

第13章

氧族元素

本章内容

13.1 氧族元素的通性

13.2 氧及其化合物

13.3 硫及其化合物

本章基本要求

- 1、熟悉氧化物的分类。
- 2、掌握臭氧、过氧化氢的结构、性质和用途。
- 3、掌握离域 π 键的概念。
- 4、掌握 SO_2 、 SO_3 、亚硫酸、硫酸和它们相应的盐、硫代硫酸盐、过二硫酸盐等的结构、性质、制备和用途以及它们之间的相互转化关系

13-1 氧族元素概述

1. 在周期表中的位置

	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0
						He 氦
2	B 硼	C 碳	<div>非金属 {</div> <div>↓</div> <div>准金 {</div> <div>↓</div> <div>金属</div>	O 氧	硫族元素 {	Ne 氖
3	Al 铝	Si 硅		S 硫		Ar 氩
4	Ga 镓	Ge 锗		Se 硒		Kr 氪
5	In 铟	Sn 锡		Te 碲		Xe 氙
6	Tl 铊	Pb 铅		Po 钋		Rn 氡

氧族
元素

2. 元素的性质

与氟相似，氧的第一电子亲和势，离解能反常变小，表现出它的强氧化性

VIA	氧(O)	硫(S)	硒(Se)	碲(Te)	钋(Po)
价层电子构型	ns^2np^4				
主要氧化数	-1,-2 0	-2,0 +4,+6	-2,0 +2,+4 +6	-2,0 +2,+4 +6	-
价层电子构型为 ns^2np^4 ，其原子获两个电子可达到稳定电子层结构，即有较强的非金属性。					
原子半径	140	164	178	221	-
离子半径	140	164	178	221	-
电负性	3.5	2.5	2.4	2.1	2.0

常见的氧化数为-2。硫、硒、碲还可利用外层d轨道形成氧化数为+2、+4、+6的化合物。

- ◆ 氧与大多数金属元素形成二元离子型化合物，与非金属、金属性较弱的元素形成共价化合物
- ◆ 硫、硒、碲与大多数金属元素形成共价型化合物

3. 存在与用途

氧族 (VIA)	O	S	Se	Te	Po
元素	非金属		准金属		放射性金属
存在	单质或矿物		共生于重金属硫化物中		
晶体	分子 晶体	分子 晶体	红硒 (分子晶体) 灰硒 (链状晶体)	链状 晶体	金属 晶体

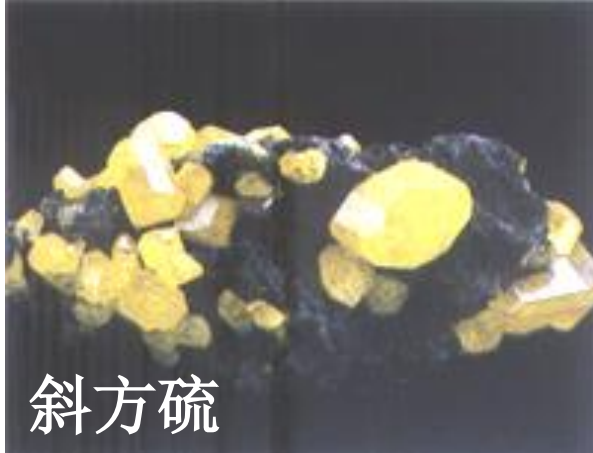
生命元素
医疗,高空
飞行, 纯
氧炼钢
液氧制冷
剂火箭发
动机助燃
剂

黑火药
(KClO₃、
S、 C)
二十多
种同素
异形体

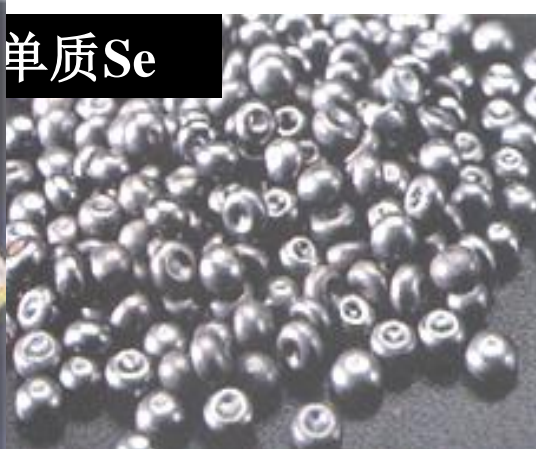
少量硒对人
体新陈代谢
起调节作用
过量则有毒
光电性质,
用于电影、
传真和制造
光电管

可制造合金。在所有金属中电阻最高用于制造电阻器材

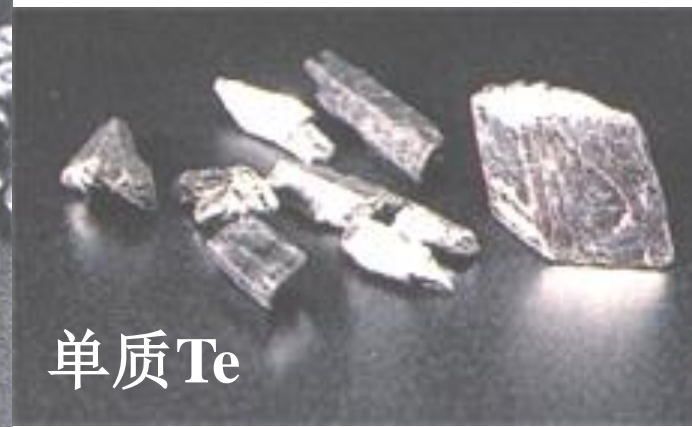
居里夫人1898
年发现的
半衰期
138.7 天



斜方硫



单质Se



单质Te

O S
典型非金属

Se Te
准金属

Po
金属

金属性↑

氧是自然界含量最大的元素，丰度为46.6%，它与所有元素都能形成化合物。

硫单质：二十多种同素异形体；硫化物、含氧化合物

H_2R H_2O H_2S H_2Se H_2Te

熔沸点：最高 小 → 大

化学活性↑ 稳定性↓ 酸性↑

13-2 氧及其化合物— O_2 、 O_3 、氧化物、 H_2O_2

氧的成键特征

1. 氧原子在化合物中的成键特征

(1) 与活泼金属元素结合形成 O^{2-} 的离子化合物。如： Na_2O

(2) 形成-2氧化态共价化合物：

共价单键(-O-)如： H_2O , Cl_2O

共价重键： $O=C=O$ ， $N\equiv O$ (O半径小，易形成p-p π 键)

(3) 配位键

[1]. 作为电子对接受体形成配位键：两个成单电子归并空出一个2P轨道，接受外来配位电子对而形成 $O\leftarrow R$ 。

[2]. 作为配位原子形成配位键：氧原子上还有孤电子对，是很强的配位原子，如形成水合物，醚合物，醇合物和氢键等。孤电子对还可以形成d-p π 键，如： PO_4^{3-} 中的 $P\leftarrow O$ 键。

2.以臭氧分子成键的化合物（称臭氧化合物）

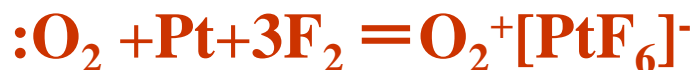
如:离子化合物 KO_3 ，共价型的 O_3F_2

3.以氧分子成键的化合物

(1) O_2 分子得到一个电子或两个电子形成超氧离子(O_2^-)和过氧离子(O_2^{2-})化合物。如: KO_2 , Na_2O_2

(2) 形成过氧共价化合物: 如 $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$

(3) 形成二氧基 O_2^+ 阳离子化合物。相当于一价金属离子,如 O_2 与 F_2 共同作用于 Pt 时, O_2 分子被 F 原子夺取一个电子而形成二氧基化合物



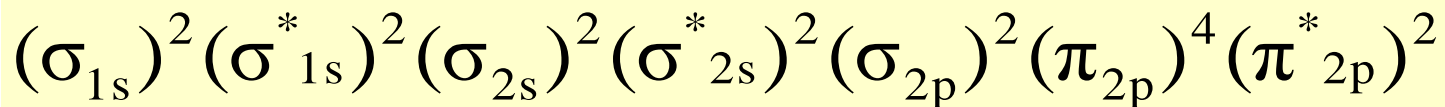
比较: p379 Xe 的 $\text{I}_1 \sim \text{O}_2$ 的 I_1 $\text{Xe} + \text{PtF}_6 = \text{XePtF}_6$ Xe

以臭氧分子或者是以氧分子成键的化合物都具有强氧化性

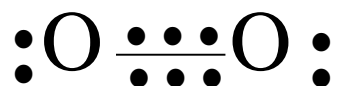
氧(O₂)

氧分子的结构

分子轨道电子排布式：



顺磁性物质



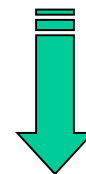
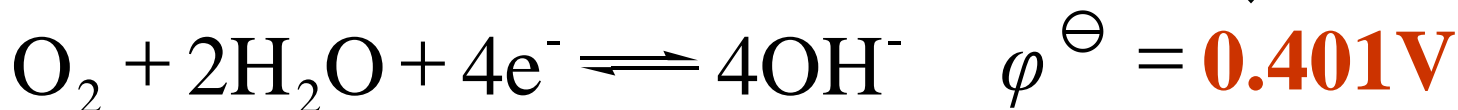
1个σ键、
2个三电子π键

性质—氧化性(主要)，配位性(生物体中重要)

酸性：(氧化性强)



碱性：



氧化性

$$\varphi^{\ominus}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +1.23\text{V}, \quad \varphi^{\emptyset}(\text{O}_2/\text{OH}^-) = +0.40\text{V}$$

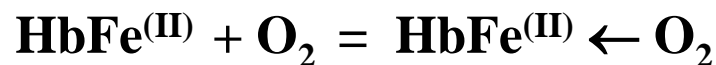


...

...

