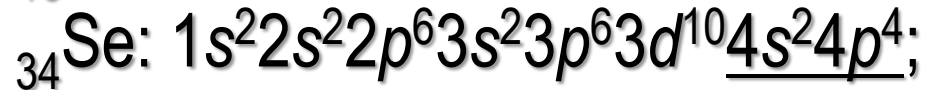
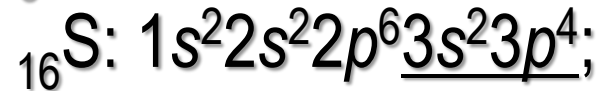
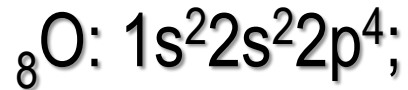


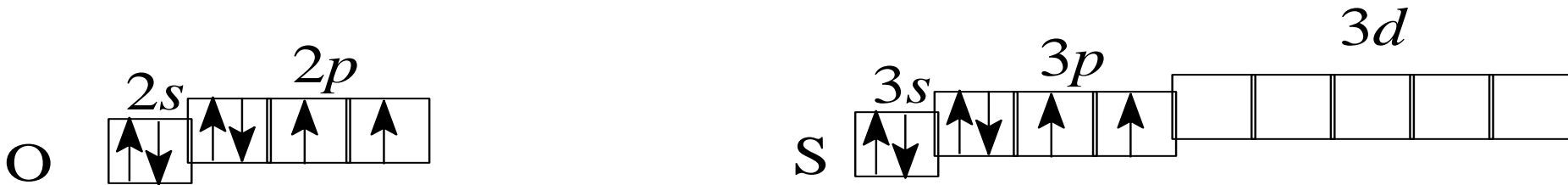
VI A ГРУПА: ХАЛЬКОГЕНИ

O (Оксиген), S (Сульфур),
Se (Селен), Te (Телур), Po (Полоній)

Повні електронні формули атомів халькогенів :



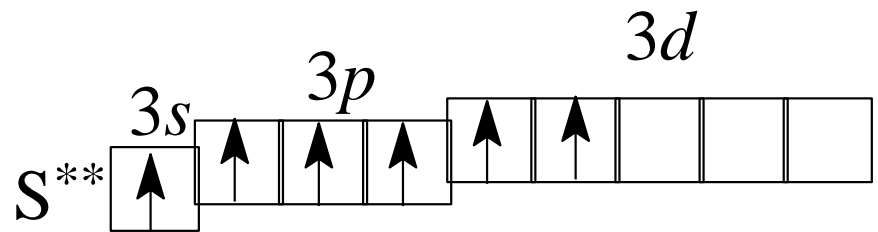
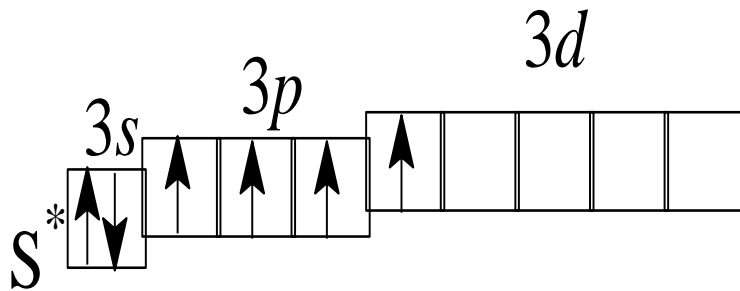
Скорочена електронна конфігурація $\dots ns^2 np^4$



До завершення зовнішнього р-підрівня атомам не вистачає по два електрони

O: ступені окислення: -2, -1, +1, +2

S: ступені окислення: -2, +2, +4, +6



Основні характеристики р-елементів VI A групи

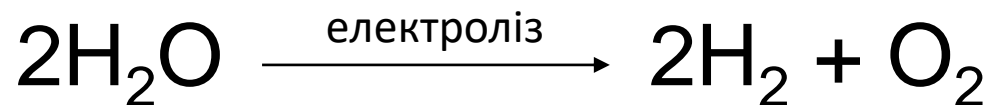
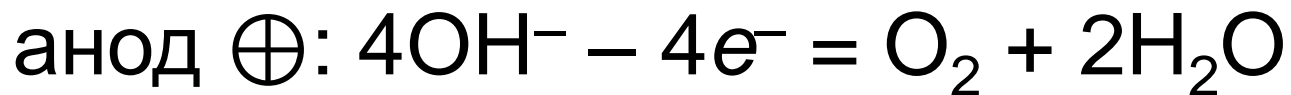
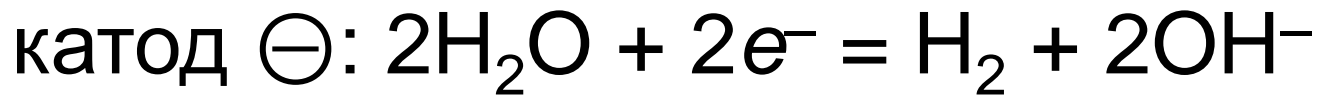
Характеристика	O	S	Se	Te
Ковалентний радіус атома, нм	0,073	0,102	0,116	0,135
	Збільшення \longrightarrow			
Іонний радіус E^{2-} , нм	0,140	0,184	0,198	0,221
	Збільшення \longrightarrow			
Енергія іонізації I_1 , кДж/моль	1313,94	999,59	940,96	869,20
	Зменшення \longrightarrow			
Спорідненість до $e^- E_{e^-}$, кДж/моль	140,975	200,410	194,968	190,153
χ (за шкалою Полінга)	3,44	2,58	2,55	2,1
$t_{\text{пл.}}$ прост. реч., °C	-218,79	119	221	449,51
$t_{\text{кип.}}$ прост. реч., °C	-182,95	444,6	685	988
Агрегатний стан	газ	тверді речовини		

