочности связи и свойств по сравнению с кислородом O<sub>2</sub>. Молекула озона диамагнитна, имеет угловую форму (валентный угол O-O-O равен 116,5°) и обладает некоторой полярностью. Расстояние между центральным и концевыми атомами кислорода равно 0,128 нм. Это расстояние является промежуточным между длиной одинарной (0,149 нм в H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) и длиной двойной связи (0,121 нм в O<sub>2</sub>). Поэтому считают, что порядок связи в молекуле озона равен 1,5.

Строение молекулы озона объясняют следующим образом. Центральный атом кислорода молекулы озона находится в состоянии sp<sup>2</sup>-гибридизации (за счет 2s-, 2p<sub>x</sub>- и 2p<sub>y</sub>-орбиталей). Две из гибридных sp<sup>2</sup>-орбиталей центрального атома участвуют в образовании двух σ-связей O-O (двух молекулярных σ<sup>св</sup>-орбиталей). Третья sp<sup>2</sup>-гибридная орбиталь (молекулярная σ-орбиталь) содержит неподеленную электронную пару. 2p<sub>z</sub>-орбиталь центрального атома (расположенная перпендикулярно плоскости размещения атомов) и 2p<sub>z</sub>-орбитали крайних атомов участвуют в образовании нелокализованной π-связи (молекулярная π<sup>св</sup>-орбиталь). Таким образом, невозбужденное состояние молекулы озона отвечает следующему заполнению молекулярных орбиталей:



Шести электронам, связывающим три атома кислорода, соответствует кратность связи 1,5. Остальные электроны заполняют несвязывающие орбитали, локализованные у периферических атомов.

#### 4. Полиморфизм серы и селена

Полиморфизм серы, селена и теллура связан с многообразием способов упаковки молекулярных цепей и циклов в кристаллах. Так, связи S-S легко изменяются и приспосабливаются к атомному окружению серы в соединениях. Межатомные расстояния S-S варьируют в очень широких пределах от 0,180 до 0,280 нм в зависимости от характера связей. Валентные углы S-S-S при этом могут изменяться от 90 до 180°.

В зависимости от внешних условий цикло-октасера S<sub>8</sub> существует в нескольких твердых модификациях: α-ромбическая [термин «ромбическая» относится к внутреннему строению кристаллов. Выделяется наименьший элементарный объем в форме ортогонального



параллелепипеда ( $a \neq b \neq c$ ), с помощью которого путем операций симметрии (перенос, вращение и др.) можно построить весь бесконечный макрокристалл],  $\beta$ -моноклинная [термин «моноклинная» расшифровывается аналогично, только наименьший элементарный объем выделяется в форме скошенного параллелепипеда ( $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta \neq 90^\circ$ )].

Известны также аморфные фазы и фазы высокого давления.

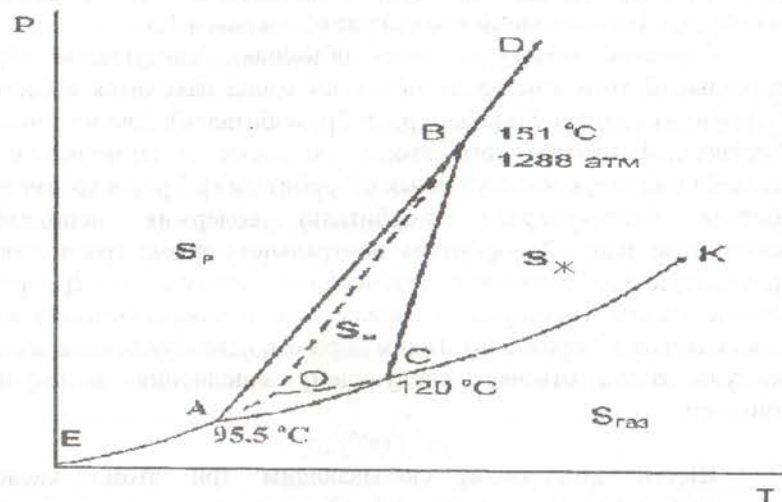


Рис.2. Диаграмма состояния серы

На рис.2 изображена фазовая диаграмма серы в координатах давление (P) – температура (T). Линии EA, AC и СК представляют температурную зависимость давления насыщенного пара серы над твердой  $S_p$ , твердой  $S_m$  и жидкой  $S_{ж}$  серой, соответственно. Линия АВ описывает зависимость температуры фазового перехода  $S_p \rightarrow S_m$  от внешнего давления, а линии BC и BD – зависимость от внешнего давления (создаваемого, например, поршнем) температур плавления моноклинной и ромбической серы, соответственно. Область устойчивости ромбической  $S_p$  серы ограничена осью ординат и кривыми АВ, BD и EA, а область существования моноклинной  $S_m$  модификации – кривыми BC, AC и АВ. Область существования жидкой фазы расположена справа от кривых BC и BD и выше кривой СК. Область устойчивости паробразной серы лежит ниже кривых EA, AC и СК.

В областях существования конденсированных и газообразной форм серы устойчива только одна фаза. Такому равновесию отвечают две степени свободы. Каждая кривая соответствует двухфазному равновесию, характеризующемуся одной степенью свободы.

В отличие от диаграммы состояния воды с одной тройной точкой на аналогичной диаграмме серы (рис.2) таких точек три (A, B и C). В каждой из них сосуществуют 3 фазы (например, в точке A – твердая ромбическая + твердая моноклинная + газообразная сера), и число степеней свободы равно 0. Параметры таких тройных точек являются характеристическими константами вещества.

Термодинамически устойчивая в стандартных условиях  $\alpha$ -ромбическая модификация серы состоит из циклических молекул  $S_8$ . Молекула имеет форму короны, в которой длины всех связей S-S равны  $0,206\text{ нм}$  и валентный угол  $108^\circ$  (близкий к тетраэдрическому). При медленном нагревании  $\alpha$ -сера обратимо переходит в  $\beta$ -моноклинную серу, кристаллы которой построены из таких же циклических коронообразных молекул  $S_8$ , но в пространстве расположены по-другому. При закалке (быстром охлаждении) расплавленной серы от температур выше  $300^\circ\text{C}$  образуется метастабильная пластическая сера, образованная спиральными цепями с левым и правым винтовым вращением. Все без исключения модификации серы при комнатной температуре с течением времени превращаются в устойчивую ромбическую  $\alpha$ -серу.

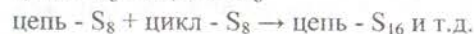
У селена также известны различные модификации. Три моноклинные модификации красного селена ( $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ ) образованы циклическими молекулами  $Se_8$  и различаются только способами их пространственной упаковки в кристаллах. Наиболее устойчивы у селена и теллура гексагональные модификации, образованные спиральными цепями атомов. В них каждый атом халькогена связан ковалентными связями с двумя своими ближайшими соседями по цепочке. Между параллельными цепочками действуют слабые межмолекулярные силы. Благодаря им Se и Te обладают сравнительно низкими температурами плавления.

У металлического Po известны 2 кристаллические модификации – низко- и высокотемпературная (кубическая и гексагональная), с температурой перехода  $309\text{ К}$ .

## 5. Поведение халькогенов при плавлении и испарении

Свойства простых неметаллических веществ существенным образом зависят от строения их молекул и взаимодействия между ними. Рассмотрим в качестве примера изменение свойств серы при плавлении.

При плавлении кристаллов серы (99,5° С) разрываются слабые межмолекулярные связи и освобождаются циклические молекулы S<sub>8</sub>, приобретающие при этом легкую подвижность. Вязкость расплава в этих условиях меньше вязкости воды. При 159,4° С все свойства жидкой серы изменяются скачкообразно (теплоемкость, плотность, сжимаемость, цвет, электропроводность, поверхностное натяжение и др.). Особенно резко меняется вязкость расплава, которая при нагревании до 195° С возрастает в 10 тысяч раз (расплав перестает выливаться из пробирки). Это связано с процессом двухступенчатой полимеризации, в результате которой образуются гомоцепи:



В результате полимеризации, протекающей по бирадикальному механизму, при ~180°С собираются цепи длиной более 200 тысяч атомов серы. При дальнейшем нагревании вязкость расплава понижается из-за начинающейся деполимеризации. Цепи постепенно укорачиваются до ~1000 атомов при 400° С и до ~100 атомов при 600° С. Выше 445° С давление насыщенного пара над жидкой серой превышает 10<sup>5</sup> Па (1атм). В паре присутствуют все молекулы S<sub>n</sub> (2 ≤ n ≤ 10), включая молекулы с нечетным числом атомов.

В структуре твердого и жидкого селена содержатся цепи и циклы Se<sub>8</sub>. В отличие от серы селен не имеет температурной области, в которой его расплав состоял бы только из циклических молекул. При нагревании до 620° С степень полимеризации и вязкость возрастают, а в интервале 620 – 920°С уменьшаются. В теллуре в соответствии с увеличением доли металлической связи по сравнению с серой и селеном циклические структуры не присутствуют ни в твердой, ни в жидкой фазах. В паре над селеном и теллуrom присутствуют молекулы Se<sub>n</sub> (2 ≤ n ≤ 9) и Te<sub>n</sub> (2 ≤ n ≤ 7).

## 6. Химические свойства халькогенов

Кислород реагирует со всеми другими простыми веществами (кроме гелия, неона и аргона), давая оксиды. При этом молекула

кислорода должна сначала диссоциировать на атомы – процесс, происходящий с затратой энергии. Для образования оксид-иона из молекулярного кислорода требуется затрата энергии 950 кДж/моль.

Реакции молекулярного кислорода можно классифицировать следующим образом.

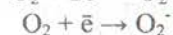
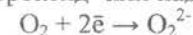
Гомолитическое расщепление на атомы



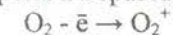
Расщепление связи между атомами кислорода и присоединение электронов с образованием оксид-иона



Присоединение электронов без расщепления связи кислород-кислород с образованием пероксид- или надпероксид-ионов



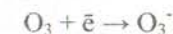
Потеря одного электрона и образование диоксигенил-катиона



Присоединение одного атома кислорода с образованием аллотропной модификации озона



Путем присоединения электрона к молекуле озона образуется озонид-ион



Перечисленные ионы в виде изолированных частиц могут присутствовать в ионных соединениях.

Озон получают действием электрического разряда на кислород, при газовых разрядах, под действием ультрафиолетового излучения.

В кислой и щелочной средах озон – более сильный окислитель, чем кислород,:



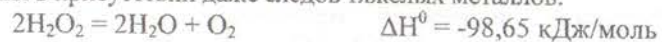
Примеры окислительных реакций озона:



Восстановительными свойствами озон не обладает. Таким образом, озон характеризуется свойствами сильного окислителя и переносчика атома кислорода с выделением свободного  $O_2$ . К числу характерных реакций озона относится образование озонидов щелочных  $MO_3$  и щелочноземельных  $M(O_3)_2$  металлов при пропускании озона в щелочные растворы. Термическая устойчивость озонидов  $MO_3$  в ряду  $Na < K < Rb < Cs$  и  $M(O_3)_2$  в ряду  $Ca < Sr < Ba$  соответствует возрастанию прочности кристаллической решетки озонидов в группе щелочных и в группе щелочноземельных металлов. Аналогично изменяется устойчивость пероксидов этих металлов.

Помимо озона, кислород образует малоустойчивые частицы  $O_4$  и  $O_4^-$ .

Чистый пероксид водорода  $H_2O_2$  – сиропообразная жидкость бледно-голубого цвета, кипящая при  $152,1^\circ C$  и замерзающая при  $-0,89^\circ C$ . По многим физическим свойствам напоминает воду. Диэлектрическая проницаемость чистой жидкости при  $25^\circ C$  равна 93, а ее 65%-го раствора в воде – 120. Таким образом, как чистая жидкость, так и ее водные растворы потенциально представляют собой превосходные ионизирующие растворители, однако их применение ограничено вследствие легкости разложения в присутствии даже следов тяжелых металлов:

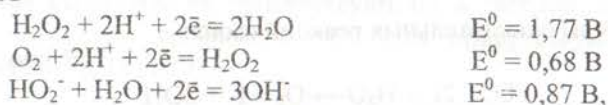


В разбавленных водных растворах пероксид водорода более сильная кислота, чем вода:



Константа диссоциации пероксида водорода  $K$  ( $20^\circ C$ ) =  $1,5 \cdot 10^{-12}$  приблизительно соответствует константе диссоциации ортофосфорной кислоты в третьей ступени, но она очень низка, например, по сравнению с константой диссоциации угольной кислоты по первой ступени. Молекула  $H_2O_2$  имеет строение косой цепи. В жидком состоянии  $H_2O_2$  ассоциирована даже более сильно, чем вода, вследствие образования водородных связей.

Судя по величинам окислительно-восстановительных потенциалов



пероксид водорода является сильным окислителем в кислой и щелочной средах. Только по отношению к таким сильным окислителям, как перманганат-ионы, он проявляет восстановительные свойства.