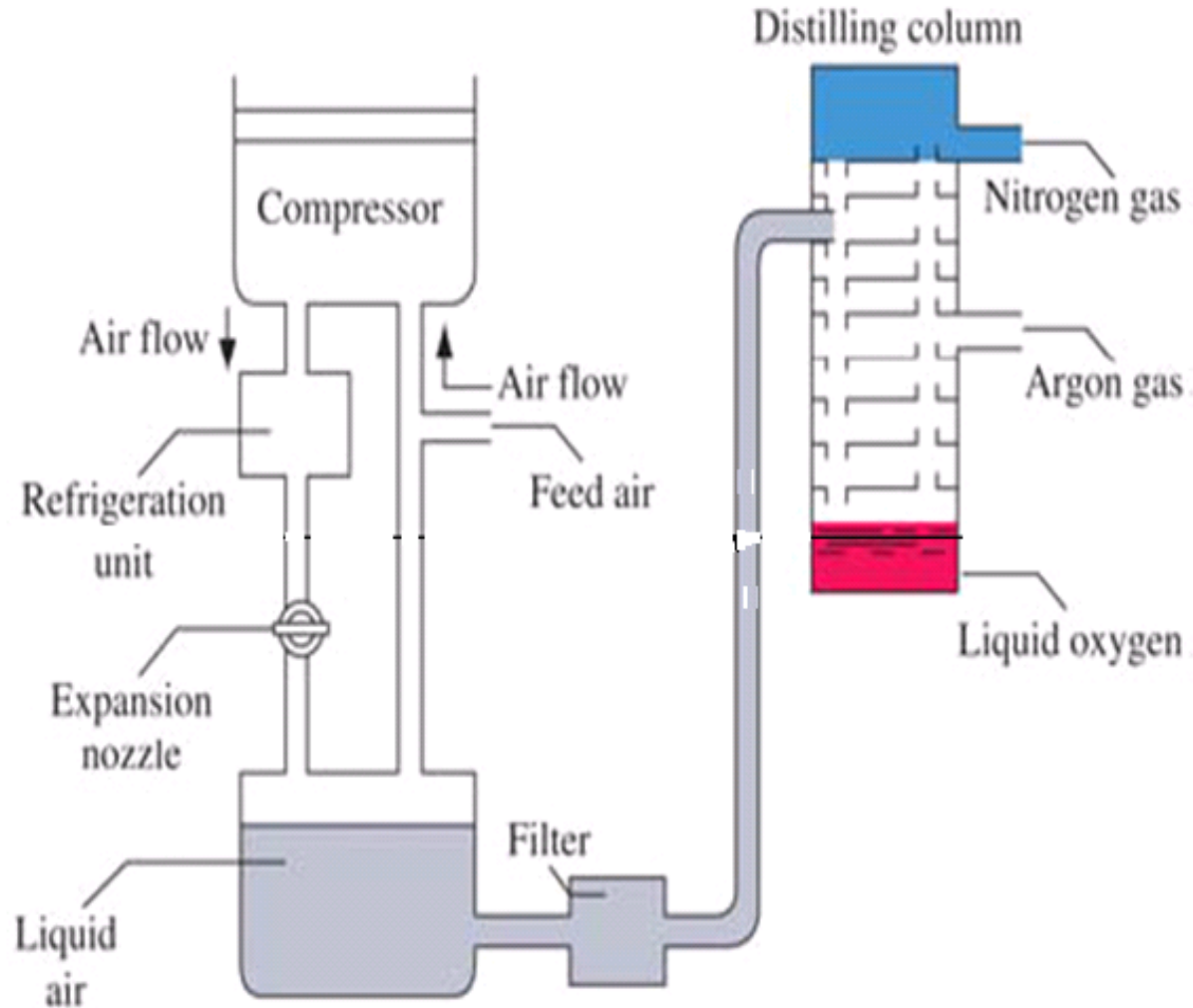
配位性质

人血红蛋白中的血红素Hb是卟啉衍生物与Fe(II)形成的配合物，具有与O₂络合的功能：



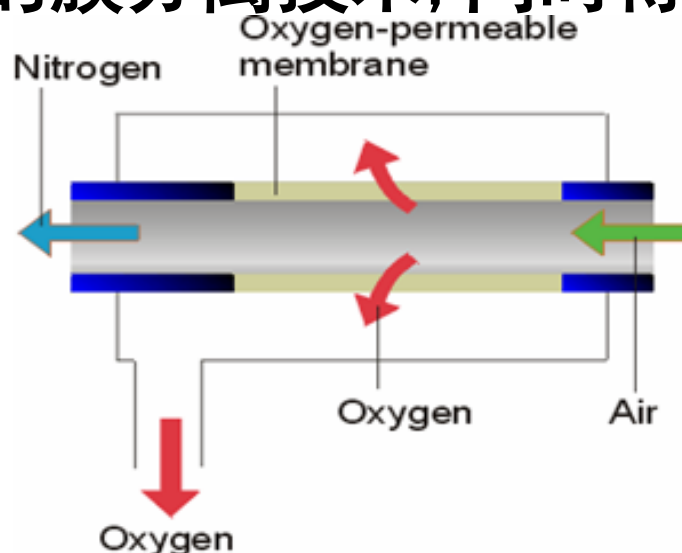
氧制备

1. 氧的工业制法仍是空气深冷精馏



2. 可望成为工业生产的膜分离技术, 同时得到 O_2 和 N_2

氮-氧膜分离器示意图



O_2 的分离富集

制备富氧膜的材料主要两类：聚二甲基硅氧烷（PDMS）及其改性产品, 含三甲基硅烷基的高分子材料。

缺点：一是分离的选择性低，二是难以制备超薄膜。

工业化应用:如美国Du Pont公司用聚酯类中空纤维制成的 H_2 气体分离膜; 富氧膜、分离 N_2 , CO_2 , SO_2 , H_2S 等气体的膜, 都已有工业化的应用。

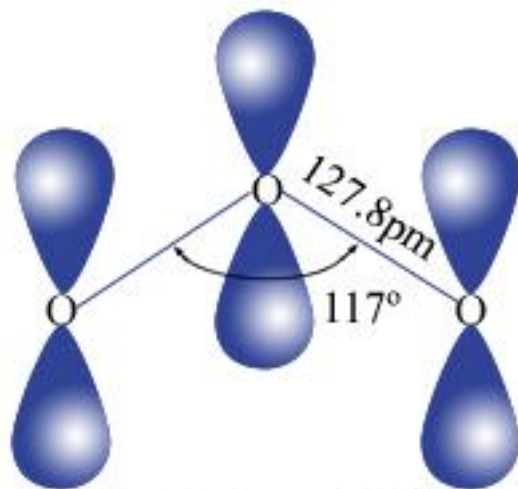
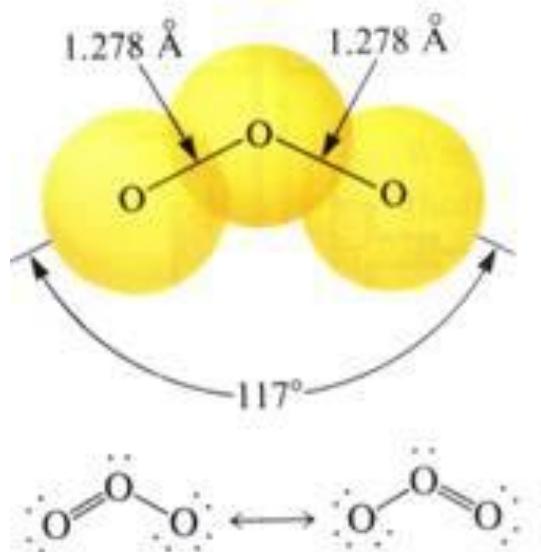
臭氧(O_3)

O_2 的同素异形体

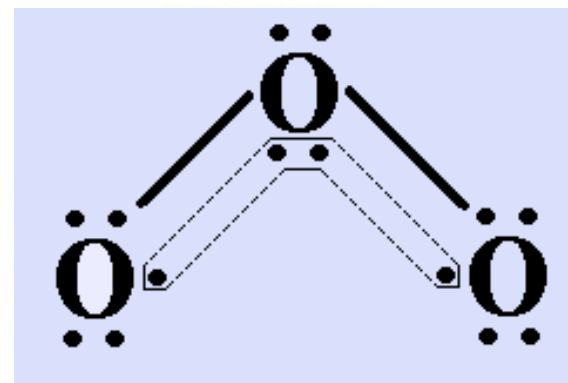
结构

$$\mu \neq 0$$

反磁性物质
唯一极性单质



(a) 3 个 p 轨道



(b) Π_3^4

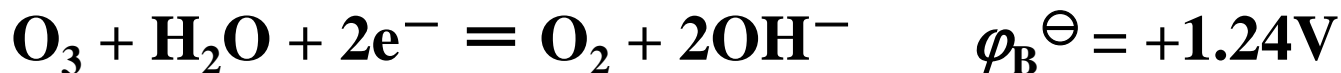
离域 π 键——由三个或三个以上原子形成的 π 键称为离域 π 键

中心O: sp^2 杂化

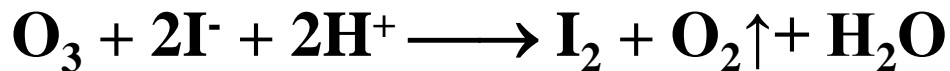
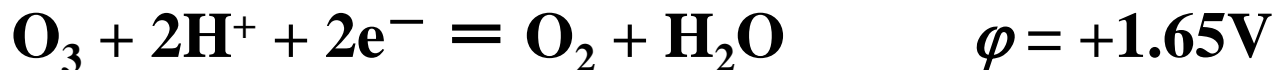
O₃性质—氧化性

物理性质：淡蓝色气体，鱼腥臭味，水中的溶解度10倍于氧气
不稳定：常温缓慢分解，>200℃分解较快

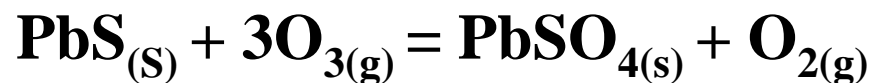
- ❖无论在酸性或碱性条件下都比氧气具有更强的氧化性。
臭氧是最强氧化剂之一。除金和铂族金属外，它能氧化所有的金属和大多数非金属。



- ❖在纯水中([H⁺]=10⁻⁷mol/L时)O₂和O₃的氧化能力：



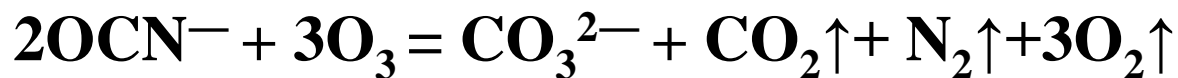
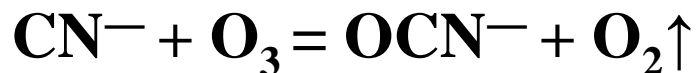
例：油画处理



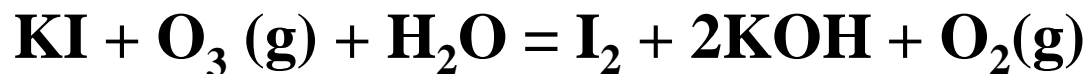
黑

白

含氰废水处理：



O_3 的定量分析（碘量法）



用途

氧化性、不易二次污染——用于杀菌、消毒、漂白、脱色、除臭、催化性等(P418)。

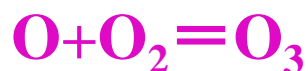
很微量--能刺激中枢神经，加速血液循环，人会爽快和振奋，但空气中臭氧含量超过1ppm时，有害