Алотропія кисню

Речовина	Кисень O ₂	Озон O ₃
Колір	Безбарвний, у рідкому стані блакитний	Безбарвний, у рідкому стані синій
Запах	Без запаху	Характерний різкий запах
$t_{\text{пл}}, \text{ }^{\circ}\text{C}$	-218,79	-251
$t_{\text{кип}}, \text{ }^{\circ}\text{C}$	-182,95	-112

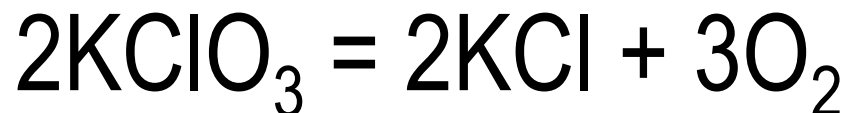
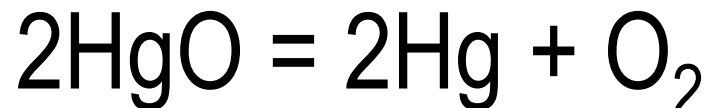
Отримання кисню у промисловості

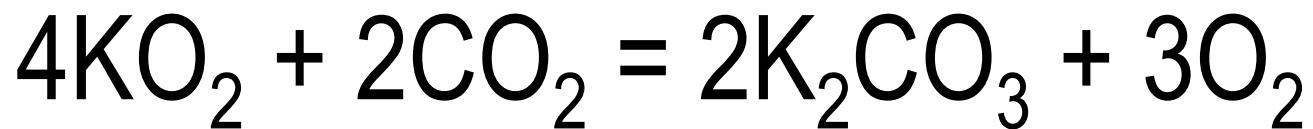
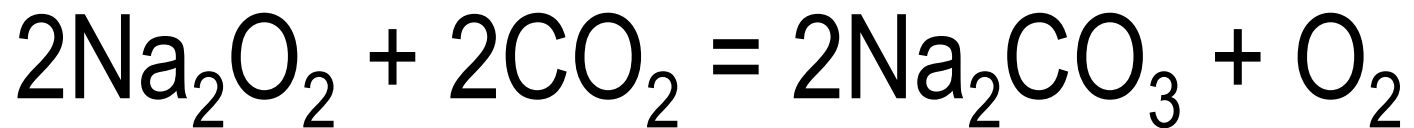
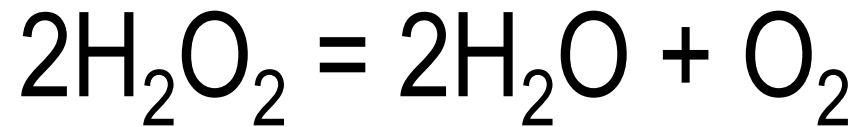
- 1) фракційна перегонка рідкого повітря ($t_{\text{кип}}(\text{O}_2) = -182,95^\circ\text{C}$), $t_{\text{кип}}(\text{N}_2) = -195,79^\circ\text{C}$);
- 2) електролізом водних розчинів лугів, який зводиться до електролізу H_2O . Луг необхідний для підвищення електропровідності розчину :



Отримання кисню у лабораторії

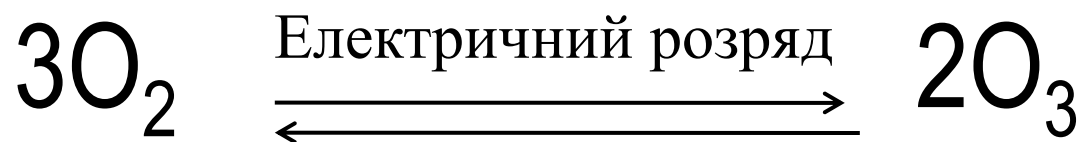
прожарювання кисневмісних речовин, що легко розкладаються (H_2O_2 , KClO_3 , HgO , KNO_3 , KMnO_4):





Отримання озону

Озон одержують з кисню під дією електричного розряду :