Разбавленные или 30%-ные растворы  $H_2O_2$  широко используют в качестве окислителей. В большинстве случаев в кислом растворе окисление пероксидом водорода протекает медленно, в то время как в щелочных растворах обычно быстро. Разложение пероксида водорода, которое можно рассматривать как самоокисление, наиболее быстро происходит в щелочном растворе.

Изучение окисления  $H_2O_2$  в водном растворе под действием хлора, перманганат-ионов, церия(IV) и т. д. и каталитического разложения, вызываемого железом(III), йодом, оксидом марганца(IV) и т. д., показало, что окислители не разрывают  $O-O$ -связь, а просто удаляют электроны.

Тем не менее очень многие реакции в растворах, протекающие с участием  $H_2O_2$ , а также и кислорода, являются свободнорадикальными. Наиболее важными из обнаруженных радикалов являются  $HO_2$  и  $OH$ .

Ионные пероксиды, содержащие  $O_2^{2-}$ -ионы, известны для щелочных и щелочноземельных металлов. Надпероксиды общей формулы  $MO_2$  образуют калий, рубидий и цезий, взаимодействуя с кислородом при давлении, близком к атмосферному.

Реакция с оксидом углерода(IV) находит применение в технике для его удаления и регенерации кислорода в замкнутых системах



Оксиды элементов классифицируют по различным признакам, в том числе по энтальпиям их образования. Несмотря на высокую положительную энтальпию образования  $O^{2-}$ -иона, энтальпии образования оксидов большинства металлов и оксидов некоторых неметаллов отрицательны. Можно было бы проводить классификацию и по величинам  $\Delta G_{обр}$ . В первом приближении изменением энтропии реакции можно пренебречь (вклад энтропийного фактора в  $\Delta G_{обр}$  для различных оксидов примерно одинаков) и заменить  $\Delta G_{обр}$  на  $\Delta H_{обр}^0$ . Таким образом, энтальпия образования служит мерой прочности связи в соединении.

Прочность связи находится в прямой зависимости от ее полярности. Полярность рассматриваемых связей элемент-кислород зависит от разности соответствующих электроотрицательностей. На этом основан принцип классификации оксидов по величине парциального заряда на атоме кислорода в данном соединении.

Разность электроотрицательностей определяет принадлежность соединения к тому или иному типу.

Оксиды элементов главных подгрупп со значительным парциальным зарядом на атоме кислорода являются ионными

соединениями ( $\text{Na}_2\text{O}$  – парциальный заряд на атоме кислорода  $-0,81$  усл. ед.,  $\text{CaO}$  – соответствующий заряд равен  $-0,57$  усл. ед.). Соединения с немного меньшим парциальным зарядом на атоме кислорода имеют полимерное строение, причем связь элемент–кислород в них приобретает в значительной степени ковалентный характер ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ): парциальные заряды на атоме кислорода составляют соответственно  $-0,24$  и  $-0,23$  усл. ед. И наконец, оксиды с атомами кислорода, на которых сосредоточен очень небольшой отрицательный заряд, представляют собой молекулярные вещества [ $\text{P}_4\text{O}_{10}$  ( $-0,13$ ),  $\text{CO}_2$  ( $-0,11$ ),  $\text{N}_2\text{O}_3$  ( $-0,05$ ) и другие оксиды азота, некоторые оксиды галогенов, например  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  ( $-0,01$ )]. Здесь в круглых скобках приведены парциальные заряды на атоме кислорода в усл. ед.

При увеличении разности электроотрицательностей в оксидах неметаллов происходит изменение типа соединений: мономерные молекулярные вещества → полимерные молекулярные вещества → полимерные соединения с высокой степенью агрегации → ионные соединения.

Важный отличительный признак полимерных соединений с высокой степенью агрегации (такой тип соединений часто встречается также у сульфидов, селенидов, нитридов и фосфидов) – металлический тип проводимости. Остальные свойства оксидов, такие как температуры кипения, плавления, летучесть, растворимость и др., определяются их принадлежностью к соединениям определенного типа.

Для молекулярного кислорода характерны реакции окисления-восстановления. Почти все реакции окисления кислородом протекают с выделением энергии. Однако при комнатной температуре молекулярный кислород довольно инертен. Например, он менее сильный окислитель, чем йодат, бром, азотная кислота или ионы  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .

При подведении к системе энергии из молекулярного кислорода получается атомарный, окислительный потенциал которого выше, чем озона или дифторида кислорода, и ненамного меньше, чем потенциал молекулярного фтора.

При использовании катализаторов окисление молекулярным кислородом происходит при комнатной температуре и нормальном давлении. Некоторые ионы и комплексы переходных металлов ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{V}$  и  $\text{Co}$ ) часто выступают в качестве «обратимых» переносчиков молекулярного кислорода, т. е. служат катализаторами окисления. При этом молекулярный кислород и ионы металлов образуют комплексы. Каталитические свойства ионов металлов в реакциях молекулярного

кислорода играют особо важную роль в биологических системах. Именно каталитический эффект позволяет объяснить окисление хрома(II) и железа(II) в воде, насыщенной кислородом (в воде, свободной от кислорода, они устойчивы).

Сера – химически активное вещество, особенно при повышенных температурах, облегчающих разрыв связей  $\text{S-S}$ . Она непосредственно соединяется со многими простыми веществами, за исключением инертных газов,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Te}$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Au}$ . Однако соединения серы с азотом, теллуром, йодом, платиной и золотом синтезированы косвенными методами.

Сера медленно реагирует с  $\text{H}_2$  при  $120^\circ\text{C}$  и значительно быстрее при температуре выше  $200^\circ\text{C}$ , образуя  $\text{H}_2\text{S}$ , сгорает во фторе с образованием  $\text{SF}_6$ . Реакция серы с хлором сильно ускоряется при нагревании: ее продуктами являются  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{SCl}_2$ . Во влажном воздухе сера медленно окисляется, на воздухе при  $250-260^\circ\text{C}$  сгорает до  $\text{SO}_2$ .

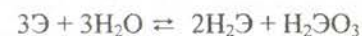
Реакционная способность серы определяется особенностью строения и прочностью связи  $\text{S-S}$  в молекулах  $\text{S}_n$ . Циклические молекулы  $\text{S}_8$  в твердой сере менее активны, чем бирадикальные цепочки  $\text{S}_8$ , образующиеся в расплаве. Получаемая фотолизом паров атомарная сера отличается очень высокой реакционной способностью.

Как и у молекулярного кислорода, у молекулярной серы возможны два электронных состояния: триплетное и синглетное с разными химическими активностями.

Основное триплетное состояние с двумя неспаренными электронами лежит на  $110,52$  кДж/моль ниже возбужденного синглетного состояния без неспаренных электронов. Например, парафиновые углеводороды инертны к триплетной сере, но в присутствии синглетной серы образуют меркаптаны:  $\text{RH} + \text{S} \rightarrow \text{RSH}$ .

Селен, теллур и полоний соединяются непосредственно с большинством простых веществ, хотя и труднее, чем  $\text{O}_2$  и  $\text{S}$ . Среди таких соединений наиболее устойчивы селениды, теллуриды и полониды металлов, но их устойчивость ниже, чем аналогичных оксидов и сульфидов.

Подобно галогенам сера, селен и теллур диспропорционируют в воде:



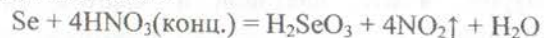
Равновесие существенно смещается в сторону продуктов реакции при кипячении и в присутствии щелочей:



В расплавах щелочей сера, селен и теллур могут быть окислены до высшей степени окисления:



Сера, селен и теллур не реагируют с кислотами, не обладающими окислительными свойствами. Однако полоний растворяется в серной, плавиковой, соляной кислотах, что вполне согласуется с металлическим характером полония. При нагревании сера, селен и теллур реагируют с концентрированными растворами серной или азотной кислот:



Разбавленная азотная кислота окисляет теллур до теллуристой кислоты  $\text{H}_2\text{TeO}_3$ , концентрированная – до оксогидроксонитрата  $\text{Te}_2\text{O}_3(\text{OH})\text{NO}_3$ , а хлорноватая – до ортотеллуровой кислоты  $\text{H}_6\text{TeO}_6$ .

## 7. Соединения с водородом

### 7.1. Структура молекул $\text{H}_2\text{Э}$

Строение молекул гидридов халькогенов  $\text{H}_2\text{Э}$  можно проанализировать с помощью метода молекулярных орбиталей (МО). В качестве примера рассмотрим схему молекулярных орбиталей молекулы воды (рис.3)

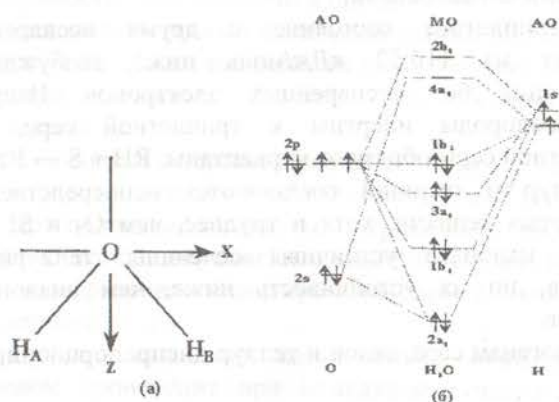


Рис.3. Схема расположения координатных осей (а) и энергетическая диаграмма орбиталей молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  (б)

Для построения схемы МО молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  совместим начало координат с атомом кислорода, а атомы водорода расположим в плоскости  $xz$  (рис.3). Перекрытие  $2s$ - и  $2p$ -АО кислорода с  $1s$ -АО водорода показано на рис.4.

В формировании МО принимают участие АО водорода и кислорода, обладающие одинаковой симметрией и близкими энергиями. Однако вклад АО в образование МО разный, что отражается в разных величинах коэффициентов в соответствующих линейных комбинациях АО. Взаимодействие (перекрытие)  $1s$ -АО водорода,  $2s$ - и  $2p_z$ -АО кислорода приводит к образованию  $2a_1$  – связывающей и  $4a_1$  – разрыхляющей МО.

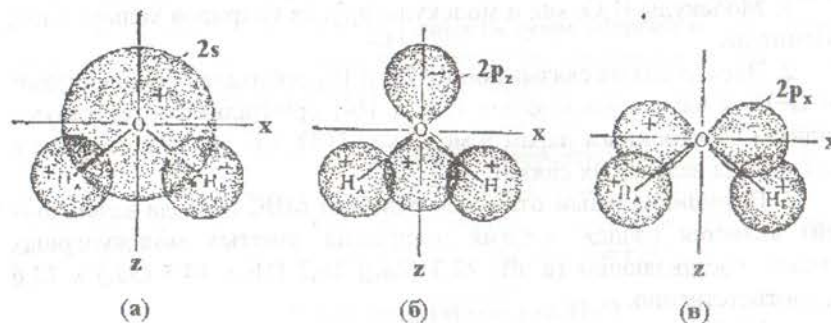


Рис.4. Перекрытие  $2s$ - (а),  $2p_z$ - (б) и  $2p_x$ - (в) орбиталей атома кислорода с  $1s$ -орбиталями двух атомов водорода молекулы воды

$$c_1\phi(2s_o) + c_2\phi(2p_{z,o}) + c_3\phi(1s_H) = \phi_{MO}(2a_1)$$

$$c_4\phi(2s_o) + c_5\phi(1s_H) - c_6\phi(2p_{z,o}) = \phi_{MO}(4a_1)$$

При этом в энергию связывающей МО увеличенный вклад вносит АО с более низкой энергией, а в энергию разрыхляющей МО – атомная орбиталь с более высокой энергией. С учетом этого  $c_1 \gg c_2$ , а  $c_5 > c_4$  и  $c_6$ . При перекрытии  $2p_x$ -АО кислорода и  $1s$ -АО водорода образуются  $1b_1$  – связывающая и  $2b_1$  – разрыхляющая МО:

$$c_7\phi(2p_{x,o}) + c_8\phi(1s_H) = \phi_{MO}(1b_1) \quad (c_7 \gg c_8)$$

$$c_9\phi(2p_{x,o}) - c_{10}\phi(1s_H) = \phi_{MO}(2b_1) \quad (c_9 \gg c_{10})$$

$2p_z$ -АО кислорода и  $1s$ -АО водорода образуют также  $3a_1$  – практически несвязывающую МО.

$$c_{11}\phi(2p_z) + c_{12}\phi(1s_H) = \phi_{MO}(3a_1)$$

так как  $c_{11} \gg c_{12}$  (рис.4в) из-за слабого перекрытия атомных орбиталей.  $2p_y$ -орбиталь кислорода расположена перпендикулярно плоскости  $xz$ , по условиям симметрии не перекрывается с  $1s$ -орбиталями атома водорода и поэтому дает  $1b_2$  – несвязывающую орбиталь (рис.3б).