存在

在离地面20- 40km处有个臭氧层，为0.2ppm。

高空臭氧层的形成

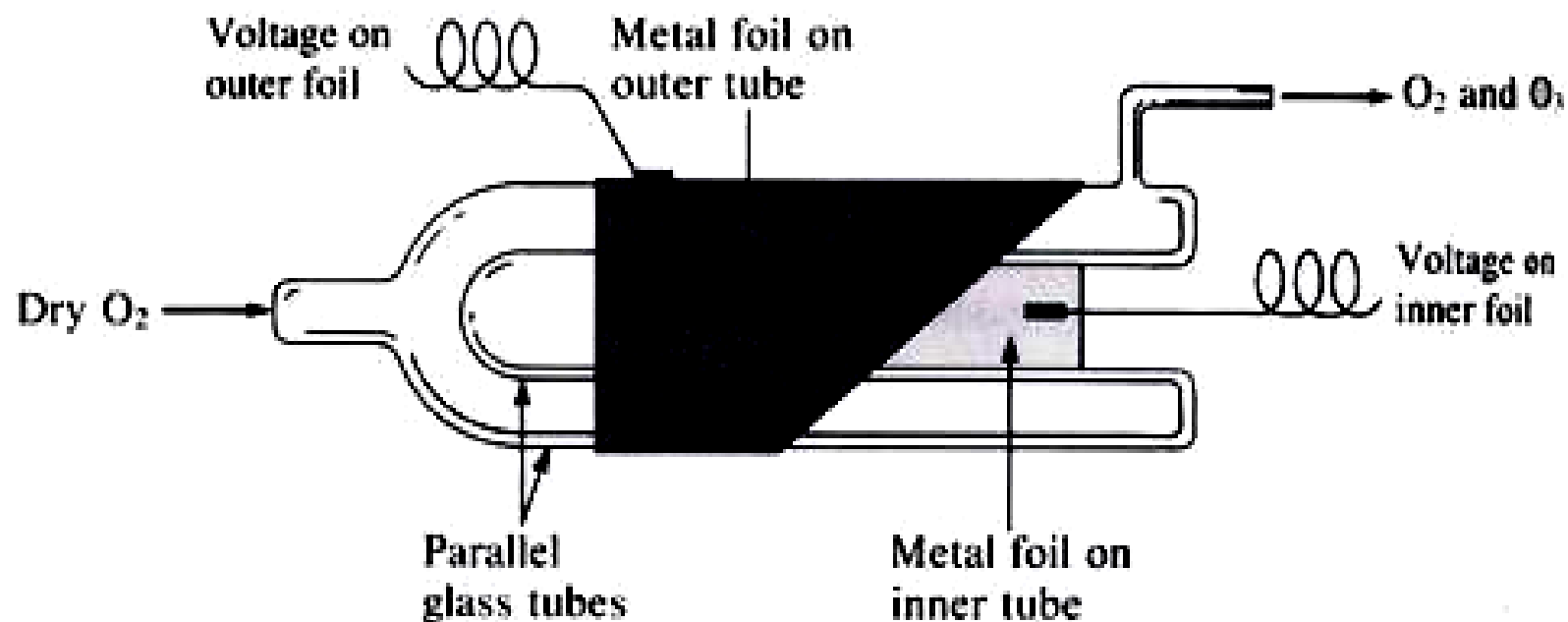
氧气在紫外线的作用下发生如下平衡：



由于上述反应，使太阳光的大部分紫外线被吸收，从而使地面的生物免遭紫外线的伤害。

地面大气层含量极微，仅0.001ppm，

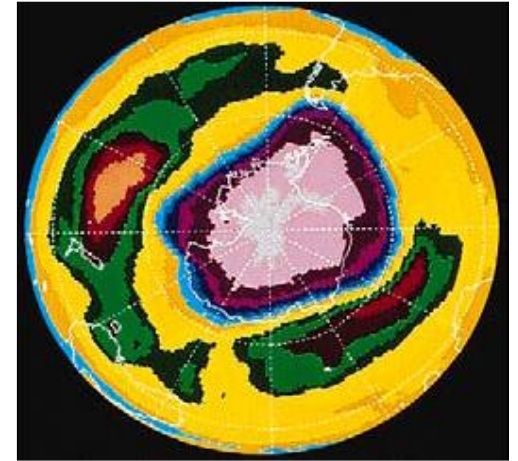
实验室制法



如何保护臭氧层??

破坏臭氧层的污染气体主要有：
 NO_2 , CO , H_2S , SO_2 ... 氟氯烃(氟里昂)如
 CFCl_3 , CF_2Cl_2

这些物质在臭氧层中能产生单原子
自由基，并与臭氧分子反应：



$$\lambda < 221 \text{ nm}$$



$$\lambda < 426 \text{ nm}$$



人类应当设法减少这些气体的排放



从分子结构角度解释为什么 O_3 比 O_2 的氧化能力强？？？

O_3 分子的结构 ($2\sigma+1\Pi_3^4$)

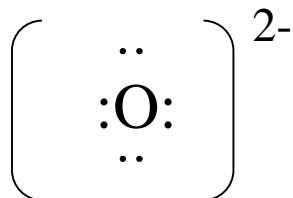
因 O_3 分子有 Π_3^4 离域键结构 O-O 键级为 1.5, O_2 键级为 2.0。因此 O_3 比 O_2 氧化能力强。

原因有：1. O_3 中 O -O 键级比 O_2 的小
2. O_3 分子对 称性比 O_2 差

氧化物

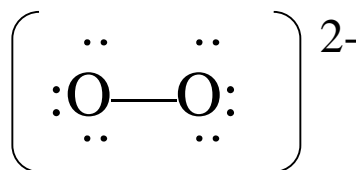
结构

普通氧化物



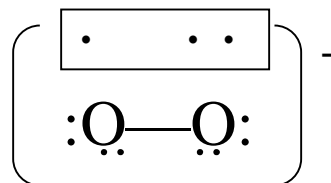
抗磁性

过氧化物



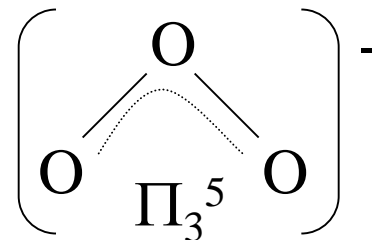
抗磁性

超氧化物



顺磁性

臭氧化物



顺磁性

氧化物——键型：离子、共价、过渡型

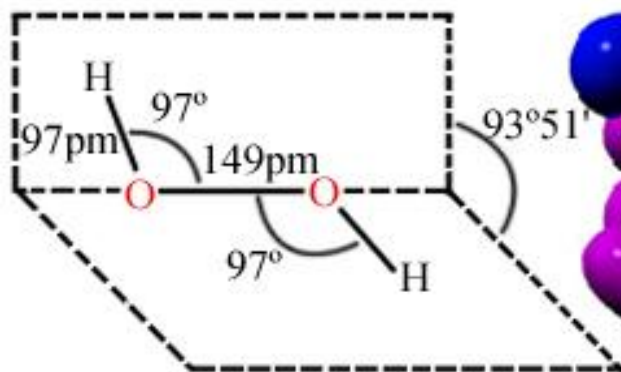
——酸、碱性变化规律

1. 同周期，左右，酸性↑，碱性↓
2. 同主族，上→下，碱性↑，酸性↓
3. 同元素不同价态，高价态呈酸性，低价态呈碱性

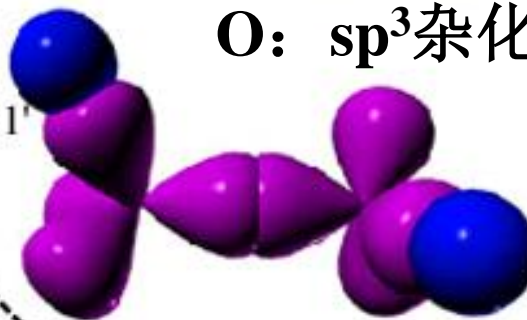
过氧化氢 (H₂O₂)

俗称双氧水，
用途最广的过氧化物

结构



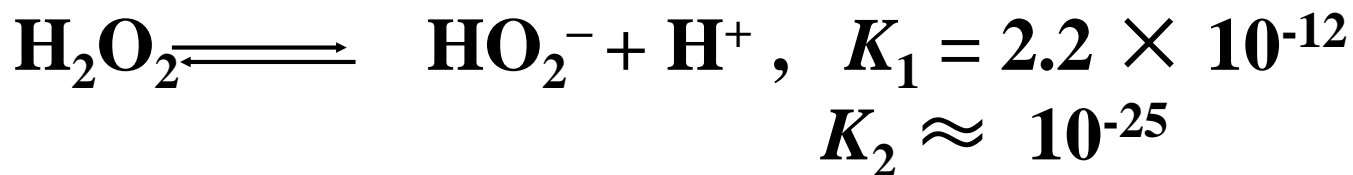
O: sp³杂化



HO—OH , 149pm, 204.2kJ mol⁻¹ , 键能小→易断开
H—OOH , 97pm, 374.9kJ mol⁻¹

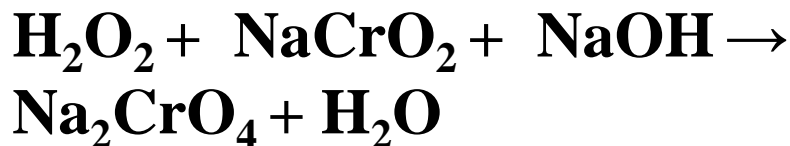
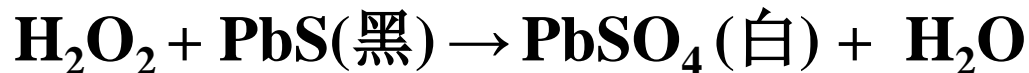
性质：弱酸性，不稳定性，氧化还原性

弱酸性

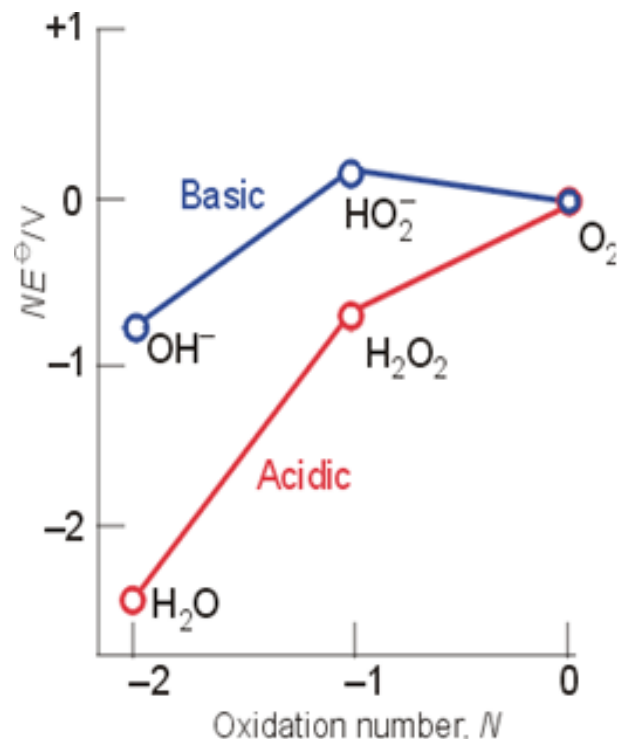
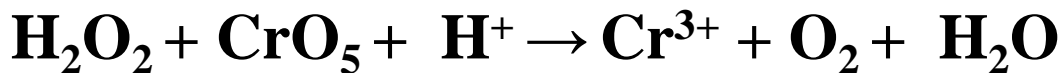
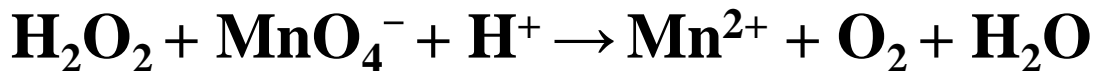


氧化还原性： “清洁的”氧化剂(强)和还原剂(弱)

氧化剂

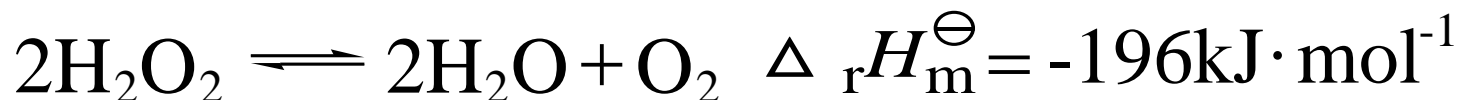


还原剂



没二次污染的杀菌剂

不稳定性(分子中的特殊过氧键引起)

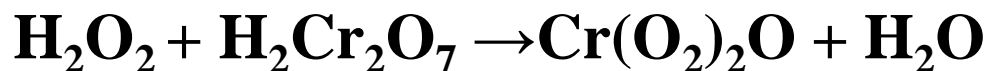


温度、杂质(重金属离子 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 等, 有机物)、**光照**(320~380 nm)、**介质**(碱性)均加快分解速度

为了阻止分解: 棕色瓶装, 放置在避光及阴凉处
有时加入少量酸, Na_2SnO_3 或 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 作稳定剂。

H_2O_2 检验

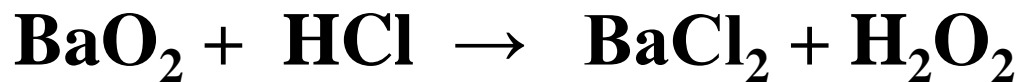
$\text{Cr}(\text{O}_2)_2\text{O}$ 或 CrO_5 显蓝色($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 H_2O_2 相互检验)



不稳定, 乙醚
萃取, 水溶液
中很快分解:

- ▣ 纯过氧化氢为淡蓝色粘稠液体（极性比水强，氢键）在固态、液态时分子易发生缔合，沸点（150℃）高。
- ▣ 世界年产量估计超过 1×10^6 t（纯）。商品通常为0.30质量分数水溶液。是重要的化学试剂。
- ▣ 欧洲国家40%用于制造过硼酸盐和过碳酸盐，50%用于纸张和纺织品漂白。美国25%用于净化水（杀菌和除氯）。
- ▣ 3%的过氧化氢称为双氧水，用于伤口消毒
- ▣ 在航天工业上，可作为火箭发射的燃料

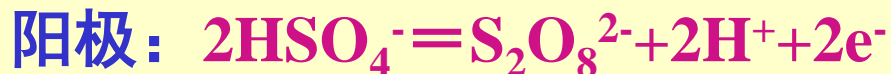
实验室法:



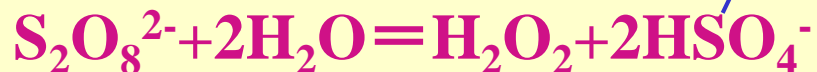
工业制法:

可循环使用

□ 电解-水解法 (电解液 NH_4HSO_4)

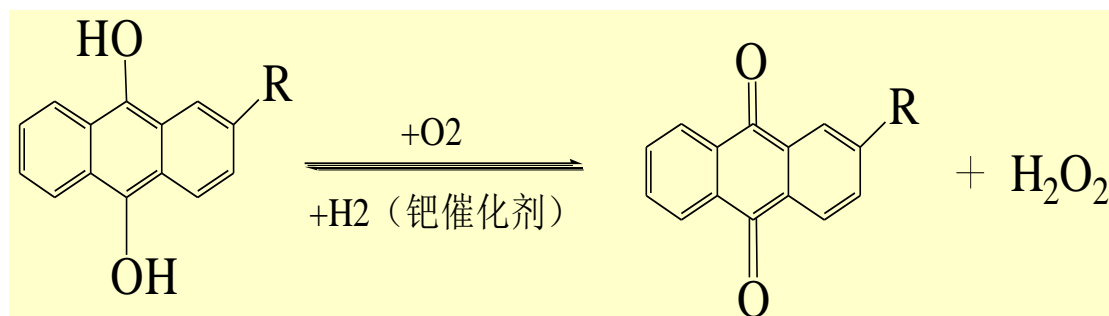


电解产物过二硫酸盐水解得到过氧化氢:



减压蒸馏可得含 30~35% H_2O_2 的水溶液.

■自动氧化法乙基蒽醌法 (世界年产量95%以上由该法生产)



由于构成催化循环，反应的实际结果：



■1990年报道：在催化剂 (10 % Pt ~ 90 % Pd) 的作用下， H_2 和 O_2 的直接燃烧也可获浓度为 18 % 的 H_2O_2 。

13-3 硫及其化合物

硫原子和氧原子成键特征的异同点

	离子键	共价单键	重键	配位键
O原子:	O^{2-}	$-\text{O}-$	$\text{O}=\text{O} \quad \text{O}\equiv\text{O}$	$\text{O}\leftarrow$
S原子:	S^{2-}	$-\text{S}-$	$\text{S}=\text{S}$	$\leftarrow \text{S}$

形成离子键的能力较弱

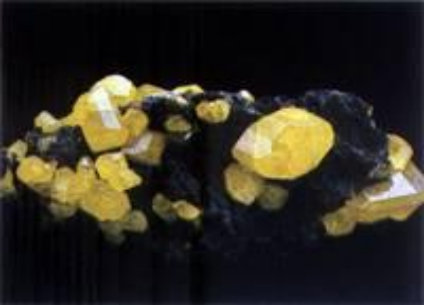
主要形成共价单键

形成重键的能力较弱

可以给出电子对形成配键

硫原子半径较大，变形性大，以共价单键为主要成键特征。它的另一个成键特点形成硫链： $-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-$

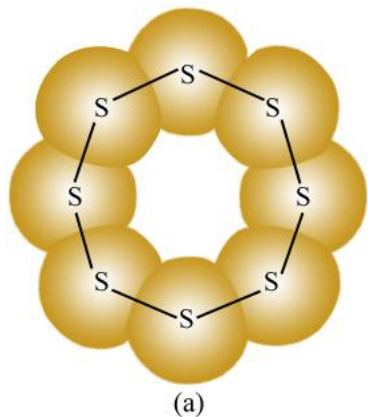
硫的同素异性体



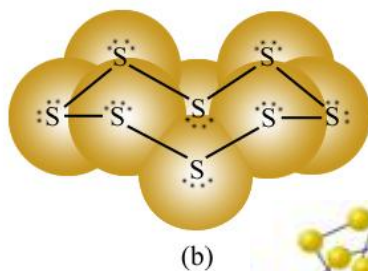
斜方硫（菱形硫）
（ α -硫）
=====
单斜硫
（ β -硫）

369K以上

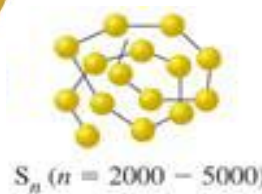
369K以下



(a)

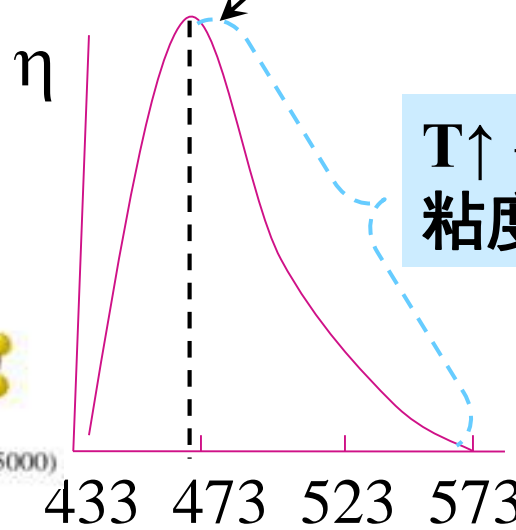
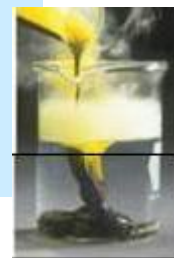


(b)

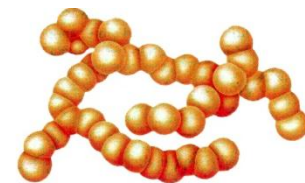


S_n ($n = 2000 - 5000$)

S_8 环 \rightarrow 链状,
粘度 \uparrow (473K)
色变深



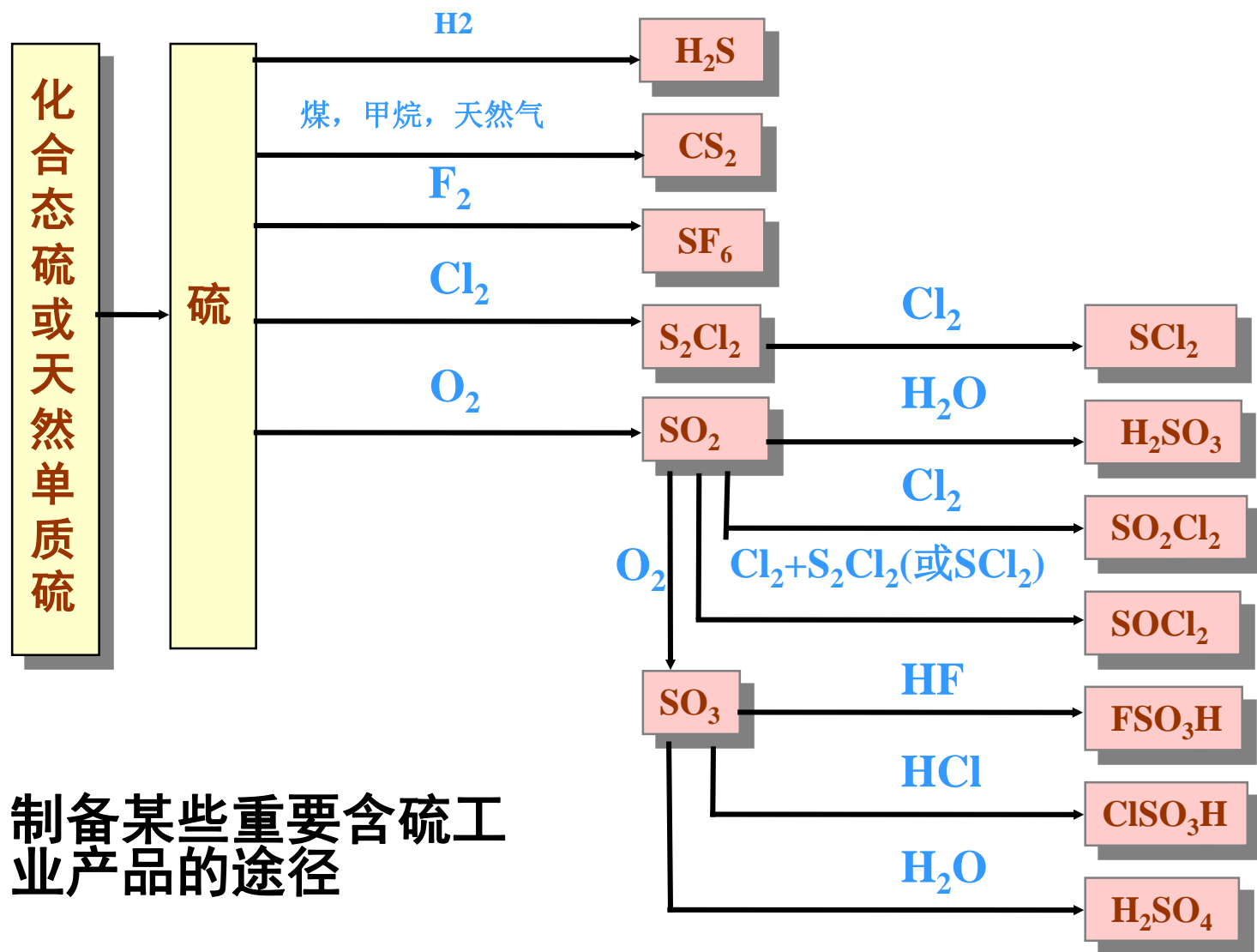
$T \uparrow \rightarrow$ 链断裂,
粘度 \downarrow



S_8 分子环形结构
两者均是

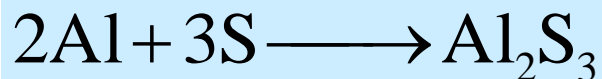
硫的相对粘度与温度的关系

世界硫年产量约 6×10^7 t, 85~90%制 H_2SO_4 , 其他制 SO_2 , SO_3 , CS_2 , P_4S_{10} , 橡胶硫化剂、硫染料, 含硫混凝土、枪药、爆竹等

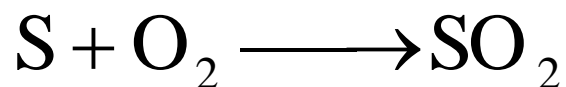
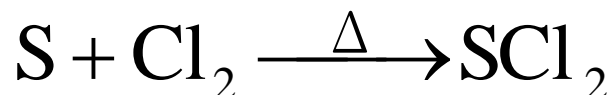