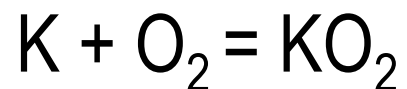
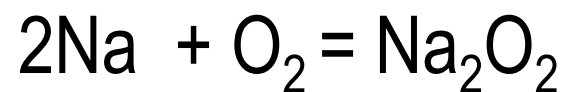
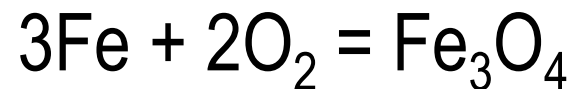
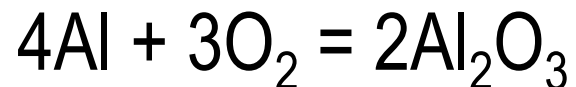


Хімічні властивості кисню

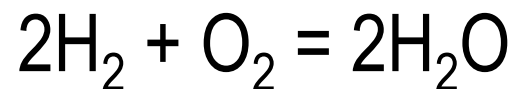
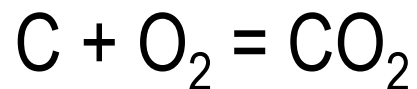
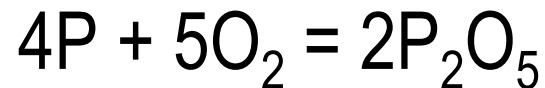
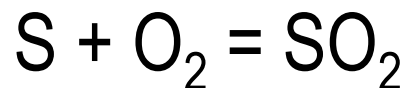
За звичайних умов кисень відносно неактивний (подвійний зв'язок $O=O$).

При нагріванні кисень реагує з більшістю простих речовин. Виняток – благородні гази, галогени, благородні метали (Ag, Au, Pt).

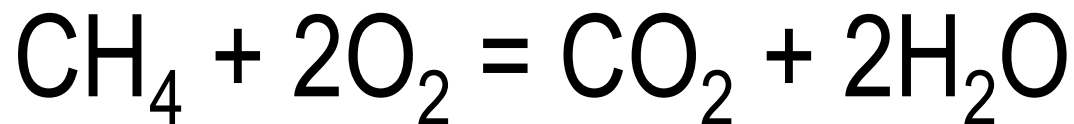
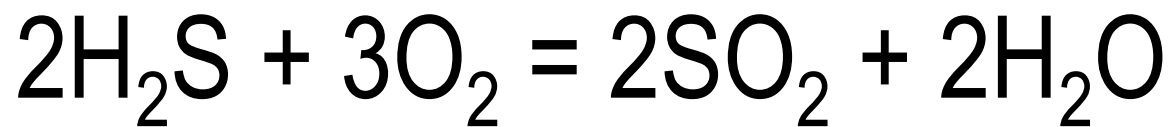
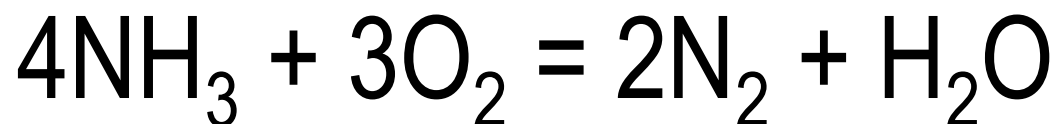
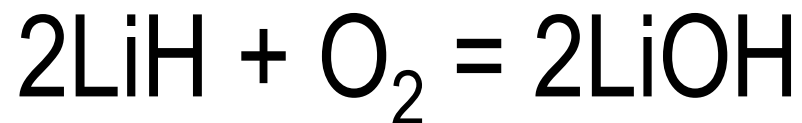
3 металами :



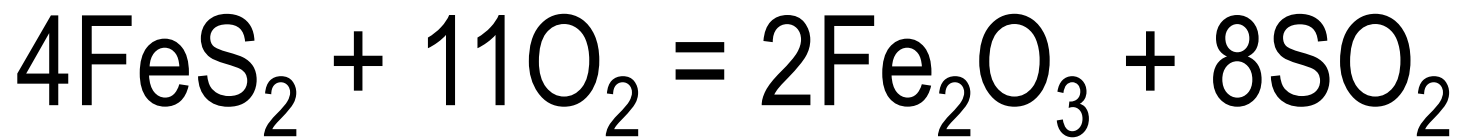
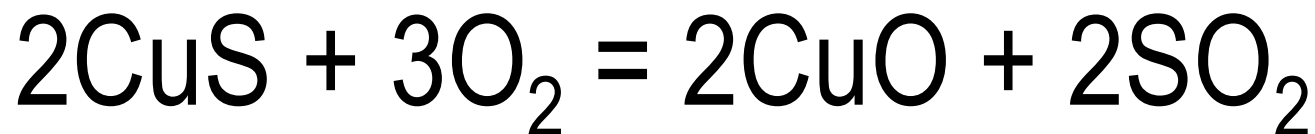
3 неметалами :