Взаимодействие четырех атомных орбиталей кислорода ( $2s$ -,  $2p_x$ -,  $2p_y$ -,  $2p_z$ ) и двух  $1s$ -орбиталей атомов водорода приводит к образованию шести молекулярных орбиталей: двух связывающих ( $2a_1$  и  $1b_1$ ), двух несвязывающих ( $3a_1$  и  $1b_2$ ) и двух разрыхляющих ( $4a_1$  и  $2b_1$ ). Восемь электронов атомов водорода и кислорода размещаются попарно на двух связывающих и двух несвязывающих орбиталях. Из схемы, изображенной на рис.3б, можно сделать следующие выводы.

1. Молекулы  $H_2O$ , как и молекулы других гидридов халькогенов, диамагнитны.

2. Электроны на связывающих  $2a_1$  и  $1b_1$  орбиталях обеспечивают связи  $O-H$ , а на несвязывающих ( $3a_1$  и  $1b_2$ ) орбиталях соответствуют свободным электронным парам в молекуле  $H_2O$ , как это описывается в рамках метода валентных связей.

3. Принципиальным отличием ММО от МВС (метода валентных связей) является разная энергия ионизации занятых молекулярных орбиталей, составляющая (в эВ) 27,3 ( $2a_1$ ); 16,2 ( $1b_1$ ); 14,5 ( $3a_1$ ) и 12,6 ( $1b_2$ ), соответственно.

4. ММО (в отличие от МВС) позволяет оценить разницу в энергиях молекулярных орбиталей: (Е, эВ). В частности, существенным является различие в энергии двух несвязывающих орбиталей  $3a_1$  и  $1b_2$ . Это обусловлено различной природой орбиталей –  $1b_2$  локализована на атоме кислорода, тогда как  $3a_1$  образована с участием АО водорода и кислорода и не является локализованной. Локализация электронов на  $1b_2$  МО приводит к тому, что отрицательный заряд в молекуле  $H_2O$  сосредоточен вблизи атома кислорода, а положительный – вблизи атомов водорода. Таким образом, молекула  $H_2O$  оказывается полярной (дипольный момент  $\mu = l \cdot q = 1,84 D$ ). Это соответствует и простым соображениям электроотрицательности: – связывающие электроны смещаются к более электроотрицательному атому.

Так как у молекулы  $H_2O$  в образовании связей принимают в основном участие  $2p$ -орбитали кислорода и  $1s$ -орбитали водорода, то можно ожидать, что угол  $H-O-H$  должен быть близким к  $90^\circ$ . Однако из эксперимента следует, что этот угол равен  $104,5^\circ$ . Причина такого различия заключается в том, что этот угол соответствует минимуму энергии. Согласно квантово-механическим расчетам, энергия молекулы

зависит не только от энергии молекулярных орбиталей и числа электронов на них, но и от валентного угла  $H-O-H$ . В приближении МВС увеличение угла  $H-O-H$  от  $90^\circ$  (характерного для взаимодействия  $p$ -орбиталей) до  $104,5^\circ$  связано с взаимным отталкиванием положительно заряженных атомов водорода.

При переходе от  $H_2O$  к  $H_2S$ ,  $H_2Se$  и  $H_2Te$  диаграммы МО изменяются, что обусловлено увеличением энергий исходных АО халькогенов:  $E_{3s} = -20,7$  эВ;  $E_{3p} = -12,0$  эВ;  $E_{4s} = 20,8$  эВ;  $E_{4p} = 11,9$  эВ. Поэтому растет участие  $ns$ -атомных орбиталей халькогена в образовании молекулярных орбиталей. При этом несвязывающий характер орбиталей  $nb_2$  сохраняется, а связывающий характер орбиталей  $2a_1$  усиливается. В целом, по мере увеличения энергии атомных орбиталей  $ns$ - и  $np$ - уменьшается разность сумм энергий молекулярных и атомных орбиталей, которые характеризуют прочность молекул  $H_2E$ . Вклады  $np$ -АО атомов халькогенов в энергию МО уменьшаются, и соответственно понижается локализация электронов на атомах халькогенов и полярность молекул. Вероятно, благодаря этому уменьшаются валентные углы  $H-E-H$  в молекулах. Именно так, с точки зрения теории МО ЛКАО, объясняется понижение устойчивости молекул  $H_2S$ ,  $H_2Se$ ,  $H_2Te$  по сравнению с молекулой  $H_2O$ .

## 7.2. Свойства гидридов $H_2E$

По мере увеличения размера атомов халькогенов длина связи  $H-E$  увеличивается, а ее энергия, и, следовательно, энергия Гиббса образования ( $\Delta_r G^\circ$ ) и термодинамическая стабильность  $H_2E$ , уменьшаются. Термическая устойчивость и прочность связей уменьшается от  $H_2S$  к  $H_2Po$ . Хотя чистый  $H_2Se$  термически устойчив до  $280^\circ$ ,  $H_2Te$  и  $H_2Po$  термодинамически неустойчивы по отношению к составляющим их элементам в свободном виде. Понижение устойчивости молекул  $H_2S$ ,  $H_2Se$ ,  $H_2Te$  по сравнению с  $H_2O$  объясняется ростом размеров  $np$ -орбиталей и уменьшением их перекрытия с  $1s$ -орбиталями атомов водорода.

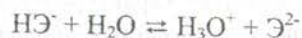
Изменение угла  $H-E-H$  в ряду  $H_2O - H_2S - H_2Se - H_2Te$  с точки зрения МВС можно объяснить тем, что с ростом размеров атомов халькогенов отталкивание между атомами водорода, а значит, и величина угла  $H-E-H$  уменьшаются.

Все простые соединения с водородом – гидриды  $H_2E$  – чрезвычайно ядовитые газы с отвратительным запахом. С ростом массы и размеров молекул  $H_2E$  усиливается межмолекулярное взаимодействие

и, как следствие, повышаются температуры и энтальпии плавления и кипения. Аномально высокие температуры фазовых переходов у воды объясняются усилением межмолекулярного взаимодействия за счет образования водородных связей.

Газообразные гидриды  $H_2E$  растворимы в воде примерно одинаково: насыщенный раствор  $H_2S$  при атмосферном давлении и  $25^\circ C$  имеет концентрацию 0,1 моль/л. В водных растворах  $H_2E$  ведут себя как слабые двухосновные кислоты. Сила кислот возрастает от серы к теллуру благодаря понижению энергии связи Э–Н и облегчению протолитического взаимодействия с водой.

При пропускании в воду  $H_2S$ ,  $H_2Se$  и  $H_2Te$  идет протолитическая реакция (в две стадии):



Вторая стадия протолитической реакции сдвинута вправо в гораздо меньшей степени, чем первая. Это видно из значений констант диссоциации кислот (таблица 3):

Таблица 3. Константы диссоциации кислот  $H_2E$

	$H_2O$	$H_2S$	$H_2Se$	$H_2Te$
$pK_1$	15,74	6,92	3,89	2,64
$pK_2$	-	$\approx 13,0$	10,0	5,0

Средние соли этих кислот, то есть сульфиды, селениды и теллуриды, встречаются в природе как минералы и руды металлов и служат источником их получения. На различной растворимости сульфидов в растворах с регулируемой кислотностью основаны методы разделения и аналитического определения металлов.

Рассмотрим в первом приближении процесс осаждения трудно растворимых сульфидов двухвалентных металлов из растворов их солей при действии газообразного  $H_2S$ .

В насыщенном водном растворе  $H_2S$  концентрация протонов определяется растворимостью сероводорода и его константами диссоциации:

$$K_1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = 1,05 \cdot 10^{-7} \quad \text{и} \quad K_2 = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 1,23 \cdot 10^{-13}$$

$$K_1 \cdot K_2 = \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} = 1,05 \cdot 10^{-7} \cdot 1,23 \cdot 10^{-13} = 1,3 \cdot 10^{-20}$$

Отсюда следует, что  $[H^+]^2[S^{2-}] = 1,3 \cdot 10^{-20} \cdot [H_2S] = 1,3 \cdot 10^{-21}$ . Поскольку  $K_2$  меньше  $K_1$  на 6 порядков, то основной вклад в концентрацию  $[H^+]$  в растворе  $H_2S$  вносит  $K_1$ . Таким образом,

$$[H^+] = [HS^-] = \sqrt{1,05 \cdot 10^{-7} \cdot [H_2S]} \approx 10^{-4}$$

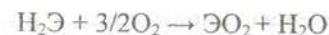
При подстановке этого значения в соотношение  $[H^+]^2[S^{2-}] = 1,3 \cdot 10^{-21}$  получаем, что концентрация ионов  $S^{2-}$  в насыщенном растворе  $H_2S$  равна  $\sim 1,3 \cdot 10^{-13}$ . Учитывая эту величину, можно оценить:

1) Будет ли осаждаться сульфид меди(II) при действии  $H_2S$  на раствор 0,01 М  $CuSO_4$  ( $PP = 1,4 \cdot 10^{-36}$ )?

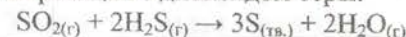
2) Будет ли осаждаться сульфид марганца(II) при действии  $H_2S$  на раствор 0,01 М  $MnSO_4$  ( $PP = 1,1 \cdot 10^{-13}$ )?

(1. Ионное произведение,  $[Cu^{2+}][S^{2-}] = 10^{-2} \cdot 1,3 \cdot 10^{-13} = 1,3 \cdot 10^{-15}$ , превышает  $PP$ , и осадок выпадает. 2) Ионное произведение,  $[Mn^{2+}][S^{2-}] = 10^{-2} \cdot 1,3 \cdot 10^{-13} = 1,3 \cdot 10^{-15}$ , не достигает  $PP$ , и осадок не образуется.)

Халькогеноводороды сгорают на воздухе с образованием оксидов Э(IV):



В кислых растворах  $H_2E$  ведут себя как мягкие восстановители. Восстановительные свойства  $H_2E$  усиливаются при переходе от  $H_2O$  к  $H_2Po$ , о чем свидетельствуют значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов (табл.4). Кислород, галогены, кислоты-окислители, перманганат-ионы быстро и количественно взаимодействуют с водными растворами халькогеноводородов, выделяя халькоген в форме простых веществ Э. Сероводород в зависимости от условий проведения реакции может окисляться до серы, оксида серы(IV), тиосульфата, полиитионатов, серной кислоты. Для сероводорода характерна реакция с диоксидом серы:

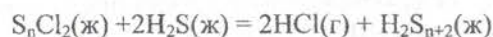


Если через водный раствор оксида серы(IV) пропускать сероводород, то получают так называемую *жидкость Вакенродера* – раствор, содержащий *политионовые кислоты*. Под политионовыми кислотами понимают соединения общей формулы  $H_2S_xO_6$ , где  $x$  может принимать значения от трех до шести и, вероятно, еще более высокие. Дитионовая кислота  $H_2S_2O_6$  не относится к политионовым кислотам. В основном жидкость Вакенродера содержит тетратионовую и пентатионовую кислоты. При действии сернистой кислоты на

сероводород в качестве промежуточных продуктов получают тиосерная кислота  $H_2S_2O_3$  и тритионовая кислота  $H_2S_3O_6$ .

Сере свойственно образование полисульфанов  $H_2S_n$ . Соединения с  $n = 2-8$  выделены в индивидуальном состоянии, более высокие гомологи – пока только в виде смесей. У селена и теллура в результате окисления селенидов и теллуридов в растворах осаждающиеся простые вещества взаимодействуют с халькогенидами, образуя полиселениды и полителлуриды ( $Na_2Se_4$ ,  $Na_2Te_6$ ). Однако отвечающие им водородные соединения не выделены.

Полисульфаны синтезируют различными путями:



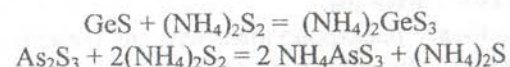
Молекулы полисульфанов образованы неразветвленными цепочками из атомов серы. Они неустойчивы, легко диспропорционируют на  $H_2S$  и свободную серу. Бесцветный дисульфан

Таблица 4. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы

Реакции	$E^0, В$
$1/2O_2(г) + 2\bar{e} + 2H^+ = H_2O$	+1.229
$S(тв) + 2\bar{e} + 2H^+ = H_2S(г)$	+0.174
$S(тв) + 2\bar{e} + 2H^+ = H_2S(p)$	+0.144
$Se(тв) + 2\bar{e} + 2H^+ = H_2Se(г)$	-0.082
$Se(тв) + 2\bar{e} + 2H^+ = H_2Se(p)$	-0.155
$Te(тв) + 2\bar{e} + 2H^+ = H_2Te(г)$	-0.441
$Te(тв) + 2\bar{e} + 2H^+ = H_2Te(p)$	-0.464
$Po(тв) + 2\bar{e} = Po^{2-}$	-1.400

$H_2S_2$  является аналогом пероксида водорода  $H_2O_2$ , он имеет аналогичное строение и проявляет окислительные свойства. С помощью  $H_2S_2$

окисляют сульфиды  $GeS$  и  $SnS$  до тиопроизводных  $Ge(IV)$  и  $Sn(IV)$ , а сульфиды  $As_2S_3$  и  $Sb_2S_3$  – до тиопроизводных  $As(V)$  и  $Sb(V)$ :

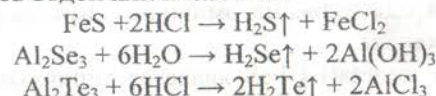


### 7.3. Получение гидридов $H_2Э$

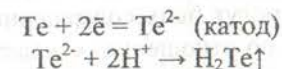
Среди гидридов серы, селена, теллура и полония единственным термодинамически стабильным оказывается сероводород  $H_2S$ . Необходимо отметить его сильную токсичность и опасность для человека, сравнимую с синильной кислотой  $HCN$ .