硫的化学性质

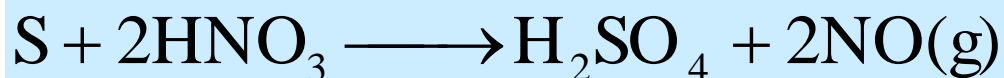
▣ 与许多金属
直接化合



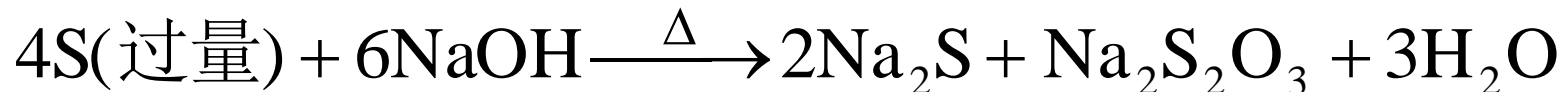
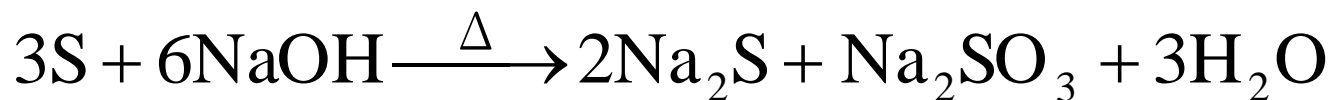
▣ 与氢、氧、碳、
卤素(碘除外)、
磷等直接作用



▣ 与氧化性酸作用



▣ 与碱的作用



硫化氢

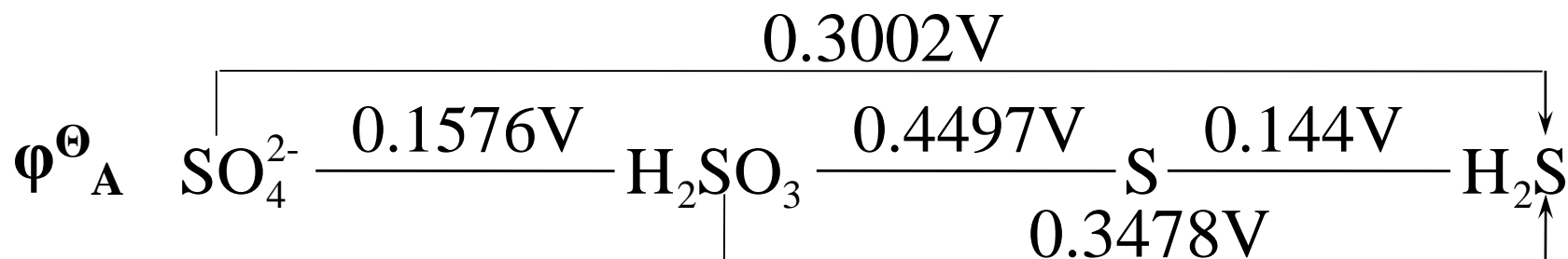
为存放和使用方便，以硫代乙酰胺代替 H_2S
 $\text{CH}_3\text{CSNH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{S}$

结构： H_2S 结构与 H_2O 相似

物性： H_2S 是无色，有腐蛋味，剧毒气体。

稍溶于水(饱和 0.1mol/L)，水溶液氢硫酸二元弱酸
溶液酸度，改变 $c(\text{S}^{2-})$

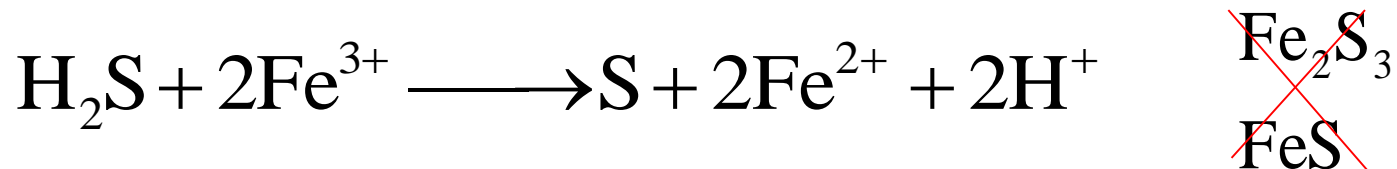
化性： 最重要的是还原性



与空气 O_2 反应

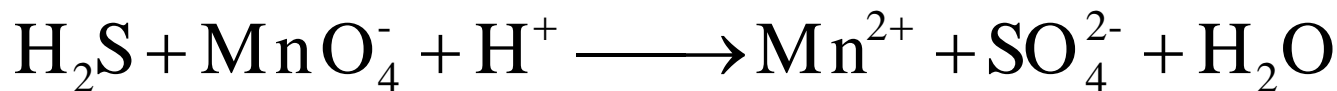
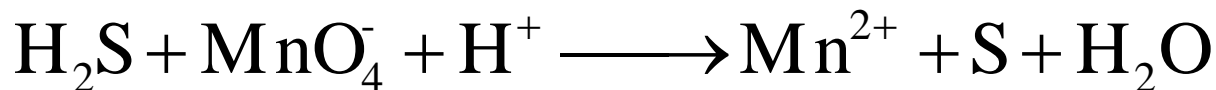
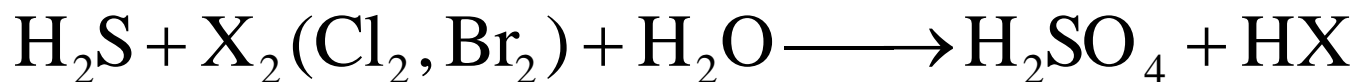


与中等强度氧化剂作用



与强氧化剂反应

产物: $\begin{cases} \text{S} \\ \text{SO}_4^{2-} \end{cases}$



硫化物和多硫化物

离子型硫化物

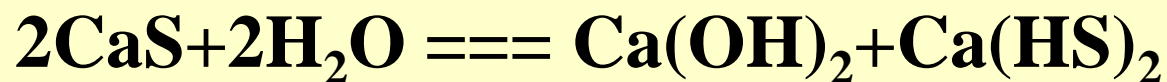
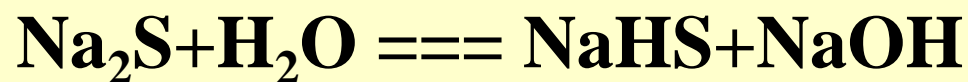
易溶于水，久放会生成多硫化物

共价型硫化物

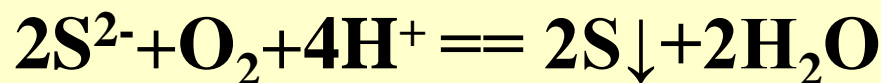
溶解度小，具有特征颜色

一、离子型硫化物

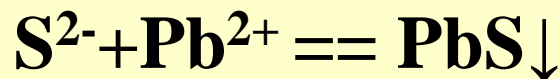
S^{2-} 水解性



还原性



作为沉淀剂

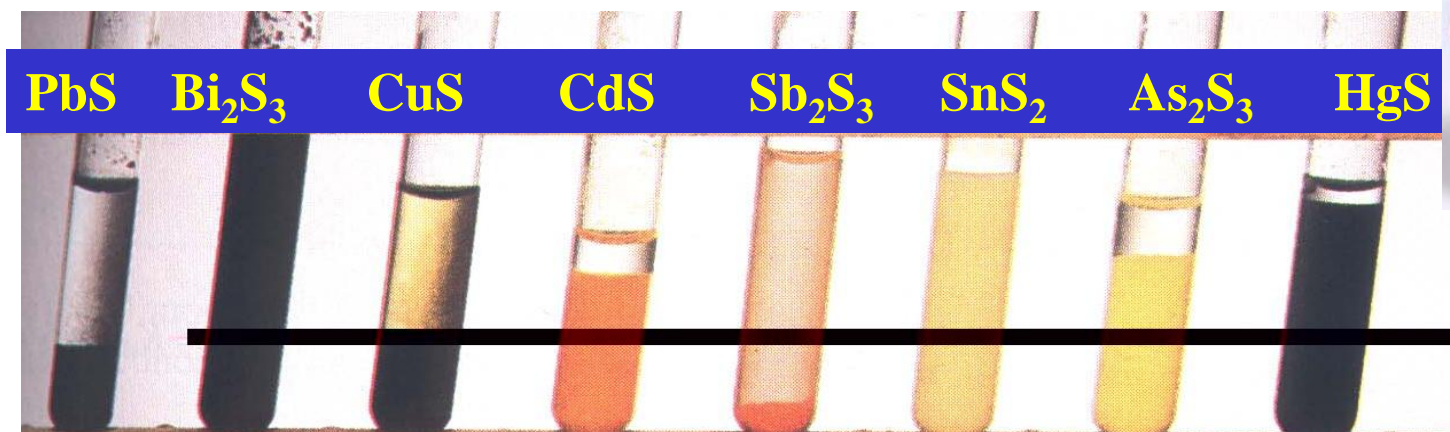


二、共价型硫化物

特征颜色，溶解度小(P424表13-2)，少数溶于水的发生激烈水解。最易水解的 Cr_2S_3 ， Al_2S_3 需干法制备

$$\text{Al}_2\text{S}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + \text{H}_2\text{S}\uparrow$$

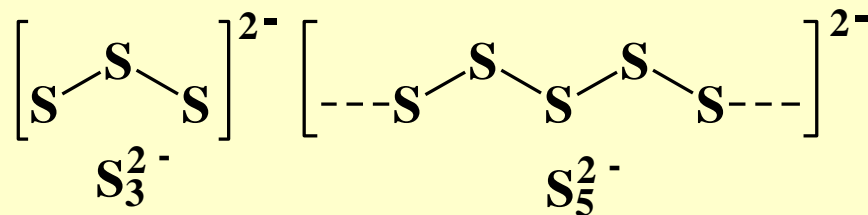
大多数为黑色，少数颜色需要特殊记忆



SnS 棕， As_2S_5 黄， Sb_2S_5 橙， MnS 肉色， ZnS 白

利用硫化物的溶解性差别可以进行物质的分离，利用硫化物的颜色不同可以进行物质的鉴别。

三、多硫化物



❖ 制备



(提供了活性硫)