Окислення водневих сполук металів та неметалів



Окислення сульфідів



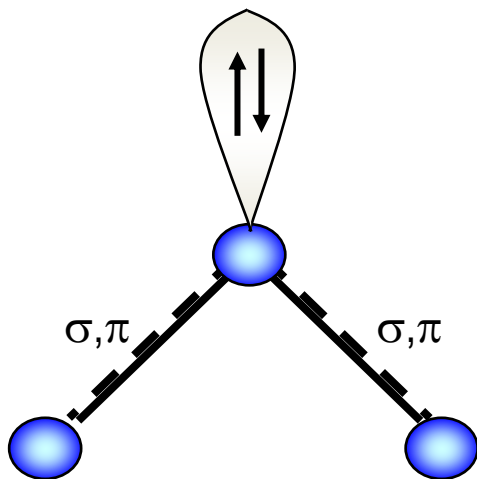
Озон – найсильніший окислювач

Окислювальна здатність O_3 обумовлена нестійкістю його молекул, утворенням атомарного кисню, який активніший за молекулу кисню O_2 :



Озон окислює майже всі метали, неметали, знебарвлює барвники, вбиває мікроби. При високих концентраціях – отрута.

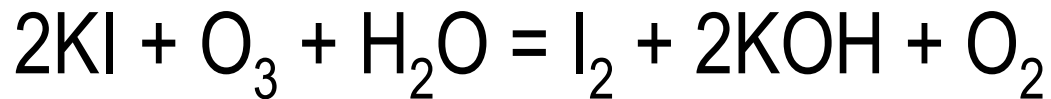
Будова озону



sp^2 – гібридизація

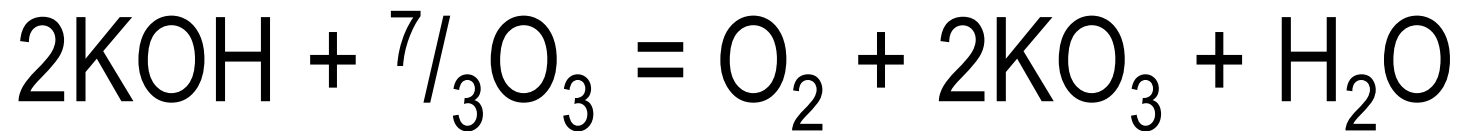
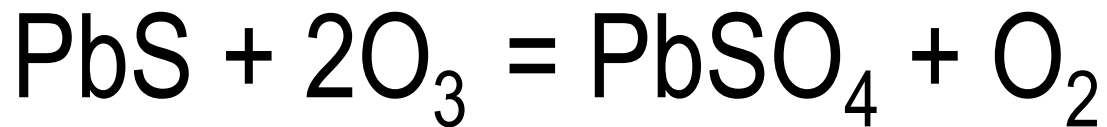
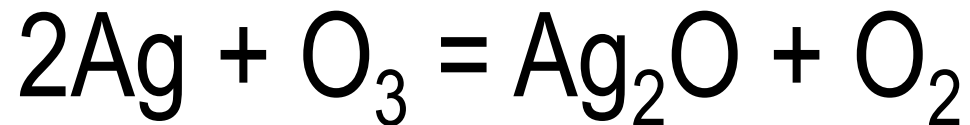
Валентний кут 118°

Виявлення озону :



Химичні властивості O₃

Озон – найсильніший окислювач



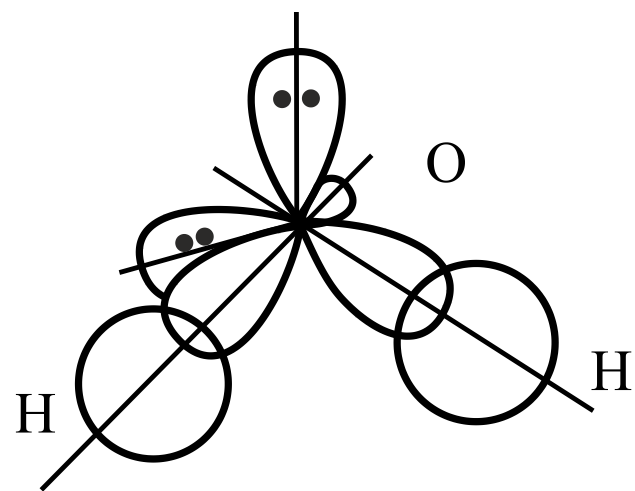
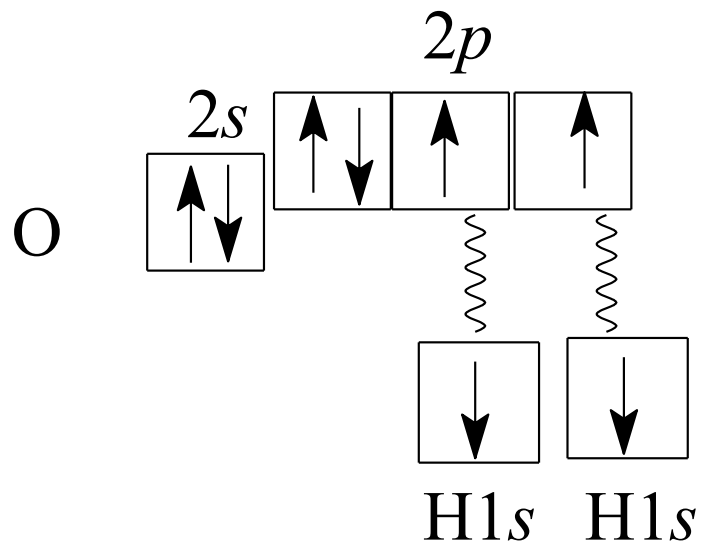
Застосування озону

- Під час **обробки питної води**. Знищує мікроорганізми, усуває неприємний смак і запах у води, що містить пахучі речовини (сірководень, сірчисті сполуки тощо).
- Для **зnezараження стічних вод**, що містять ціаніди та феноли.
- Для **знищення запаху** у жирів та олій.
- Як **дезодоратор** у системах кондиціювання повітря.