$H_2S$  и в некоторой степени  $H_2Se$  могут быть получены непосредственно из простых веществ.  $H_2Te$  и  $H_2Po$  синтезировать таким образом невозможно из-за их термической неустойчивости.  $H_2Te$  выше  $0^\circ C$  распадается во влажном воздухе и на свету.  $H_2Po$  еще менее устойчив и может быть получен лишь в следовых количествах при растворении магния (покрытого полонием) в  $HCl$  (0,2 моль/л).

Гидриды халькогенов легко синтезируют, обрабатывая халькогениды металлов водой или кислотами:



$H_2Te$  удобно также получать катодным восстановлением теллура при  $0^\circ C$ . Анодом служит платиновый электрод, а электролитом – 50%-ная серная кислота



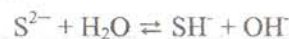
### 8. Халькогениды металлов

Большинство элементов в свободном виде с ярко выраженным металлическим характером реагируют непосредственно с серой, селеном, теллуrom и, насколько известно, с полонием. Часто взаимодействие протекает очень легко, например, ртуть реагирует с серой при комнатной температуре. Получены разнообразные бинарные соединения со сложными структурами. Природа продуктов обычно зависит также от соотношения концентраций реагирующих веществ, от



температуры реакции и других условий. Многие элементы образуют разные соединения и иногда длинные ряды соединений с данным халькогеном. Наиболее изучены сульфиды, а селениды и теллуриды во многом часто весьма близки им.

Только наиболее электроположительные элементы – щелочные и щелочноземельные – образуют по существу ионные сульфиды. Они являются сульфидами, растворяющимися в воде и кристаллизующимися в простых решетках ионного типа. В водных растворах сульфид-ионы энергично гидролизуются



Водные растворы полисульфидов можно получить кипячением растворов сульфидов с серой.

Большинство металлических сульфидов нельзя правильно описать, если считать их в основном ионными. Часто они имеют своеобразную стехиометрию, чаще это скорее нестехиометрические фазы, чем соединения в классическом понимании. Весьма часто полиморфные соединения и многие из них имеют свойства сплавов или полупроводников. Сульфиды металлов более ковалентны, чем оксиды, поэтому имеется только ограниченная и, конечно, не стехиометрическая аналогия между оксидом и сульфидом данного металла. Очень часто в действительности сульфид и оксид характеризуются одинаковыми эмпирическими формулами, но имеют различные структуры.

Сульфид железа(II) FeS является типичным примером хорошо изученного нестехиометрического сульфида. Давно известно, что образцы с соотношением Fe/S, точно равным единице, встречаются крайне редко. В общем случае – это не соединения в классическом смысле, а фазы, которые могут быть совершенными, а именно FeS, но могут быть дефицитными по отношению к железу (некоторые позиции железа в решетке вакантны). Таким образом, отдельные структуры с предполагаемым составом Fe<sub>6</sub>S<sub>7</sub> лучше представлять в виде Fe<sub>0,895</sub>S.

Другим классом являются дисульфиды FeS<sub>2</sub>, CoS<sub>2</sub> и ряд других. Все они имеют дискретные единицы S<sub>2</sub> с расстоянием S–S, почти точно равным ожидаемому расстоянию для простой S–S-связи.

Процессы получения многих металлов сводятся к переработке их сульфидов.

При обработке сульфидов на воздухе возможны три пути:

1. Превращение в оксид;

2. Образование водорастворимых сульфатов для использования в процессах гидрометаллургии;

3. Окисление до металлов ( $HgS + O_2 \rightarrow Hg + SO_2$ ).

Эти возможности могут быть оценены с помощью фазовой диаграммы трехкомпонентной системы M – S – O<sub>2</sub>, построенной в логарифмических координатах давлений SO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>. Такие диаграммы рассматривают в специальной литературе.

## 9. Галогениды халькогенов

Среди различных классов соединений халькогенов их галогениды наиболее многочисленны и разнообразны. Синтезированы и выделены галогенидные соединения, содержащие атомы халькогенов в различных степенях окисления – от низших (S<sub>n</sub>Cl<sub>2</sub> и S<sub>n</sub>Br<sub>2</sub> (n = 3-8), Te<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>X<sub>2</sub> и Se<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (X = F, Cl, Br, I) до высших (ЭФ<sub>6</sub>). Прочность химических связей сера-галоген (табл.5) понижается от F к I, благодаря чему, например, не образуются бинарные иодиды серы и селена:

Таблица 5. Энергия связи сера-галоген

Связь	S–F	S–Cl	S–Br	S–I
Энергия, кДж/моль	327	271	218	~170

Галогениды халькогенов преимущественно синтезируют взаимодействием простых веществ либо восстановлением высших галогенидов свободными халькогенами:  $SeX_4 + Se \rightarrow Se_2X_2$ .

Фториды во многом отличаются от других галогенидов по устойчивости, химической активности и составу. Соединения FSSF (1,2-дифтородисульфид) и SSF<sub>2</sub> (1,1-дифтородисульфид или тионилфторид) и аналогичные S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и Se<sub>2</sub>F<sub>2</sub> представляют редкие в неорганической

химии примеры структурной изомерии F-S-S-F и

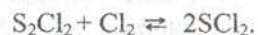


В воде они быстро гидролизуются с выделением S<sub>8</sub>, HX и смеси политионовых кислот, например



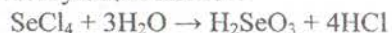
$S_2Cl_2$  широко используется в качестве вулканизатора резины и хлорирующего реагента при вскрытии некоторых минералов.

Дигалогениды  $ЭX_2$  можно получить галогенированием молекул  $Э_2X_2$ :



$ЭX_2$  характеризуются низкими температурами кипения. Молекулы  $ЭX_2$  имеют угловую форму. Устойчивость дигалогенидов возрастает к Po.

Наиболее многочисленны тетрагалогениды, которые синтезируют различными путями:  $Э + X_2$ ,  $ЭO_2 + X_2$ ,  $CCl_4 + ЭO_2$  и т.д. Структуры газообразных молекул  $SF_4$  и  $SeF_4$  описываются по методу отталкивания валентных электронных пар и представляют собой тригональную бипирамиду с экваториальной позицией, занятой неподеленной электронной парой. Благодаря этому структура сильно искажается: экваториальный угол между связями F-S-F уменьшается от идеального  $120^\circ$  до  $103^\circ$ , и аксиальные атомы  $F_{акс}$  отталкиваются к атомам  $F_{эkv}$ . При этом идеальный угол  $F_{акс}-S-F_{акс}$   $180^\circ$  уменьшается до  $179^\circ$ , а длина связей S- $F_{акс}$  и S- $F_{эkv}$  оказывается разной (рис. 5а). Влияние неподеленной электронной пары у  $SeF_4$  еще более сильное: угол  $F_{акс}-Se-F_{акс}$  уменьшается до  $169,2^\circ$ . Тетрахлорид серы  $SCl_4$  весьма неустойчив и распадается выше  $-20^\circ C$ . Для твердых галогенидов  $SeX_4$  и  $TeX_4$  характерно образование тетрамеров. Тетрагалогениды полония имеют солеобразный характер. Тетрагалогениды S, Se, Te и Po, будучи кислотными соединениями, сравнительно легко гидролизуются с образованием соответствующих кислот:



и взаимодействуют с галогенидами металлов:



и



Образование комплексных галогенидов свойственно также и полонию:

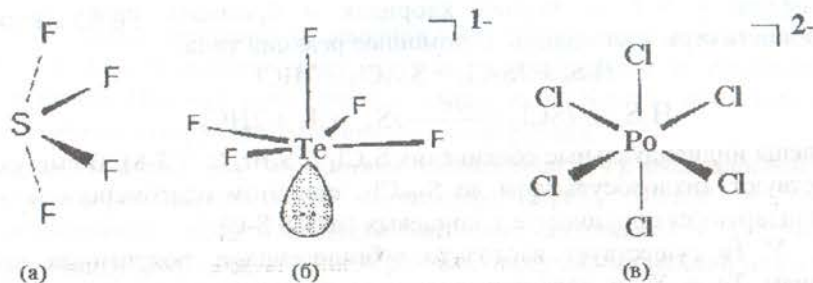
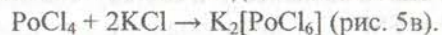
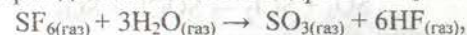


Рис. 5. Пространственное строение молекул и ионов галогенидов халькогенов:  $SF_4$  (а),  $[TeF_5]^-$  (б),  $[PoCl_6]^{2-}$  (в)

Геометрическая форма комплексных ионов  $[SeCl_6]^{2-}$  и  $[TeF_6]^{2-}$  соответствует правильному октаэдру, а иона  $[TeF_5]^-$  – пирамиде, поскольку одна из вершин октаэдра занята неподеленной электронной парой Te (IV).

Из галогенидов халькогенов в высшей степени окисления получены гексафториды  $SF_6$ ,  $SeF_6$  и  $TeF_6$ . Среди всех галогенидов  $SF_6$  выделяется устойчивостью и химической инертностью. Газообразный при комнатной температуре  $SF_6$  не имеет запаха и вкуса, не горит, выдерживает нагревание до  $500^\circ C$  без разложения, не взаимодействует с большинством металлов и неметаллов даже при нагревании. По отношению к воде  $SeF_6$  напоминает  $SF_6$ , но разлагается водными растворами KI и  $Na_2S_2O_3$ .  $TeF_6$  в течение суток гидролизуются полностью.

Относительная устойчивость  $SF_6$  по сравнению с  $SF_4$  обусловлена кинетическими факторами. Шесть атомов фтора стерически экранируют атом серы и мешают приближению возможных атакующих групп. Термодинамически же гидролиз  $SF_6$  возможен:

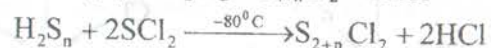
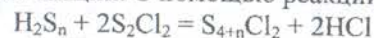


поскольку изменение энергии Гиббса этого процесса составляет  $\Delta G^\circ = -301,2$  кДж. В связи с инертностью и исключительными диэлектрическими свойствами  $SF_6$  широко используется в качестве газообразного изолятора в высоковольтных аппаратах.

Помимо названных, синтезированы низшие галогениды  $S_nX_2$  ( $X = Cl, Br, n = 3-8$ ).

Благодаря меньшей электроотрицательности хлора и брома по сравнению со фтором и меньшей энергии связей S-Cl и S-Br по

отношению к S-F в низших хлоридах и бромидах проявляется способность серы к катенации. С помощью реакций типа:



выделены индивидуальные соединения  $\text{S}_n\text{Cl}_2$  и  $\text{S}_n\text{Br}_2$  ( $n = 3-8$ ). В смесях существуют дихлоросульфаны до  $\text{S}_{100}\text{Cl}_2$ , при этом олигомеры -  $\text{S}_n$  - стабилизируются образованием концевых связей S-Cl.

У Te существует несколько субгалогенидов, полученных по реакциям  $\text{Te} + \text{X}_2$  и характеризующихся наличием зигзагообразных гомоатомных цепей из атомов теллура. Эти цепи во многом аналогичны цепям в свободном теллуре.

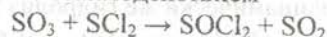
## 10. Оксогалогениды

Среди тионилгалогенидов известны  $\text{SOF}_2$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{SOBr}_2$ . Аналогичные соединения получены для селена.  $\text{SOF}_2$  и  $\text{SOCl}_2$  представляют собой бесцветные легко летучие жидкости. Соединения селена обладают более высокими температурами плавления и кипения. Молекулы  $\text{EOX}_2$  характеризуются пирамидальным строением с неподеленной электронной парой, направленной от плоскости  $\text{OX}_2$  (рис. 6)

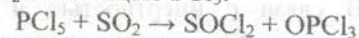


Рис. 6. Пространственное строение молекулы тионилхлорида  $\text{SOCl}_2$

Практически важен тионилхлорид  $\text{SOCl}_2$ . Его получают в промышленном масштабе взаимодействием



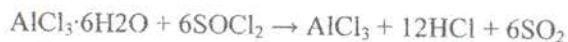
В лаборатории тионилхлорид с хорошим выходом образуется при хлорировании  $\text{SO}_2$  с помощью  $\text{PCl}_5$ :



Соединения  $\text{EOX}_2$  быстро разлагаются водой:

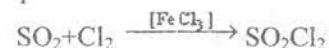


с образованием двух кислот и поэтому являются галогенангидридами Э(IV) кислоты. На этой реакции основано использование  $\text{SOCl}_2$  в качестве эффективного осушителя и для получения безводных хлоридов металлов:



Выше температуры кипения ( $76^\circ\text{C}$ )  $\text{SOCl}_2$  распадается на  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{Cl}_2$ , благодаря чему служит хлорирующим и окисляющим реагентом. Помимо этого, тионилхлорид, как и  $\text{SeOCl}_2$ , используется в качестве ионизирующего неводного растворителя.