无色，多硫化物：黄→橙红→红 $x \uparrow$

❖ 性质

遇酸不稳定



氧化性



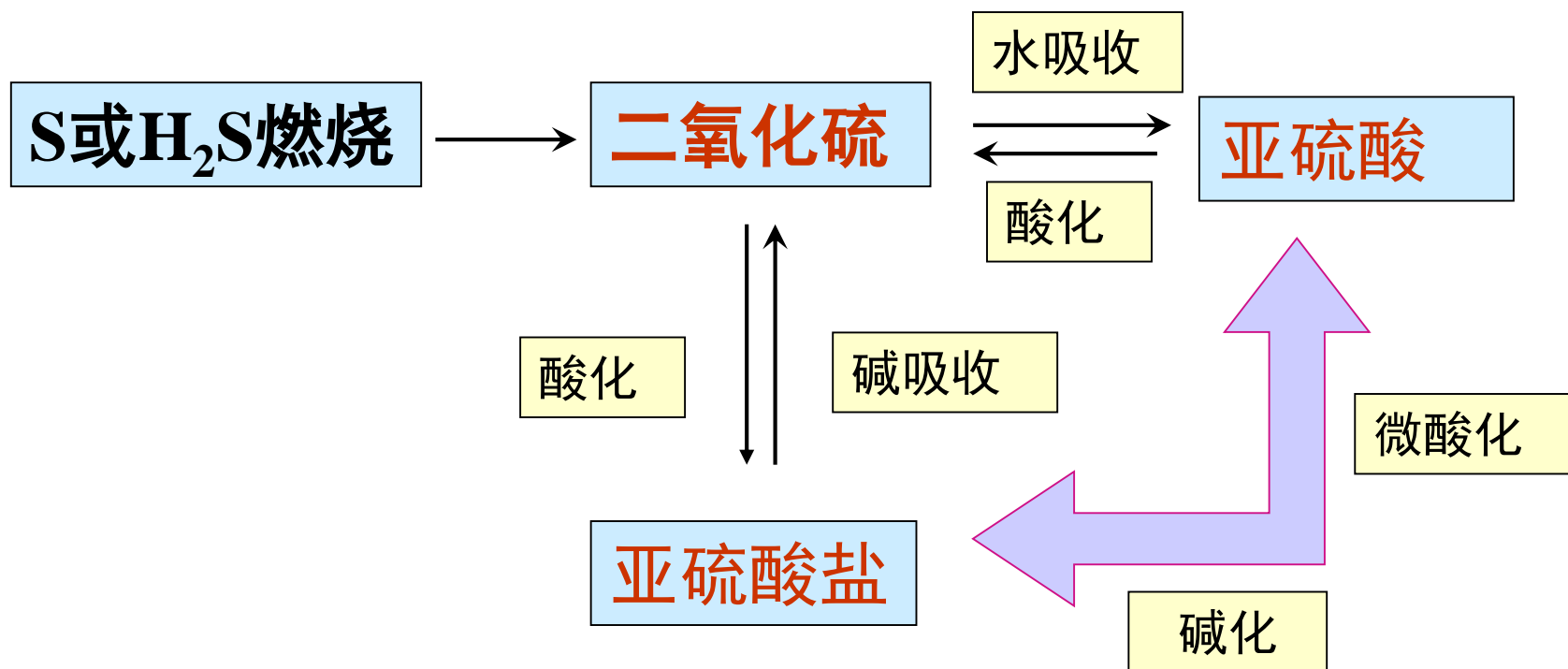
还原性



多硫化物是分析化学常用的试剂。 Na_2S_2 在制革工业原皮的脱毛剂， CaS_2 在农业上用来杀菌杀螨剂。

13.3.3 硫的氧化物、含氧酸及其盐

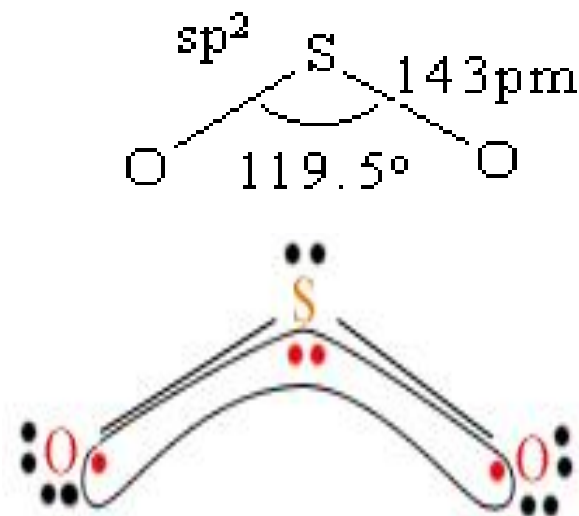
一、二氧化硫、亚硫酸和亚硫酸盐





结构

~ O₃, 极性分子
分子中有两个σ键和一个
三中心四电子π键Π₃⁴



物性

SO₂有强烈刺激性气味,无色,有毒;易溶于水,溶于水后形成亚硫酸(10%)。
SO₂易液化(常压263K),是一种良好的溶剂

化性

- 1.酸性
- 2.氧化性+还原性,
- 3.漂白:有机物色素发生加合
- 4.大气中: SO₂+降水, 称为酸雨

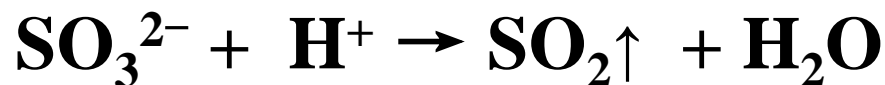
漂白——使品红褪色



用途: 二氧化硫主要用于制备硫酸和亚硫酸盐。

亚硫酸

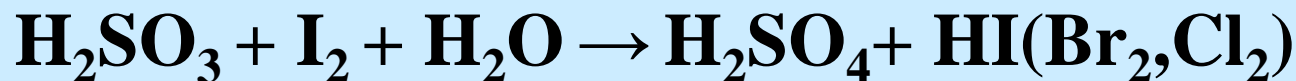
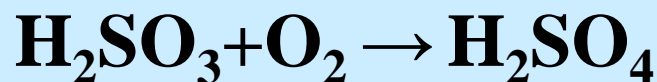
▣ 不稳定，易发生分解



▣ 中强酸

▣ 氧化还原性 $\text{S}^{+6} \xrightarrow{\text{还原性}} \text{S}^{+4} \xrightarrow{\text{氧化性}} \text{S}$

以还原性为主, 如



只能与较强还原剂反应



亚硫酸盐

▣ 酸式盐易溶于水，绝大多数正盐难溶于水(K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 除外)

如： $CaSO_3(\text{难溶}) + SO_2 + H_2O \rightarrow Ca(HSO_3)_2(\text{易溶})$

▣ 氧化还原性

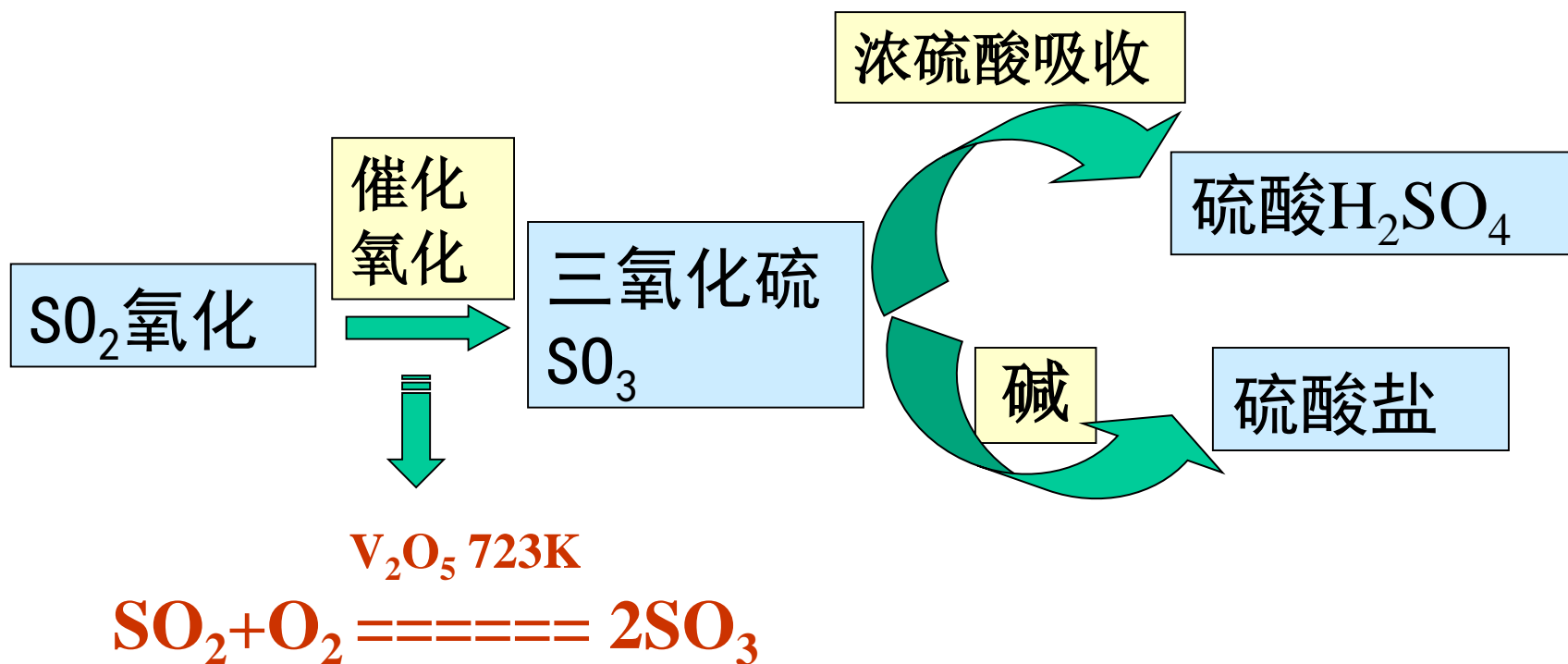
以还原性为主, 如 $Na_2SO_3 + O_2 \rightarrow Na_2SO_4$
只能与较强还原剂反应



▣ 受热易分解



二、三氧化硫、硫酸和硫酸盐

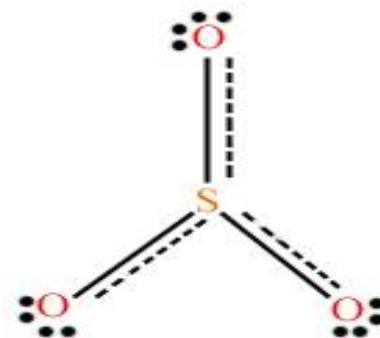


由于用水吸收会产生酸雾而得不到浓酸，因此实际是用浓硫酸吸收SO₃得发烟硫酸，稀释得98%的浓硫酸。



结构

∠OSO=120°, S-O键长143pm
sp²分子中有三个σ键和一个Π₄⁶



物性

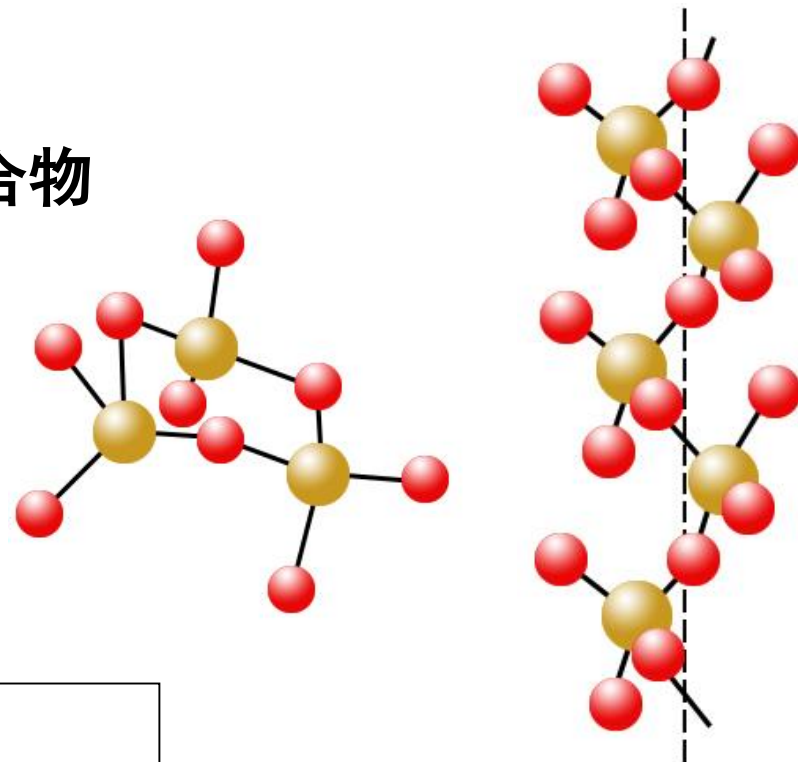
无色，易挥发固体，固体有几种聚合物

α 型晶体，为层状分子

γ 型晶体，为三聚分子

β 型晶体，为螺旋式长链

稳定性: α > β > γ



化性

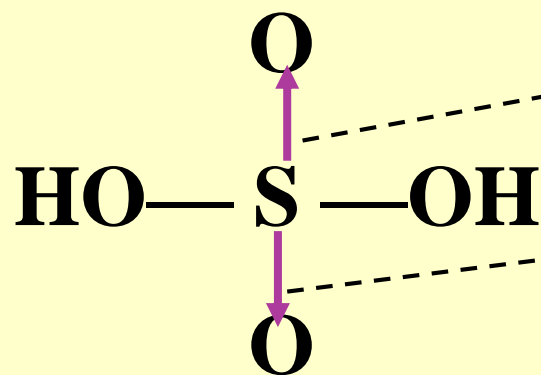
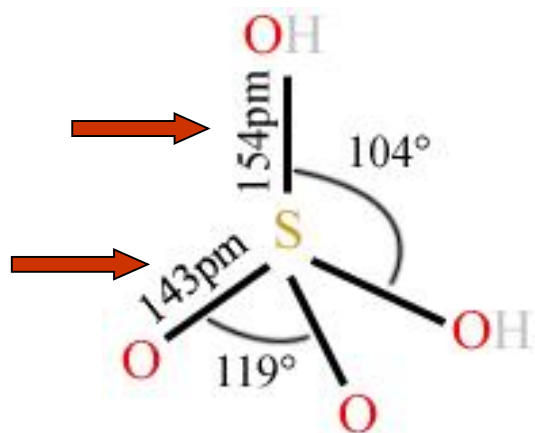
1.酸性 2.强氧化剂