- Малий вміст озону надає повітрю приємного освіжаючого запаху, підвищення вмісту озону в повітрі викликає подразнення дихальних шляхів і стає небезпечним для життя.
- Озон послаблює роботу легень.

Вода

- Молекула води має кутову будову у вигляді рівнобедреного трикутника з атомом кисню у вершині. Кут Н-О-Н = $104,5^\circ$.
- Орбіталі атома кисню знаходяться в sp^3 -гібридному стані:



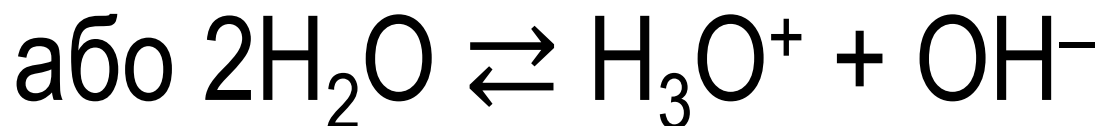
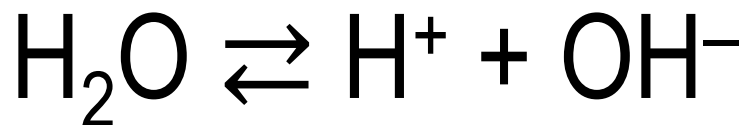
Фізичні властивості води

- рідина без смаку та запаху. У тонкому шарі вона безбарвна. При товщині більше 2 м вода набуває блакитнуватою відтінку. Температура плавлення – 0°C , температура кипіння – $+100^{\circ}\text{C}$, що значно вище, ніж у H_2S , H_2Se , H_2Te . Аномально високі температури плавлення та кипіння води пояснюються існуванням водневих зв'язків між молекулами.

Аномалія густини води

- При утворенні водневих зв'язків у алмазоподібній структурі льоду утворюються порожнечі. Тому крига має меншу щільність, ніж рідка вода.
- Плавлення льоду супроводжується частковим руйнуванням водневих зв'язків та заповненням порожнеч молекулами води. Густина рідкої води при $P = 1,013 \cdot 10^5$ Па має максимальне значення 1 г/см^3 при **$+4^\circ\text{C}$** .

Самоіонізація води



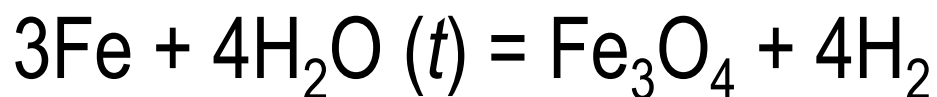
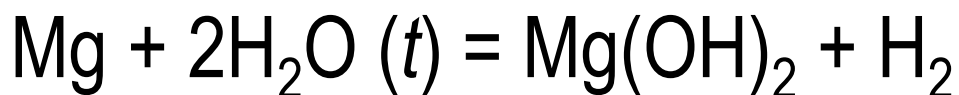
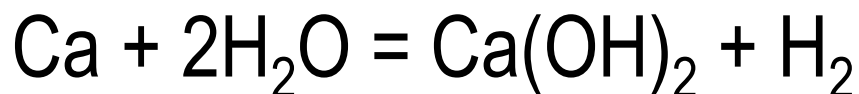
- У чистій воді за стандартної температури концентрації іонів водню (гідроксонія) і гідроксид-іонів рівні :

$$C(\text{H}^+) = C(\text{OH}^-) = 10^{-7} \text{ моль/л};$$

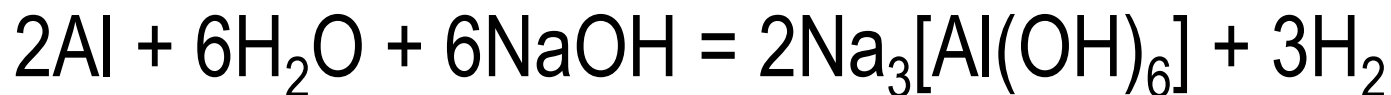
pH чистої води при 25°C = 7.