Подобно оксогалогенидам халькогенов (IV), оксогалогенидные производные серы, селена и теллура  $\text{SO}_2\text{X}_2$ ,  $\text{SeO}_2\text{X}_2$  и  $\text{TeO}_2\text{F}_2$  представляют собой химически активные соединения и в обычных условиях существуют в виде бесцветных летучих жидкостей или газов. Наиболее важное из них соединение, **сульфурилхлорид**  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , синтезируют в промышленном объеме прямым хлорированием  $\text{SO}_2$  в присутствии катализатора:



Соединение устойчиво до  $300^\circ\text{C}$  и затем диссоциирует на  $\text{SO}_2$  и  $\text{Cl}_2$ . По этой причине используется в качестве хлорирующего и окислительного реагента.

$\text{SO}_2\text{Cl}_2$  может рассматриваться как хлорангидрид серной кислоты:



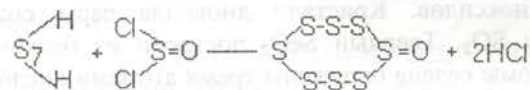
Молекулы  $\text{SO}_2\text{X}_2$  представляют собой искаженные тетраэдры с находящимися внутри них атомами серы и с углами O-S-O, близкими к  $120^\circ$  ( $120-126^\circ$ ).

## 11. Оксиды халькогенов

Наиболее важными являются оксиды халькогенов Э(IV) - ( $\text{EO}_2$ ) и Э(VI) - ( $\text{EO}_3$ ). Для серы же известен и ряд других нестабильных оксидов. Оксид  $\text{S}_2\text{O}$  получают пропусканием тионилхлорида над сульфидом серебра



Оксид  $\text{S}_8\text{O}$  получают из  $\text{H}_2\text{S}_7$  и  $\text{SOCl}_2$ :

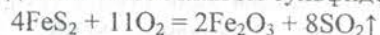


или окислением  $\text{S}_8$

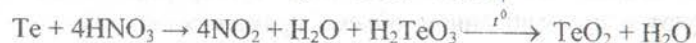
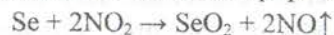
трифторуксусной кислотой.

### 11.1. Оксиды халькогенов Э(IV): получение, строение и физические свойства

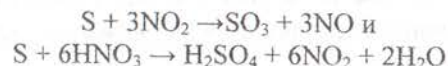
Оксид серы(IV) синтезируют непосредственным сжиганием серы на воздухе или длительным отжигом сульфидов:



Оксиды селена(IV) и теллура(IV) образуются при обработке простых веществ диоксидом азота, концентрированной  $\text{HNO}_3$ :



Однако в результате такой же обработки серы образуются производные S(VI):



Оксид полония(IV) можно получить слабым нагреванием ( $250^\circ\text{C}$ ) металла на воздухе.

Физические свойства оксидов халькогенов  $\text{EO}_2$  представлены в табл. 6.

С увеличением размера атома Э халькогена возрастает длина связи Э–О и усиливается межмолекулярное взаимодействие: при стандартных условиях  $\text{SO}_2$  – газ, а  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{TeO}_2$  и  $\text{PoO}_2$  – твердые вещества.

Оксид серы(IV) – бесцветный газ с резким запахом, угнетающе действующий на растения. Молекула  $\text{SO}_2$  изоэлектронна молекуле озона и имеет угловую форму: валентный угол О–S–О равен  $119^\circ$ . Кратность связи S–O составляет 1,5.

Наличие неподеленной электронной пары (электронной плотности) вблизи атома серы объясняет полярность и высокую реакционную способность молекулы  $\text{SO}_2$ .

Увеличение размера атомов в ряду S – Se – Te – Po отражается в строении твердых диоксидов. Кристалл диоксида серы содержит дискретные молекулы  $\text{SO}_2$ . Твердый  $\text{SeO}_2$  построен из бесконечных цепочек, в которых атомы селена окружены тремя атомами кислорода в виде пирамиды  $\{\text{SeO}_3\}$  с концевым атомом кислорода. В двух полиморфных модификациях  $\alpha$ - и  $\beta$ - $\text{TeO}_2$  содержатся группы  $\{\text{TeO}_4\}$  типа искаженных тригональных бипирамид, соединенных ребрами или вершинами.  $\text{TeO}_2$  и особенно  $\text{PoO}_2$  со структурой типа  $\text{CaF}_2$  по существу ионные соединения.

Таблица 6. Свойства оксидов  $\text{EO}_2$

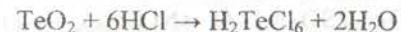
Свойства	$\text{SO}_2$	$\text{SeO}_2$	$\text{TeO}_2$	$\text{PoO}_2$
Длина связи Э–О, нм	0,143	0,161	0,183	
Угол ОЭО, град	119,3	125	110	
Дипольный момент, D	1,67	2,70		
$\Delta G_f^0$ , кДж/моль	-300 (г.)	-172(ТВ)	-265 (ТВ)	-192 (ТВ)
$t_{\text{пл.}}$ , $^\circ\text{C}$	-75	337(возг.)	733	552 (разл.)
$t_{\text{кип.}}$ , $^\circ\text{C}$	-10	-	1257	-

С ростом радиуса увеличиваются и координационные числа атомов халькогенов в оксидах Э(IV) от 2 ( $\text{SO}_2$ ) до 3 ( $\text{SeO}_2$ ), 4 ( $\text{TeO}_2$ ) и 8 ( $\text{PoO}_2$ ).

### 11.2. Химические свойства оксидов $\text{EO}_2$

$\text{SO}_2$  хорошо растворяется в воде (39,3 объема в 1 объеме  $\text{H}_2\text{O}$  при  $20^\circ\text{C}$ , то есть около 10% по массе) с образованием гидратов  $\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Раствор имеет кислую реакцию, но в индивидуальном виде  $\text{H}_2\text{SO}_3$  не выделена из-за ее термодинамической неустойчивости.

Твердый диоксид селена также хорошо растворим в воде, и при этом образуется селенистая кислота  $\text{SeO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SeO}_3$ .  $\text{TeO}_2$  и  $\text{PoO}_2$  в воде не растворяются в силу высокой энергии кристаллической решетки. В щелочной среде  $\text{TeO}_2$  образует теллуриды металлов  $\text{TeO}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{TeO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ . Оксид теллура(IV) легко растворяется в разбавленной  $\text{HCl}$ :

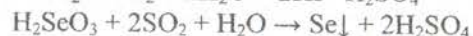
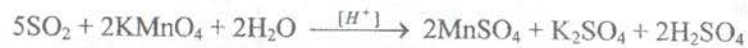


Аналогичные соединения известны и у других элементов:  $\text{H}_2\text{PbCl}_6$ ,  $\text{H}_2\text{TiCl}_6$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ .

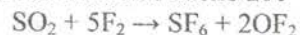
$\text{PoO}_2$  со щелочами взаимодействует лишь при сплавлении, а в реакциях с кислотами проявляет основные свойства:



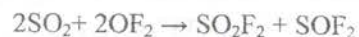
Восстановительные свойства оксида серы(IV) обусловлены присутствием в его молекуле неподеленной электронной пары. Оксид серы(IV) взаимодействует с окислителями различной силы (свободные галогены, хлорная, бромная и йодная вода; растворы  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  и др.), образуя различные производные S(VI):



Реакция с фтором начинается около  $200^\circ\text{C}$  с образованием  $\text{SF}_6$ :

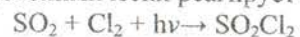


При повышении температуры ( $300\text{--}500^\circ\text{C}$ ) протекает вторичный процесс:



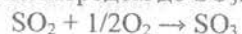
В зависимости от соотношений реагентов возможно образование ряда оксофторидов серы:  $\text{SOF}_2$ ,  $\text{SOF}_4$  и  $\text{SF}_5\text{OF}$ .

Диоксид серы фотохимически реагирует с  $\text{Cl}_2$ :



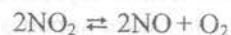
Первичным процессом служит фотохимическая диссоциация молекулы  $\text{Cl}_2$  на два радикала  $\text{Cl}$ .

Важнейший процесс для химической промышленности и экологии – окисление  $\text{SO}_2$  кислородом до  $\text{SO}_3$ :



в технике осуществляется при повышенной температуре с использованием катализатора  $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{O}$ .

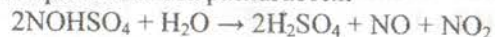
При отсутствии воды выше  $210^\circ\text{C}$  оксид серы(IV) реагирует с  $\text{NO}_2$ , образуя нитрозилдисульфурную кислоту  $(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7$ :



В присутствии следов воды на стенках колбы обнаруживаются  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NOHSO}_4$ :



Нитрозилсерная кислота разлагается:



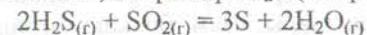
Ранее этот процесс использовался для получения серной кислоты.

При взаимодействии с более слабыми окислителями  $\text{SO}_2$  может окисляться до других степеней окисления. Например, при пропускании  $\text{SO}_2$  через взвесь  $\text{MnO}_2$  в воде



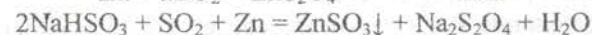
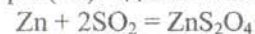
образуется дитионат  $\text{MnS}_2\text{O}_6$  – производное серы(+5).

Окислительные свойства  $\text{SO}_2$  проявляются при взаимодействии с сильными восстановителями, например  $\text{H}_2\text{S}$  (см. раздел 7.2):



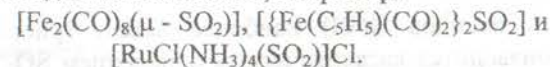
С этим процессом связано образование свободной серы при вулканических процессах.

Взвесь пыли металлического цинка в воде восстанавливает  $\text{SO}_2$  до производных серы (+3) – дитионитов и дитионистой кислоты:



Наличие неподеленной электронной пары в молекуле  $\text{SO}_2$  обуславливает не только восстановительные, но и комплексообразующие свойства, в частности образование гидратов.

Молекула  $\text{SO}_2$  служит нейтральным лигандом в многочисленных комплексах с переходными металлами, например:



Их образование протекает по донорно-акцепторному механизму, при этом молекула  $\text{SO}_2$  может координироваться к атому металла через атом серы или атом кислорода и действовать как концевой (монодентатный) или мостиковый (бидентатный) лиганд.

Оксид  $\text{SeO}_2$  менее термодинамически стабилен, чем  $\text{SO}_2$  и  $\text{TeO}_2$ . Он легко восстанавливается аммиаком, гидразином, водным раствором оксида(IV) до красного селена.

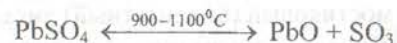
Сравнить восстановительные свойства  $\text{SeO}_2$  и  $\text{TeO}_2$ , более слабые по сравнению с  $\text{SO}_2$ , можно с помощью диаграммы Фроста – диаграммы окислительных состояний элемента в водном растворе (см. раздел 12). Для построения подобных диаграмм следует найти *степень окисления* элемента в простом соединении или ионе (если атомы элемента связаны только с атомами кислорода или водорода), которая численно равна формальному заряду на атоме элемента, при условии, что для атома кислорода заряд -2, а для атома водорода +1. Необходимо найти также *вольт-эквивалент* (ВЭ) соединения или иона, определяемый как произведение степени окисления на стандартный потенциал сопряженной окислительно-восстановительной пары ( $nE^0$ , В).

При построении диаграммы окислительных состояний значения ВЭ откладываются по оси ординат, а степени окисления по оси абсцисс. Так называемый градиент – это прямая, соединяющая точки диаграммы, каждая из которых соответствует одному из участников редокс-пары. Величина градиента (тангенс угла наклона прямой) численно равна «формальному» стандартному потенциалу редокс-пары (данная редокс-пара может оказаться практически нереализуемой). Чем больше положительное значение градиента, тем сильнее окислительные свойства данной редокс-пары. Чем больше отрицательное значение градиента, тем сильнее выражены свойства редокс-пары как восстановителя. Равновесие окислительно-восстановительной реакции часто зависит от pH. Поэтому при построении диаграмм окислительных состояний используют величины стандартных потенциалов в соответствующих растворах (кислых, щелочных).