单质磷燃烧 $\text{SO}_3 + \text{P} \longrightarrow \text{SO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$

碘化物氧化 $\text{SO}_3 + \text{KI} \longrightarrow \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{I}_2$

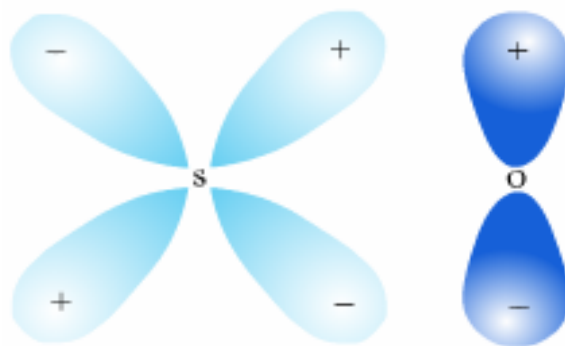
硫酸和硫酸根的结构

中心原子采用 sp^3 杂化，分子构型为四面体

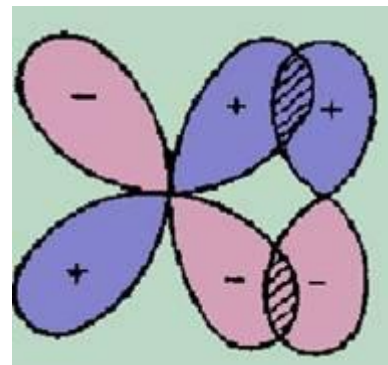


两个键可近似
看作双键
1个 σ 键、
1个(p-d) π 键

H_2SO_4 分子间通过
氢键相连，使其晶
体呈现波纹形层状
结构



S的3d空轨道



硫酸的性质

物性

浓硫酸(98%)无色油状液体，密度是1.84，沸点为611K。利用浓硫酸的高沸点，它可以作为高温热浴液。配制稀酸？

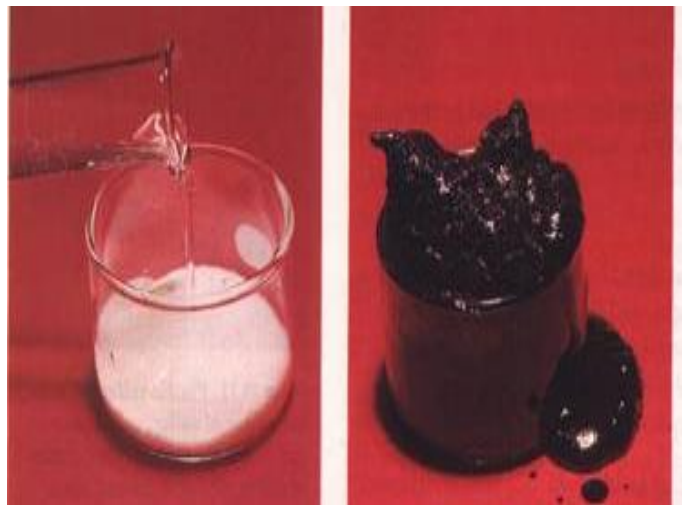
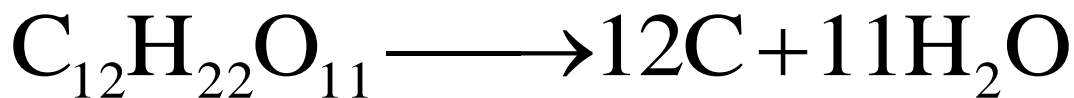
化性

强酸性

三大强酸之一
 K_1 完全电离，
 $K_2=1.2 \times 10^{-2}$

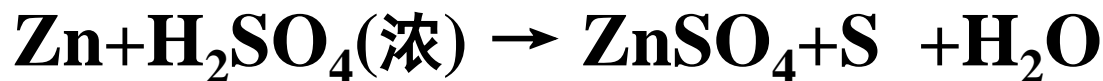
强吸水性 作干燥剂
脱水性 从纤维、糖中提取水

强氧化性



▣强氧化性

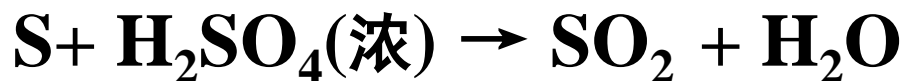
活泼金属



不活泼金属



非金属



铁桶来盛放浓硫酸，为什么？

冷的浓硫酸对铁、铝、铬金属产生钝化作用
洗涤储罐？稀硫酸具有酸的通性

硫酸盐和矾

溶解性

酸式盐大多易溶于水，大部分的正盐除 BaSO_4 、 PbSO_4 、 CaSO_4 、 SrSO_4 等难溶， Ag_2SO_4 稍溶于水外，其余都易溶

钡、硫酸根检验



热稳定性



生成复盐

两种简单盐组成的晶体称为复盐



一价金属离子可以是：
 NH_4^+ , K^+ ,
 Rb^+ , Cs^+

二价金属离子可以是：
 Co^{2+} , Ni^{2+} ,
 Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+}

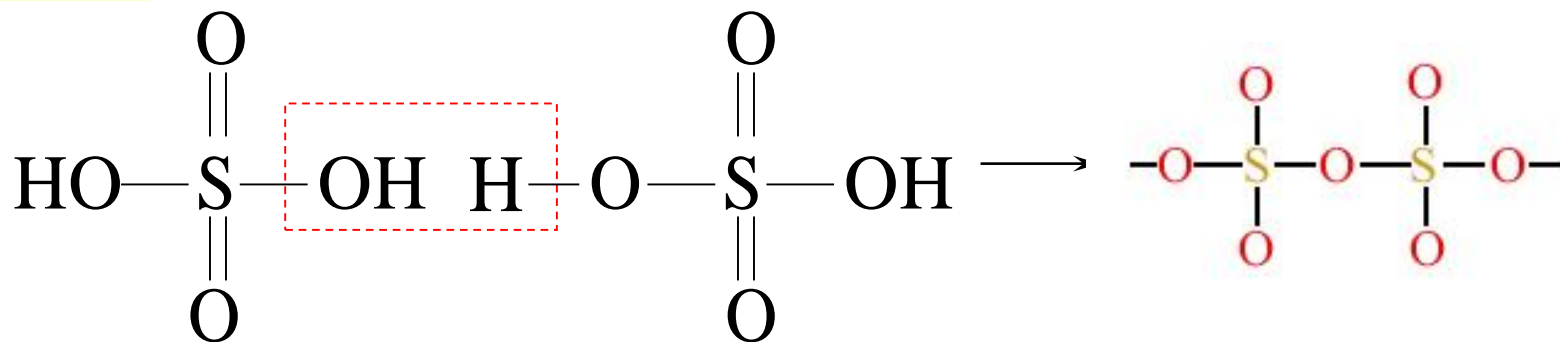
三价金属离子可以是：
 Al^{3+} , Fe^{3+} ,
 Cr^{3+} , Ga^{3+} , V^{3+} ,
 Co^{3+}

溶液中结晶出来的硫酸盐,常带结晶水,这种带有结晶水的复盐又常称为**矾**,如明矾: $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$, 摩尔盐 $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ 等。

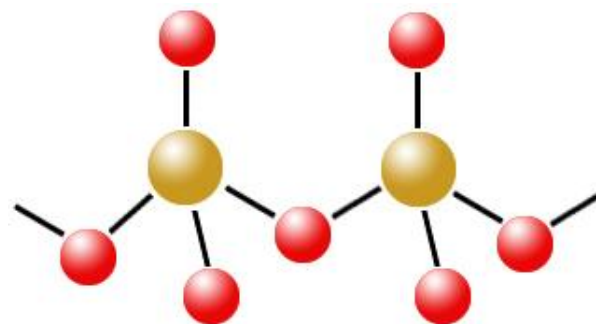
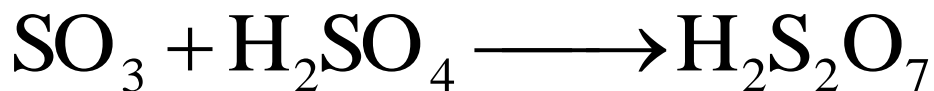
假矾: 胆矾 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 绿矾 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$,

焦硫酸及其盐

结构



冷却发烟硫酸可得无色焦硫酸晶体



$\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ 的构型

性质

无色晶体，氧化性、吸水性、腐蚀性比 H_2SO_4 更强
在制某些染料、炸药中用作脱水剂。

焦硫酸盐

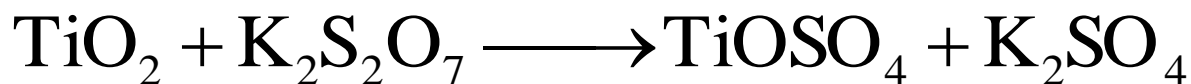
重要的焦硫酸盐是**焦硫酸钾**，它由硫酸氢钾加热至熔点以上而制得：



受热分解



熔矿剂： **$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$** 与一些难溶的碱性金属氧化物
共熔使其转化成可溶性硫酸盐



硫代硫酸盐

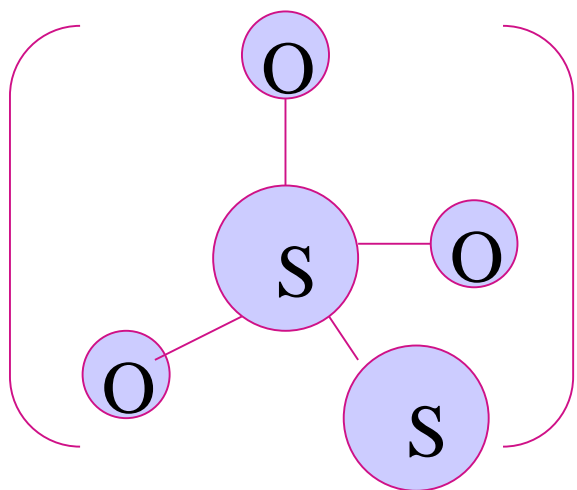
硫代硫酸($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$): 极不稳定, 尚未制得纯品

硫代硫酸盐: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 海波, 大苏打。

制备



性质



2-

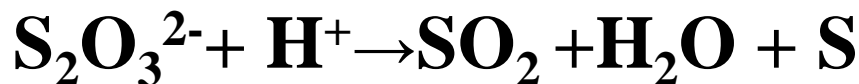


一个O被S取代

中心S+4, S 0, 平均氧化数是2,
还原性

硫代硫酸钠

- 无色透明晶体，易溶于水；
- 在碱性、中性溶液中稳定；在酸性溶液中不稳定，发生分解（检验 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ）；