Хімічні властивості води

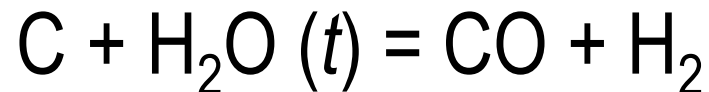
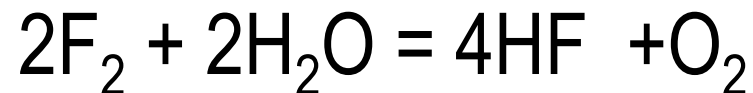
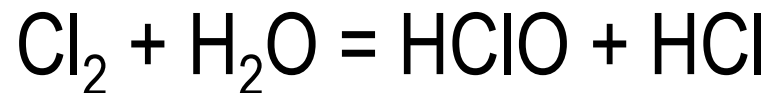
Взаємодія з лужними та лужноземельними металами :



З амфотерними елементами у присутності лугів :



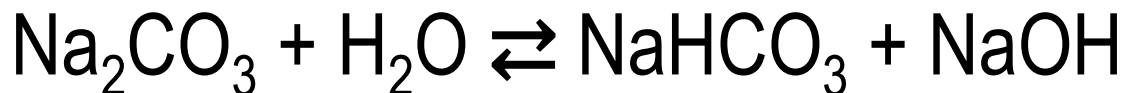
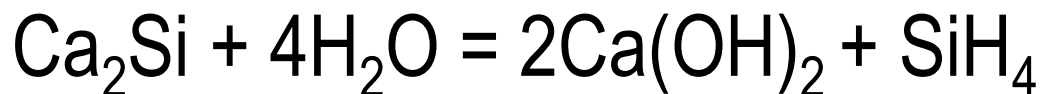
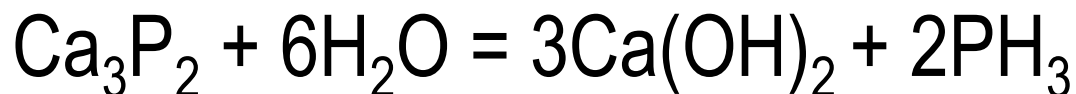
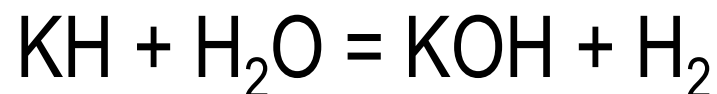
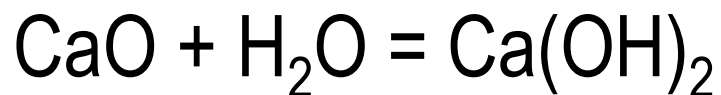
З деякими неметалами :



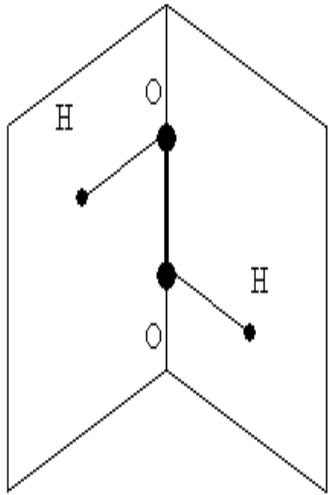
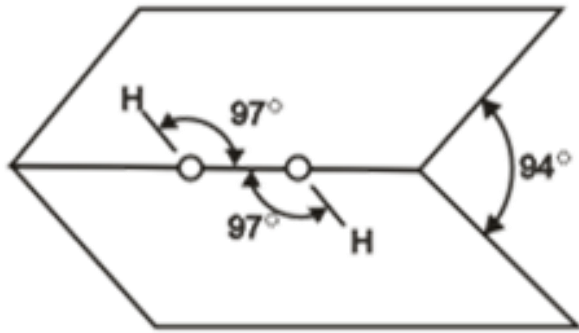
З кремнієм у присутності лугів :



Зі складними речовинами :

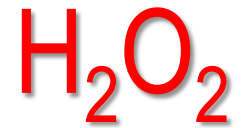


Пероксид гідрогену H_2O_2



Будова
 H_2O_2

Молекула H_2O_2 не плоска, має будову $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ з σ -зв'язком $\text{O}-\text{O}$ на ребрі та σ -зв'язками $\text{H}-\text{O}$ на площинах двогранного кута. Ступінь окислення оксигену дорівнює -1 , валентність атома O дорівнює 2 . Групу $-\text{O}-\text{O}-$ називають **пероксогрупою**.

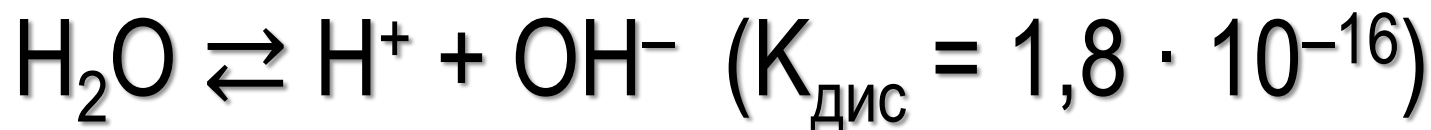
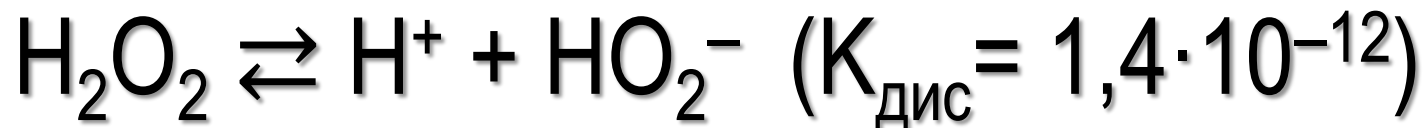