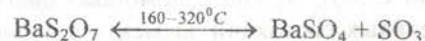
Оксид полония  $PoO_2$  легко растворяется в галогеноводородных кислотах  $HX$ , образуя соли  $PoX_4$ , и не участвует в окислительно-восстановительных реакциях с  $HX$ .

### 11.3. Получение и свойства оксидов ЭО<sub>3</sub>

Среди оксидов Э(VI) наиболее важен триоксид серы  $SO_3$ , который производится каталитическим окислением  $SO_2$  при  $500^\circ C$  для получения  $H_2SO_4$ . Он выделяется также при термическом распаде сульфатов металлов:



или дисульфатов:



При этом  $SO_3$  частично диссоциирует на  $SO_2$  и  $O_2$ . В лаборатории чистый  $SO_3$  получают пропуская его над  $P_2O_5$ . Образующийся продукт присоединения (аддукт)  $P_2O_5 \cdot SO_3$  при нагревании выделяет чистый  $SO_3$ .

Кристаллический триоксид  $SO_3$  плавится при  $16^\circ C$ . Мономерная газообразная молекула  $SO_3$  имеет форму симметричного плоского

треугольника с длиной связи  $S - O$  0,143 нм и не обладает дипольным моментом. Различные полиморфные модификации твердого оксида  $SO_3$  построены из тетраэдров  $SO_4$  (рис. 7).

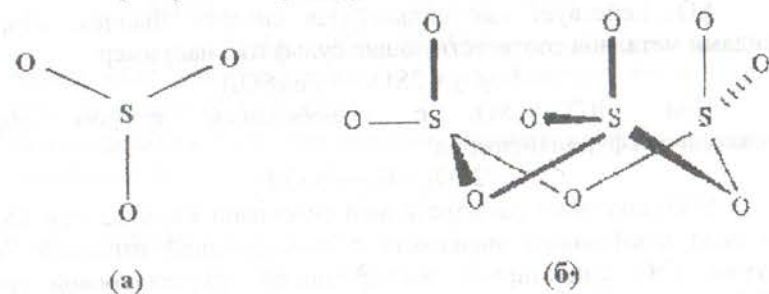


Рис. 7. Строение газообразной молекулы  $SO_3$  (а) и конденсированного тримера  $S_3O_9$  (б)

Они связаны общими вершинами в циклические тримеры  $S_3O_9$ , напоминающие циклические метаполифосфаты и силикаты, или бесконечные спиральные цепи.

Триоксид  $SO_3$  – одно из самых реакционноспособных соединений. Проявляет окислительные свойства. Серой и углеродом  $SO_3$  восстанавливается до  $SO_2$ :

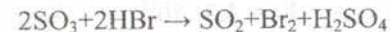


Выше  $500^\circ C$   $SO_3$  восстанавливается оксидом углерода(II):



Сульфидами металлов  $SO_3$  восстанавливается до  $SO_2$  или свободной серы.

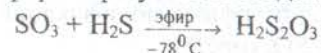
Особенности взаимодействия  $SO_3$  с галогеноводородами связаны с ростом восстановительных свойств в ряду  $HCl - HBr - HI$ . Окислительные свойства  $SO_3$  усиливаются с температурой. При нагревании  $SO_3$  реагирует с газообразным хлороводородом, образуя хлорсерную кислоту  $HSO_3Cl$ . При дальнейшем повышении температуры  $HCl$  восстанавливает  $SO_3$  до  $SO_2$  с одновременным выделением  $Cl_2$ . При взаимодействии с  $HBr$  триоксид серы уже при  $0^\circ C$  восстанавливается до  $SO_2$ :



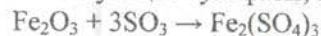
В жидком  $HI$  при  $-51^\circ C$  немедленно выделяет  $I_2$ , а  $SO_3$  восстанавливается до  $H_2S$ .

Взаимодействие  $SO_3$  с газообразным  $H_2S$  протекает с образованием  $SO_2$ ,  $H_2O$ ,  $S$ . Но при температуре  $\sim -78^\circ C$  получается

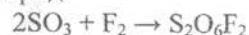
твердый аддукт  $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}$  – изомер тиосерной кислоты. При проведении этой реакции в сухом эфире образуется свободная тиосерная кислота:



$\text{SO}_3$  действует как сильнейшая кислота Льюиса, образуя с оксидами металлов соответствующие сульфаты, например

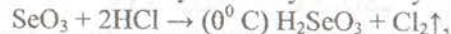


При  $170^\circ\text{C}$   $\text{SO}_3$  с газообразным фтором образует пероксодисульфурилдифторид:



$\text{SeO}_3$  получают дегидратацией селеновой кислоты при  $150^\circ\text{C}$  с помощью фосфорного ангидрида с последующей отгонкой  $\text{SeO}_3$  в вакууме.  $\text{TeO}_3$  синтезируют дегидратацией ортотеллуровой кислоты  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  при  $350^\circ\text{C}$   $\text{SeO}_3$  и  $\text{TeO}_3$  при нагревании легко отщепляют кислород и образуют диоксиды.  $\text{SeO}_3$  хорошо растворяется в воде с образованием  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ . Твердый  $\text{SeO}_3$  состоит из тетраэдров  $\text{SeO}_4$ , объединенных в циклические тетрамеры  $(\text{SeO}_3)_4$ . Твердый триоксид теллура построен из октаэдров  $\text{TeO}_6$ , объединенных общими вершинами в цепи. В противоположность  $\text{SO}_3$  и  $\text{SeO}_3$ ,  $\text{TeO}_3$  водой гидратируется слабо.

Оксид селена(VI) обладает сильными окислительными свойствами, окисляя охлажденную соляную кислоту:



фосфор до  $\text{P}_2\text{O}_5$ .  $\text{SeO}_3$  с органическими веществами взрывается.

Окислительные свойства триоксида теллура выражены гораздо слабее, он вытесняет хлор из соляной кислоты только при нагревании.

## 12. Свойства оксокислот халькогенов (IV)

Оксид серы(IV) весьма хорошо растворим в воде, однако сернистая кислота в таких растворах либо отсутствует либо присутствует в чрезвычайно небольших количествах. Первую константу диссоциации кислоты рекомендуют выражать как:

$$K_1 = \frac{[\text{HSO}_3^-][\text{H}^+]}{([\text{общее количество раств. SO}_2] - [\text{HSO}_3^-] - [\text{SO}_3^{2-}])},$$

$$K_1 = 1,3 \cdot 10^{-2}$$

Сернистая кислота сама по себе, по-видимому, не существует, тем не менее хорошо известны два ряда солей – гидросульфиты, содержащие  $\text{HSO}_3^-$  -ионы, и сульфиты, содержащие  $\text{SO}_3^{2-}$  -ионы. Обычно на практике имеют дело с сульфитами и гидросульфитами

щелочных металлов, все они хорошо растворимы в воде. При нагревании твердого гидросульфита или при пропускании  $\text{SO}_2$  в его водный раствор образуется пентаоксодисульфат(IV) (пиросульфит):



Анион  $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$  содержит связь S – S и вследствие этого – имеет несимметричную структуру  $\text{O}_2\text{S}-\text{SO}_3$ .

При нагревании в вакууме твердые сульфиты кальция, стронция, бария разлагаются до соответствующих оксидов:



а на воздухе – окисляются до сульфатов:



Оксид селена(IV) легко растворяется в воде и образует раствор, содержащий селенистую кислоту. В растворах, наполовину и полностью нейтрализованных, содержатся гидроселенат- и селенат-ионы. Твердая кислота (несмотря на то, что она выветривается) была выделена и рентгенографически исследована.

Оксид теллура(IV) фактически не растворяется в воде; насыщенный водный раствор  $\text{TeO}_2$  ( $\approx 10^{-5}$  моль/л) называют раствором теллуристой кислоты. Гидратированная форма  $\text{TeO}_2$  не была выделена из раствора. Оксид теллура(IV) растворим в сильных основаниях с образованием теллуритов, гидротеллуритов и различных полителлуритов, которые можно выделить в твердом виде.

Сила кислот уменьшается в ряду  $\text{H}_2\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{SeO}_3 - \text{H}_2\text{TeO}_3$  (табл.7). По мере роста радиуса и уменьшения электроотрицательности атом халькогена слабее смещает электронную плотность от атома кислорода гидроксильной группы и тем самым слабее поляризует связь O–H.

Таблица 7. Свойства кислот  $\text{H}_2\text{EO}_3$

Свойство	$\text{H}_2\text{SO}_3$	$\text{H}_2\text{SeO}_3$	$\text{H}_2\text{TeO}_3$
$\text{pK}_1: \text{H}_2\text{EO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HEO}_3^-$	1,8	2,5	2,5
$\text{pK}_2: \text{HEO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{EO}_3^{2-}$	7,0	7,3	7,7
$E^0, (\text{pH } 0): \text{H}_2\text{EO}_3 + 4e + 4\text{H}^+ = \text{E} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,45	+0,74	+0,56
$E^0, (\text{pH } 14): \text{EO}_3^{2-} + 4e + 3\text{H}_2\text{O} = \text{E}$	-0,66	-0,34	-0,41

Сера(IV) в сульфит-ионе может переходить в более высокую и более низкую степени окисления, то есть выступает в качестве восстановителя и окислителя соответственно. Значения стандартных электродных потенциалов для реакций Э(IV) приведены в табл. 7.

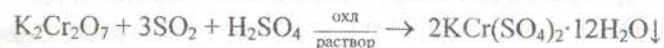
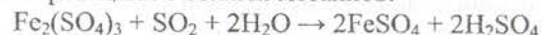
В отличие от селенитов и теллуридов сернистая кислота и ее соли обладают восстановительными свойствами. Ярко выраженную восстановительную способность щелочных растворов сульфита объясняют наличием таутомера с S-H связями, существующего в водных растворах. Такие связи обнаружены рентгенографически в солях  $\text{RbHSO}_3$  и  $\text{CsHSO}_3$ .

Сульфиты в водных растворах медленно окисляются кислородом воздуха:



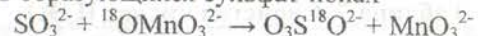
(аналогичная реакция, катализируемая оксидом азота NO, в атмосфере служит источником кислотных дождей).

Сернистая кислота действует как мягкий восстановитель в многочисленных реакциях с солями металлов:



Восстановительные свойства селенистой и теллуристой кислот выражены слабее (табл.7). Окислить соединения селена(IV) и теллура(IV) до производных Se(VI) и Te(VI) значительно труднее.

Отмечено, что механизм окислительно-восстановительных реакций может включать прямой перенос атомов кислорода от окислителя к восстановителю. Например, при изучении в щелочной среде кинетики окисления сульфит-ионов  $\text{SO}_3^{2-}$  тетраоксоманганат(VI)-ионами с помощью стабильного изотопа  $^{18}\text{O}$  было установлено, что содержание  $^{18}\text{O}$  в образующихся сульфат-ионах



такое же, как в исходных манганат-ионах. Это означает, что происходит прямой перенос атома кислорода от  $\text{MnO}_4^{2-}$  к  $\text{SO}_3^{2-}$ , сопровождающийся одновременным переходом двух электронов.

При взаимодействии с более сильными восстановителями соединения S(IV) проявляют окислительные свойства, например,

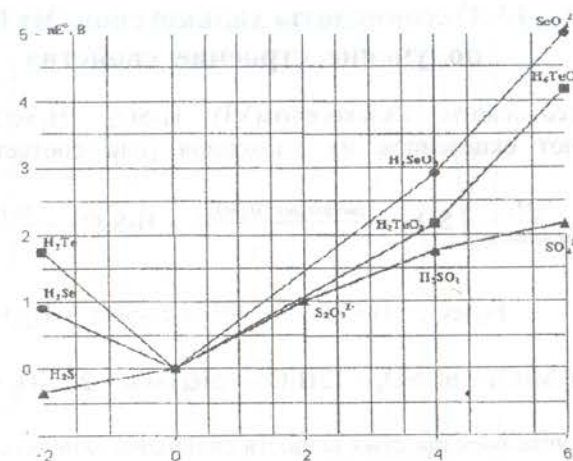
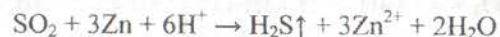
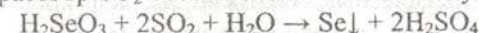


Рис. 8. Диаграмма окислительных состояний соединений халькогенов (pH=0)

На основании приведенных на рис. 8 и в табл. 7 данных можно сделать заключение, что окислительные свойства  $\text{H}_2\text{TeO}_3$  выражены сильнее, чем у сернистой кислоты. Соединения Se(IV) проявляют более сильные окислительные свойства, чем соединения S(IV) и Te(IV). Например, водный раствор  $\text{SO}_2$  восстанавливает селенистую кислоту:

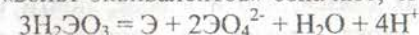


Аналогично протекает реакция с  $\text{H}_2\text{TeO}_3$ .