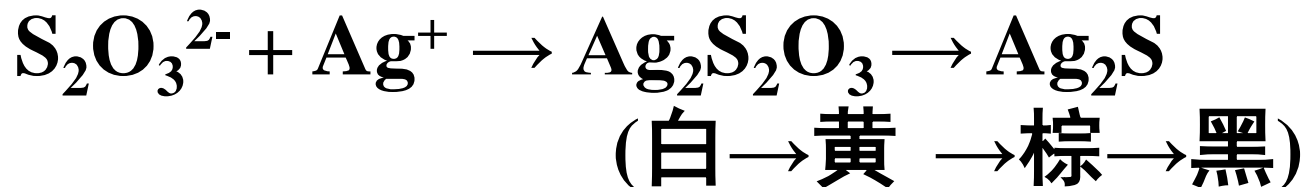


- 中强还原剂 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + \text{NaI}$
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$

- 是较强的配位体 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, $[\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$

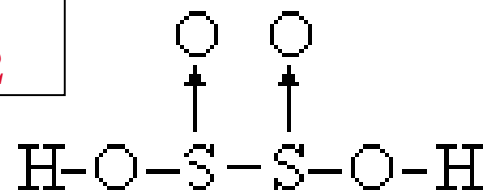


- $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的鉴定



连二亚硫酸钠(保险粉)

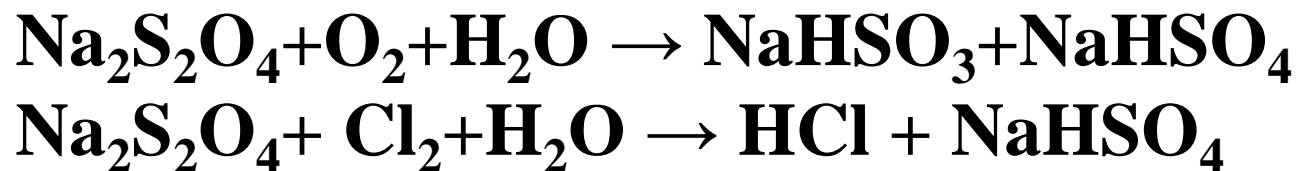
制备



连二亚硫酸酸盐为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 在碱性溶液中, 为中强还原剂。在催化剂(2-蒽醌磺酸盐)存在下, 其水溶液可用以洗涤惰性气体(N_2 , Ar等)有效地除去其中所含的氧气。

还原剂

性质



受热分解

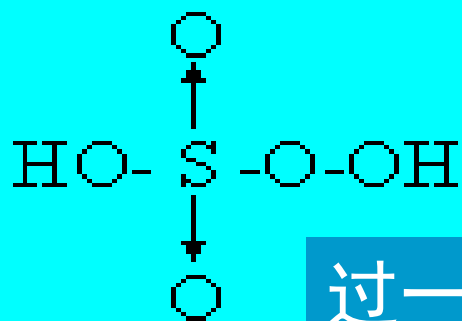


5.

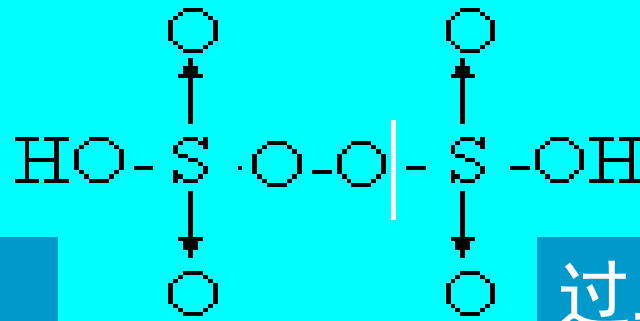
过硫酸及其盐

含有过氧基(-O-O-)的硫的含氧酸

结构



过一硫酸

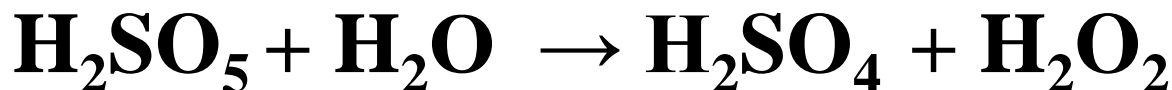
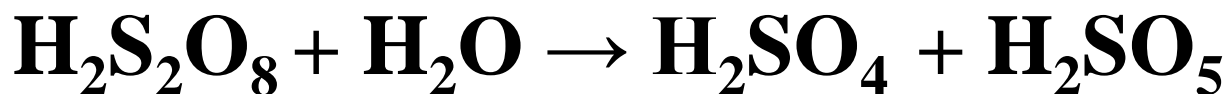


过二硫酸

性质

▣ 不稳定，易水解

▣ 无色晶体，吸水性强

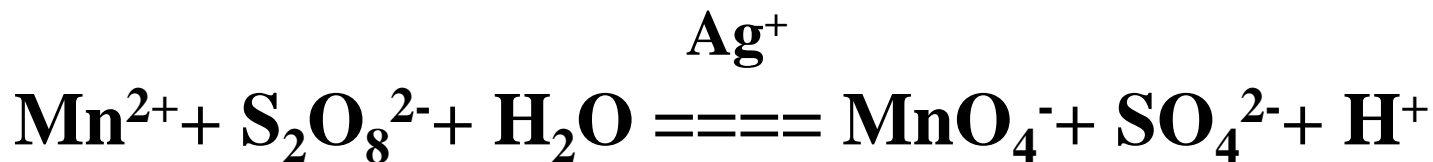
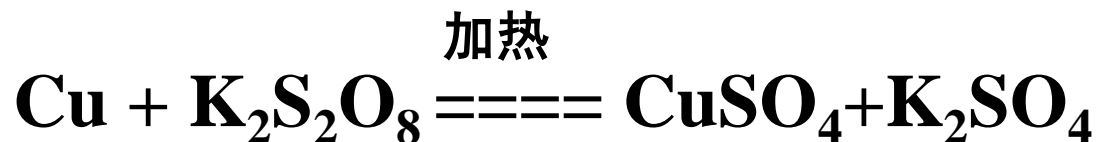


过二硫酸钾

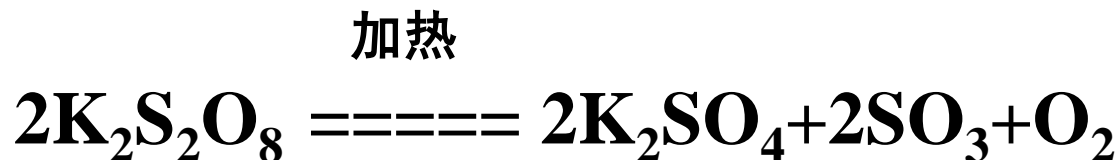
——强氧化性

电极电势 $\varphi^\circ (\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = 2.05\text{V}$

氧化性



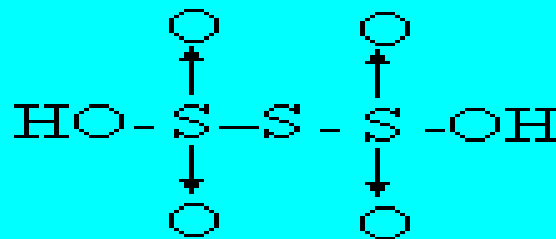
不稳定，加热分解



连多硫酸

结构

通式: $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$, $x=3\sim 6$



连三硫酸: $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$ 连四硫酸: $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$

性质

多硫链-S-S-S-(0价硫), 主要表现为还原性



连二硫酸 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$
分子中没有0价硫
与连多硫酸不同:

还原性: 连多硫酸 > 连二硫酸

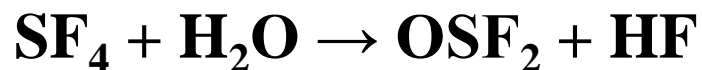
热稳定性: 连二硫酸 > 连多硫酸

硫的卤化物

SF₆可由硫与氟直接化合制得，唯一已知的硫处于族氧化态的卤化物。SF₆常温常压下为无色、无味、无毒且不溶于水的气体，热稳定性和化学惰性都很高。

这些性质以及很小的介电常数使它成为高压发电系统和其他电器设备中优良的气体绝缘介质。

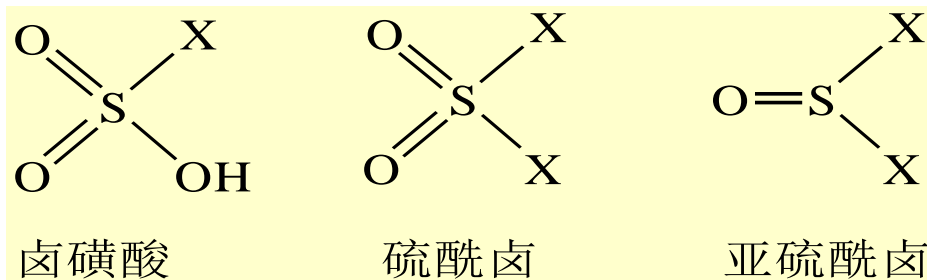
SF₆ 的稳定性：S配位6个F，**热力学自发，动力学障碍**。而SF₄ 在水中迅速地部分水解：



熔态硫与Cl₂反应生成**恶臭而有毒**的S₂Cl₂，其室温下为黄色液体 (b. p. 138°C)。

S₂Cl₂ 进一步氯化的产物 SCl₂ (不稳定的红色液体，恶臭，有毒)，因用于橡胶硫化等重要工业过程而大量生产。

卤磺酸、硫酰卤和亚硫酰卤



❖ **氟磺酸**：无色粘稠发烟性液体(b.p.436K)，由液体 HF 和 SO_3 在氟磺酸溶液中制备，是**最强的液态酸之一**(比 H_2SO_4 还强)，主要用做氟化试剂、烷基化反应和聚合反应的催化剂，也用于抛光铅晶体玻璃。

❖ **氯磺酸**：无色油状腐蚀性液体(b.p.428K)，由液体 SO_3 或部分溶解于氯磺酸中的发烟硫酸与氯化氢反应制备，主要用做有机合成中温和的磺化剂（将 SO_3H 基团引入有机分子）

❖ **硫酰卤和亚硫酰卤**均可用做有机化学中的氯化剂、氯磺化试剂以制造染料、药物、植物保护剂、杀虫剂等的中间体

13.4 硒和碲

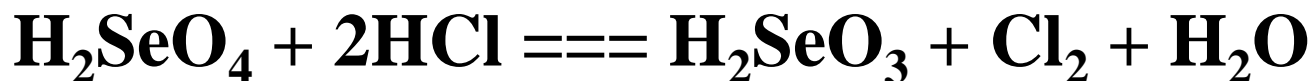
❖ 硒化氢和碲化氢都是**无色有恶臭**的气体。→**↑毒性大**

❖ $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SeO}_2 \rightarrow \text{TeO}_2$

酸性减弱，还原性减弱，氧化性增强

H_2SeO_3 能氧化 SO_2 、 HI 和 H_2S 等物质。

❖ H_6TeO_6 、 H_2SeO_4 的氧化性比 H_2SO_4 (浓)强



❖ H_2SeO_4 - HCl 的混合液可溶解金和铂



❖ Se 、 Te 的化合物均非常毒

硒是人体必需的微量元素，当硒的浓度为0.04~0.1ppm，对动物和人都是有益，超过4ppm则是有害的。

硒缺乏引起的典型地方病是克山病(即地方性心肌病)。

硒过量导致中毒。**硒中毒**者表现为头发和指甲脱落、皮肤损伤、牙齿腐蚀和神经系统异常等。例如我国湖北恩施县就曾发生过地方性硒中毒，事故的原因是当地水中硒含量过高，导致粮食、蔬菜、水果等含硒量高，人长期食用这些食物引起中毒。

硒是典型的半导体材料。硒最特殊的性质是在光照射下导电性可提高近千倍，是光导材料，可制光电管。碲也是半导体材料，不善于传热及导电。Te与Zn、Al、Pb能生成合金，其机械性能及抗腐蚀性均能得到改进。