- Пероксид гідрогену H_2O_2 – безбарвна рідина, необмежено змішується з H_2O .
- На світлі та під дією каталізаторів (MnO_2) легко розкладається (при нагріванні з вибухом):

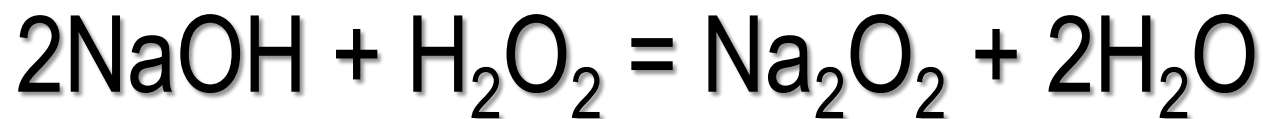


Пероксид гідрогену у водних розчинах

У водних розчинах пероксид гідрогену значно стійкіший і є слабкою кислотою :

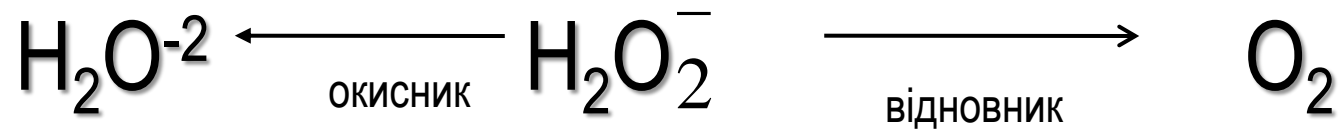


Іонізація за другим ступенем у водному середовищі практично не протікає. Як кислота H_2O_2 реагує з лугами :

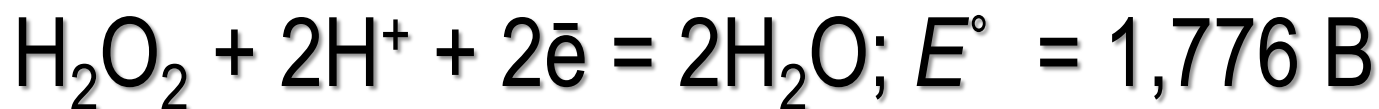
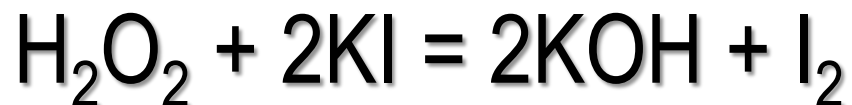
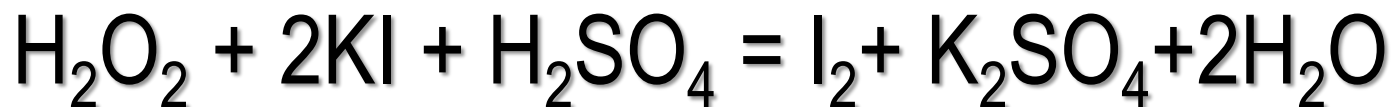


Окисно-відновні реакції

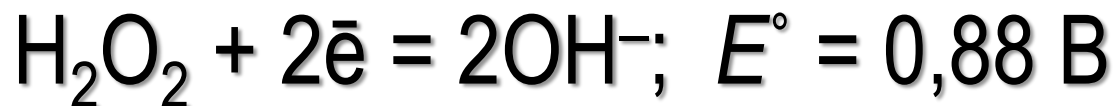
Подвійні властивості :



Приклади ОВР з H_2O_2 як окисника

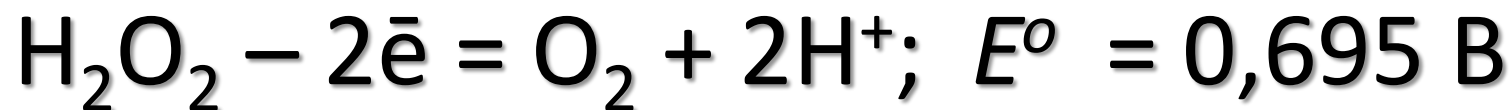
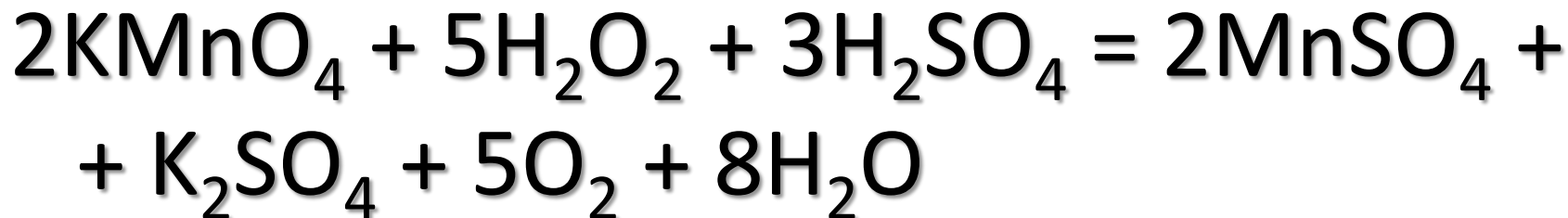