Как следует из диаграммы окислительных состояний (рис.8), термодинамическая стабильность оксокислот  $\text{H}_2\text{EO}_3$  в плане склонности к реакциям диспропорционирования на элемент Э<sup>0</sup> и анион ЭО<sub>4</sub><sup>2-</sup> увеличивается в ряду  $\text{H}_2\text{TeO}_3 > \text{H}_2\text{SeO}_3 \gg \text{H}_2\text{SO}_3$ . Действительно, вольт-эквивалент ( $nE^\circ$ ) сернистой кислоты лежит выше, а селенистой и теллуристой кислот – ниже линии, соединяющей вольт-эквиваленты частиц Э<sup>0</sup> и ЭО<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Так как

$$nE^\circ = -\Delta G^0/F,$$

где  $\Delta G^0$  – энергия Гиббса превращения ЭО<sub>3</sub><sup>2-</sup> в Э<sup>0</sup> и ЭО<sub>4</sub><sup>2-</sup>, n – количество электронов, участвующих в этом процессе, F – число Фарадея, E<sup>0</sup> – стандартный потенциал, то указанное взаимное положение линий «вольт-эквивалентов» означает, что равновесие

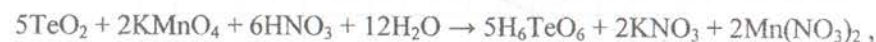
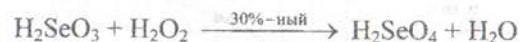
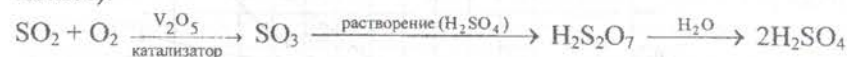


в случае Э = S смещено вправо, а при Э = Se и Te – влево.



### 13. Оксокислоты халькогенов Э(VI): получение, строение, свойства

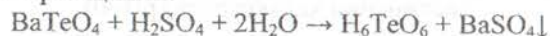
Оксокислоты халькогенов(VI)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  и  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  синтезируют окислением их диоксидов (или соответствующих им кислот):



а также окислением простых веществ сильными окислителями:



или обменными реакциями:



В молекуле  $\text{H}_2\text{SO}_4$  сера тетраэдрически окружена двумя OH-группами и двумя атомами кислорода. Длины связей (расстояние S—OH равно 0,154 нм, а расстояние S—O равно 0,143 нм) в молекуле  $\text{H}_2\text{SO}_4$  таковы, что связи S—O можно считать двойными, а связи S—OH — одинарными. Бесцветные, похожие на лед кристаллы  $\text{H}_2\text{SO}_4$  имеют слоистую структуру, в которой каждая молекула  $\text{H}_2\text{SO}_4$  соединена с четырьмя соседними молекулами прочными водородными связями, образуя единый пространственный каркас. При температуре 10,48° С  $\text{H}_2\text{SO}_4$  плавится с образованием тяжелой ( $\rho = 1,838$  г/мл при 15° С) маслянистой жидкости, кипящей при 280° С. У жидкой  $\text{H}_2\text{SO}_4$  структура почти такая же, как у твердой, только целостность пространственного каркаса нарушена, и его можно представить как совокупность микрокристалликов, постоянно изменяющих свою форму.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  смешивается с водой в любых соотношениях, что сопровождается образованием гидратов  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (рис. 9). Теплота гидратации настолько велика, что смесь может даже закипеть.

Жидкая  $\text{H}_2\text{SO}_4$  удивительно похожа на воду со всеми структурными особенностями и аномалиями. Здесь та же система сильных водородных связей, что и в воде, почти такой же прочный пространственный каркас, такие же аномально высокие вязкость, поверхностное натяжение, температуры плавления и кипения.

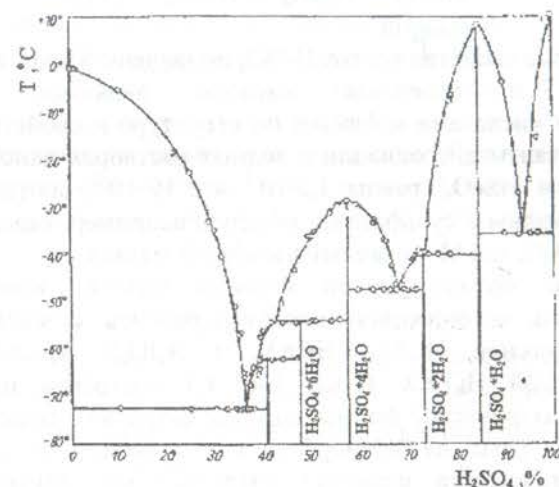
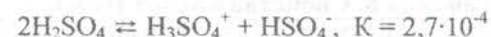


Рис. 9. Фазовая диаграмма системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$

Диэлектрическая проницаемость  $\text{H}_2\text{SO}_4$  велика. По этой причине собственная диссоциация (автоионизация) у серной кислоты заметно больше, чем у воды:



Из-за высокой полярности связь H—O легко разрывается, причем отщепление протона требует меньших энергетических затрат, чем у воды. По этой причине кислотные свойства  $\text{H}_2\text{SO}_4$  выражены сильно, и при растворении в безводной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  большинство соединений, традиционно считающихся кислотами ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и др.), ведут себя как основания, вступая в реакции нейтрализации и повышая концентрацию анионов  $\text{HSO}_4^-$ :



основание

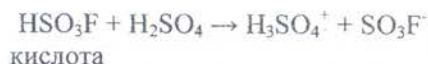


основание



основание

Лишь несколько соединений ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{FSO}_3\text{H}$ ) при растворении в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ведут себя как слабые кислоты, то есть протон у них отщепляется легче, чем у  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , что приводит к росту концентрации сольватированного протона  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$ , например



Некоторые свойства кислот  $\text{H}_2\text{EO}_4$  приведены в табл. 8.

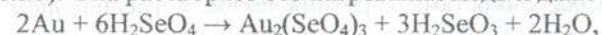
Серная и селеновая кислоты являются сильными двухосновными кислотами и близки по структуре и свойствам между собой. Их константы диссоциации в водных растворах одного порядка ( $K_2$  для  $\text{HSO}_4^-$  и  $\text{HSeO}_4^-$  равны  $1,2 \cdot 10^{-2}$  и  $2,19 \cdot 10^{-2}$ , соответственно), селенаты изоморфны с сульфатами, образуя, например, квасцы состава  $\text{MAl}(\text{SeO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , где М – тяжелый щелочной металл.

Строение ортотеллуровой кислоты  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  отличается от строения серной и селеновой кислот (сравнить с кислородными кислотами галогенов  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HBrO}_4$  и  $\text{H}_5\text{IO}_6$ ). Кристаллическая структура твердой  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  (т.пл.  $136^\circ \text{C}$ ) построена из молекул правильной октаэдрической формы, которые сохраняют свою форму и в растворах. Теллулаты не изоморфны с сульфатами и селенатами. Ортотеллуровая кислота щелочью титруется как одноосновная с образованием солей  $\text{M}^1\text{TeO}(\text{OH})_5$ , она слабее угольной кислоты. Получены продукты полного ( $\text{Ag}_6\text{TeO}_6$ ,  $\text{Na}_6\text{TeO}_6$ ) и частичного ( $\text{NaH}_5\text{TeO}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$ ,  $\text{Na}_4\text{H}_2\text{TeO}_6$ ) замещения протонов ионами металлов.

Таблица 8. Свойства кислот  $\text{H}_2\text{EO}_4$

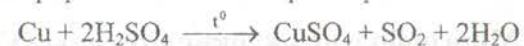
Свойство	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{SeO}_4$	$\text{H}_6\text{TeO}_6$
$\text{p}K_1$	-3.0	-1.0	7.7
$\text{p}K_2$	1.9	2.0	11
$\text{p}K_3$	-	-	14.5
$E^0(\text{Э}+6/\text{Э}+4)$ , В (рН 0)	+ 0.16 ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$ )	+ 1.15 ( $\text{SeO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{SeO}_3$ )	+ 1.04 ( $\text{H}_6\text{TeO}_6/\text{H}_2\text{TeO}_3$ )
$E^0(\text{Э}+6/\text{Э}+4)$ , В (рН 14)	- 0.93 ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$ )	+0.03 ( $\text{SeO}_4^{2-}/\text{SeO}_3^{2-}$ )	+ 0.40 ( $\text{H}_4\text{TeO}_6^{2-}/\text{TeO}_3^{2-}$ )

Селеновая кислота более сильный окислитель, чем  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  (табл.8). Она растворяет без нагревания медь и даже золото:



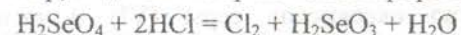
окисляет ионы галогенидов, кроме фторида, до свободных галогенов, под ее действием воспламеняется клетчатка. Ортотеллуровая кислота также более сильный окислитель, чем серная кислота. Наиболее частым продуктом восстановления  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  и  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  являются простые вещества.

Серная кислота обладает сильными окислительными свойствами только в концентрированном виде и при нагревании:



Продуктами ее восстановления в зависимости от условий проведения реакций могут быть  $\text{SO}_2$  (при избытке  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ),  $\text{H}_2\text{S}$ , S,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , политионаты (при недостатке  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

В ряду  $\text{SO}_4^{2-}$ -  $\text{SeO}_4^{2-}$ -  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  наблюдается аномалия в последовательности изменения термодинамической устойчивости и окислительной способности: селеновая кислота и ее соли термодинамически оказываются менее стабильными и более сильными окислителями, чем соответствующие кислоты и соли S(VI) и Te(VI). Наклон линии, соединяющей вольт-эквивалентные пары  $\text{SeO}_4^{2-}$  -  $\text{SeO}_3^{2-}$ , больше, чем наклон соответствующих линий для  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  -  $\text{H}_2\text{TeO}_3$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  -  $\text{H}_2\text{SO}_3$  (рис.8). Большой потенциал пары  $\text{SeO}_4^{2-}/\text{SeO}_3^{2-}$  по сравнению с парами  $\text{H}_6\text{TeO}_6/\text{H}_2\text{TeO}_3$  и  $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{SO}_3$  приводит к тому, что  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ , например, выделяет хлор из концентрированной HCl:



Аналогичные немонотонные изменения свойств элементов и их соединений, в частности оксокислот, наблюдаются и для других элементов 4-го периода, например  $\text{GeO}_4^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{2-}$ ,  $\text{BrO}_4^{2-}$ , и иногда называются вторичной периодичностью. Можно полагать, что рассматриваемые аномалии связаны с понижением прочности связи Se-O по сравнению со связью S-O. В свою очередь, это вызвано увеличением размера и энергий 4s- и 4p-орбиталей атома селена по сравнению с размером и энергиями 2s- и 2p-орбиталей кислорода, и следовательно, с уменьшением взаимодействия (перекрывания) 4s-, 4p-орбиталей селена и 2s, 2p-орбиталей кислорода (энергии 2s-, 2p-, 3s-, 3p-, 4s- и 4p-атомных орбиталей составляют -32,4; -15,9; -20,7; -12,0; -17,6 и -9,1эВ,

соответственно). Повышение стабильности и уменьшение окислительной способности оксосоединений при переходе от Se(VI) к Te(VI) обусловлено особенностями строения ионов и увеличением прочности связи Te—O в октаэдрических ионах  $TeO_6^{6-}$  по сравнению со связью Se—O в тетраэдрах  $SeO_4^{2-}$ . Атом теллура по сравнению с атомом селена имеет больший радиус и для него характерно координационное число 6. Увеличение числа координируемых атомов кислорода приводит к росту числа электронов на связывающих молекулярных орбиталях и, соответственно, к повышению прочности связи.

## 14. Многообразие оксокислот серы (VI)

Серную кислоту  $H_2SO_4$  называют ортосерной кислотой, так как в ней содержится наибольшее число гидроксо-групп, связанных с одним атомом серы (VI). При дегидратации  $H_2SO_4$  или при насыщении водного раствора серной кислоты оксидом серы(VI):



два тетраэдра  $SO_4^{2-}$  связываются общим атомом кислорода в вершине тетраэдра в дисерную кислоту  $H_2S_2O_7$  (рис. 10, направление I).



Известны олигомерные ионы  $(S_nO_{3n+1})^{2-}$ , где  $n = 1, 2, 3, \dots$

Большинство оксокислот серы (VI) в целях удобства в литературе предлагают рассматривать как результат замещения кислорода или гидроксо-группы на изоэлектронные частицы.

При замещении в  $H_2SO_4$  конечного атома кислорода на атом серы (направление II на рис. 10) и атом селена образуется тиосерная кислота  $H_2S_2O_3$  и селеносерная  $H_2SSeO_3$  кислота, соответственно. В свою очередь, при замещении мостикового атома кислорода в дисерной кислоте на один атом серы или цепочку атомов серы (путь III на рис. 10) возникает ряд политионовых кислот, а на пероксидную группу — O—O— (путь IV на рис. 10) — пероксидисерная кислота. Гидроксо-группа — OH в  $H_2SO_4$  может быть замещена на гидропероксогруппу — OOH (путь V на рис. 10) с образованием пероксомоносерной кислоты, или кислоты Каро  $H_2SO_5$ , а также на атом галогена или аминогруппу —  $NH_2$  (путь VI

рис. 10) с образованием галогенсульфоновой ( $X = F, Cl$ ) или сульфаминовой  $(NH_2)(HO)SO_2$  кислот, соответственно.

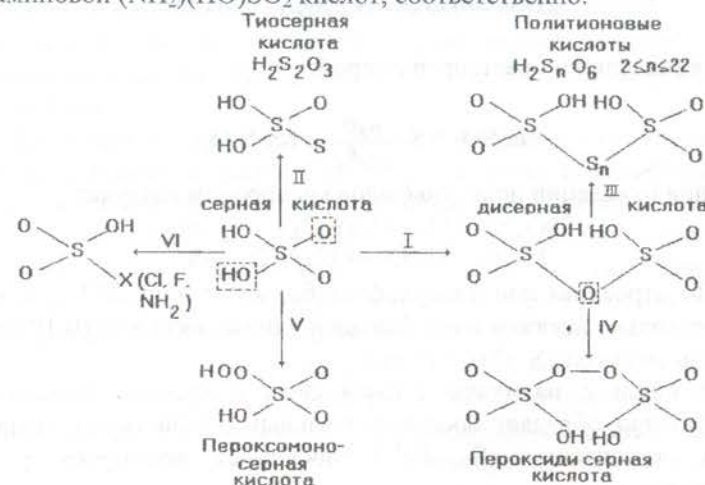
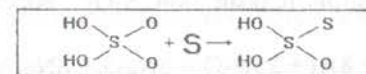


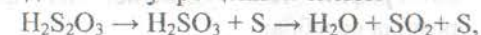
Рис. 10. Генетическая взаимосвязь оксокислот серы

### 14.1. Тиосерная кислота и тиосульфаты

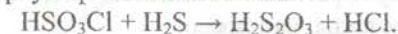
При кипячении раствора сульфита натрия с порошком серы образуется тиосульфат натрия  $Na_2S_2O_3$ :



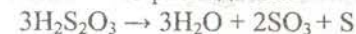
Свободная тиосерная кислота  $H_2S_2O_3$  в присутствии воды необратимо распадается по упрощенной схеме:



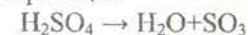
поэтому выделить ее из водных растворов невозможно. Свободная кислота получена при низкотемпературном взаимодействии сероводорода и хлорсульфоновой кислоты:



Ниже  $0^\circ C$   $H_2S_2O_3$  количественно распадается:



(распад серной кислоты по реакции

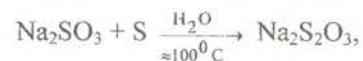


происходит выше ее температуры кипения).

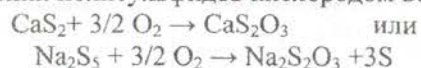
В отличие от кислоты ее устойчивые соли легко образуются при взаимодействии растворов сульфитов с  $H_2S$ :



или при кипячении их растворов с серой:



а также при окислении полисульфидов кислородом воздуха:



По строению ион тиосульфата близок к иону  $SO_4^{2-}$ , тетраэдр  $[SO_3S]$  несколько искажен из-за большей длины связи S-S (0,197 нм) по сравнению со связью S-O (0,148 нм).

В связи с наличием атомов серы в степени окисления -2 тиосульфат-ион обладает восстановительными свойствами, например, слабыми окислителями ( $I_2$ ,  $Fe^{3+}$ ) тиосульфат окисляется до иона тетрагидратата:



а более сильными окислителями – до сульфат-иона:



(при отбеливании тиосульфат натрия используют как «антихлор», т. е. для удаления хлора из отбеливаемых им тканей).

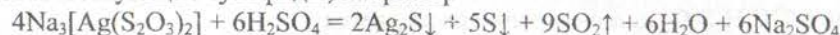
Сильными восстановителями ион  $S_2O_3^{2-}$  восстанавливается до производных S(-2):



Тиосульфат-ион – типичный лиганд, образующий прочные комплексы, например, с медью(I), ртутью(II), серебром(I). В частности, используется в фотографии для удаления из фотопленки не восстановленного бромида серебра:



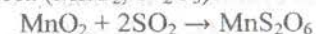
Отметим, что металлами  $S_2O_3^{2-}$ -ион координируется через атом серы, поэтому тиосульфатные комплексы легко превращаются в соответствующие сульфиды, например



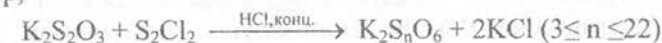
## 14.2. Политионовые кислоты и их соли

При замещении мостикового кислорода в дисерной кислоте на один атом серы или цепочку атомов серы возникают ди-, три- и другие политионовые кислоты  $H_2S_nO_6$ , где  $n = 3 - 22$  (рис. 10, направление III, см. также с.28).

Благодаря возникновению связи S-S степень окисления атомов серы в дитионовой кислоте  $HO_3S-SO_3H$  считается пониженной до +5. Кислота в свободном виде не выделена, однако обменным взаимодействием  $BaS_2O_6 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 \downarrow + H_2S_2O_6$  получены ее достаточно концентрированные растворы. Соли, дитионаты, синтезируют окислением водных растворов  $SO_2$  суспензиями порошков оксидов марганца или железа ( $MnO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ):



При  $n \geq 3$  в политионовых кислотах появляются сульфидные мостики, состоящие из атомов серы в отрицательной степени окисления ( $K_2S_4O_6$ ,  $K_2S_5O_6$ ,  $K_2S_6O_6$ ). Сложные политионаты, содержащие до 23 атомов серы, получены из тиосульфатов с помощью  $SCl_2$  или  $S_2Cl_2$ , например,



Сера благодаря способности к катенации и разнообразию степеней окисления образует множество оксокислот различной устойчивости. Термодинамическую стабильность и взаимный переход соединений серы с разной степенью окисления удобно сопоставить с помощью диаграммы окислительных состояний (рис.11).

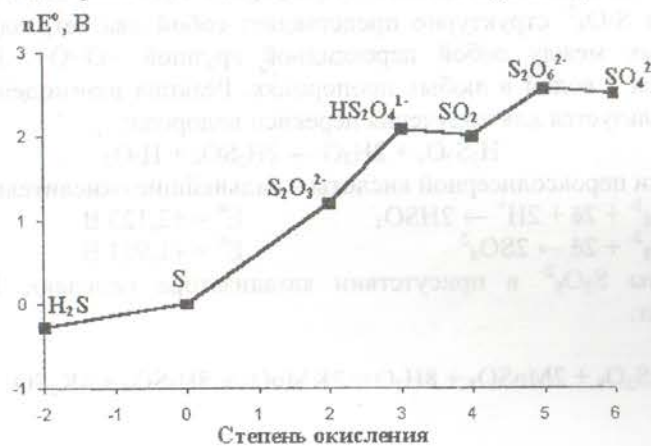
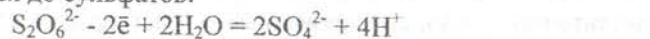
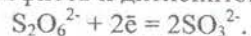


Рис. 11. Диаграмма окислительных состояний серы (pH=0)

Из этой диаграммы следует, что  $H_2S$  термодинамически может восстанавливать все оксокислоты до свободной серы. Кроме того, поскольку вольт-эквиваленты оксокислот промежуточных степеней окисления лежат выше линии, соединяющей вольт-эквиваленты  $SO_4^{2-}$  и  $S$ , то указанные оксокислоты могут диспропорционировать на серную кислоту и серу. Окислителями средней силы их можно окислять до  $H_2SO_4$ , а сильными восстановителями ( $Zn+H^+$ ,  $Al+OH^-$ ) – восстановить до сероводорода или его солей. В соответствии с диаграммой окислительных состояний дитионаты сильными окислителями ( $KMnO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ) окисляются до сульфатов:

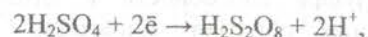


а сильными восстановителями (амальгамой натрия  $Na/Hg$ ) восстанавливаются до сульфитов и дитионитов ( $S_2O_4^{2-}$ ):

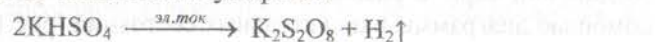


### 14.3. Пероксосерные и галогенсульфовые кислоты

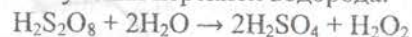
При замене мостикового кислорода пироксеновой кислоты на пероксидную группу  $-O-O-$  образуется пероксодисерная кислота  $H_2S_2O_8$  (рис. 10, направление IV). Ее синтезируют электролизом водного раствора  $H_2SO_4$ :



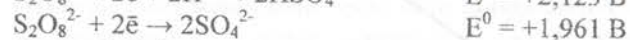
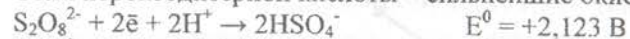
а наиболее важные соли, пероксодисульфаты (персульфаты)  $K_2S_2O_8$  и  $(NH_4)_2S_2O_8$ , – анодным окислением сульфатов:



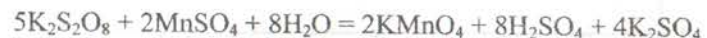
Ион  $S_2O_8^{2-}$  структурно представляет собой два тетраэдра  $SO_4$ , соединенных между собой пероксидной группой  $-O-O-$ . Кислота смешивается с водой в любых пропорциях. Реакция взаимодействия с водой используется для получения перекиси водорода:



Соли пероксодисерной кислоты – сильнейшие окислители:



Ионы  $S_2O_8^{2-}$  в присутствии катализатора окисляют  $Mn^{2+}$  в перманганат:



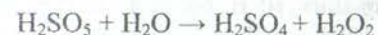
При замене атома кислорода гидроксильной группы в  $H_2SO_4$  на пероксидную группу образуется пероксомоносерная кислота  $H_2SO_5$  (рис. 10, направление V). Безводную  $H_2SO_5$  получают при взаимодействии хлорсульфоновой кислоты с безводным пероксидом водорода:



а также при действии концентрированной  $H_2SO_4$  на пероксодисульфаты:



Кислота  $H_2SO_5$  является одноосновной, так как атом водорода пероксидной группировки не диссоциирует.  $H_2SO_5$  активно взаимодействует с водой:



В кристаллическом виде взрывоопасна. Ее соли термически мало устойчивы и при нагревании отщепляют кислород. При замещении гидроксо-группы серной кислоты на изoeлектронные группы  $F-$ ,  $Cl-$  (рис. 10, направление VI) образуются соответственно фтор- ( $F(OH)SO_2$ ) и хлорсульфовая ( $Cl(OH)SO_2$ ) кислоты. Практически их синтезируют взаимодействием галогеноводородных кислот  $HF$  ( $HCl$ ) с жидким  $SO_3$ . Фторсульфовая кислота в отличие от хлорсульфоновой практически не гидролизует. Атом фтора усиливает ионный характер связи  $O-H$  и приводит к повышению силы фторсульфоновой кислоты по сравнению с серной.

## Список литературы

1. Реми Г. Курс неорганической химии: В 2 т. Т. 1. Пер. с нем./Под ред. А.В. Новоселовой. – М.: Мир, 1972. – 824 с.
2. Некрасов Б.В. Основы общей химии: В 3-х т. Т.1. – М.: Химия, 1965. – 518 с.
3. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1981. – 679 с.
4. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия: В 3-х частях. 2 часть. Химия непереходных элементов. Пер. с англ./Под ред. К.В. Астахова. – М.: Мир, 1969. – 494 с.
5. Блюменталь Г., Энгельс З., Фиц И., Хабердитцль В., Хекнер К.-Х., Хенрион Г., Ландсберг Р., Шмидт В., Шольц Г., Штарке П., Вильке И., Вильке К.-Т. Анаорганикум: В 2-х т. Т. 1. Пер. с нем. / Под ред. Л. Кольдица. – М.: Мир, 1984. – 672 с.
6. Дроздов А.А., Зломанов В.П., Мазо Г.Н., Спиридонов Ф.М. Неорганическая химия: В 3т. Т. 2: Химия непереходных элементов / Под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: АСАДЕМА, 2004. – 366 с.
7. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. Пер. с англ./ Под. ред. Б.Д. Степина, Р.А. Лидина. – М.: Химия, 1987. – 696 с.
8. Грей Г. Электроны и химическая связь. Пер. с англ./ Под. ред. М.Е. Дяткиной. – М.: Мир, 1967. – 234 с.

Подписано в печать 30.04.2009.

Форм. 60 x 84 1/16. Гарнитура «Таймс». Печать ризографическая.  
Печ.л. 3,5. Тираж 120. Заказ 163.

Лаборатория оперативной полиграфии Издательства КГУ  
· 420045, Казань, Кр.Позиция, 2а  
Тел. 231-52-12