(у кислому середовищі);



(у лужному середовищі)

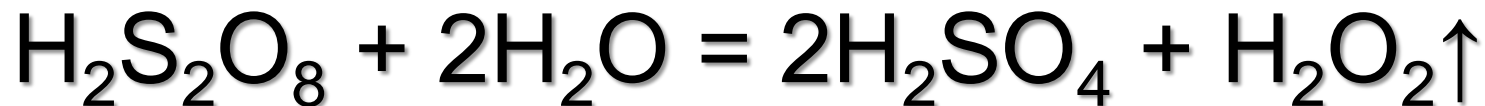
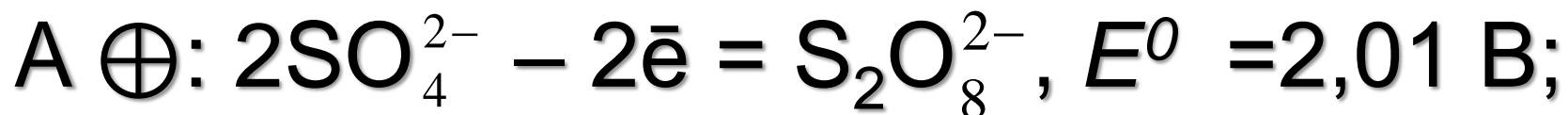
Приклад ОВР з H_2O_2 як відновника



(у кислому середовищі);

Отримання H_2O_2

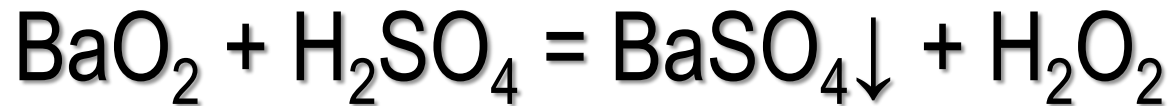
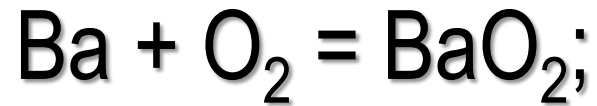
У промисловості. Електроліз 50%-ного розчину H_2SO_4 з наступним гідролізом пероксодисерної кислоти :



Утворений H_2O_2 вилучають з розчину відгоном у вакуумі.



В лабораторії H_2O_2 одержують дією 20%-ної сірчаної кислоти на вологий пероксид барію :

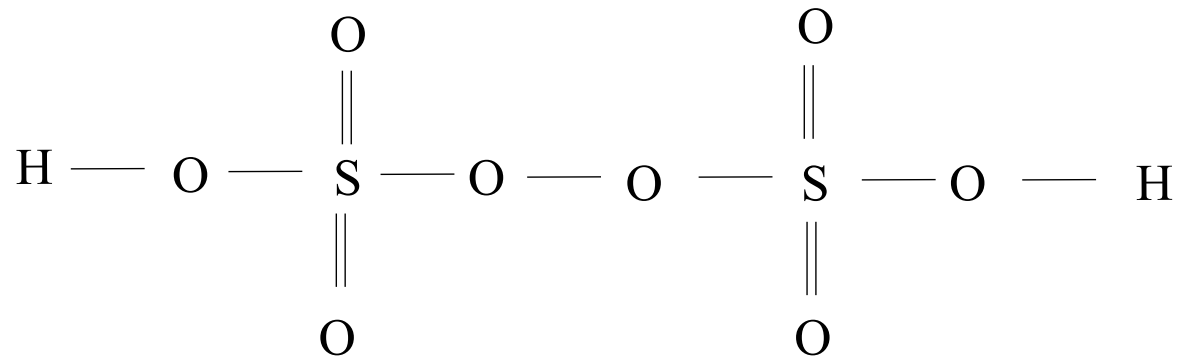
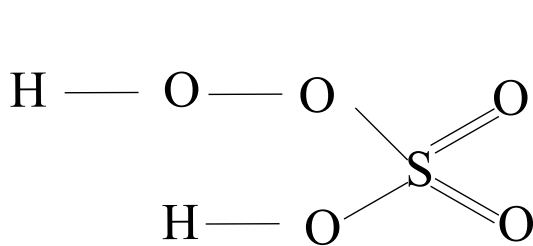


Застосування пероксиду гідрогену

- Як знебарвлюючий і відбілюючий засіб.
- У медицині як дезінфекційного засобу.
- Пероксид гідрогену застосовується як кровоспинний засіб при порізах.

Похідні H_2O_2 – пероксосоли

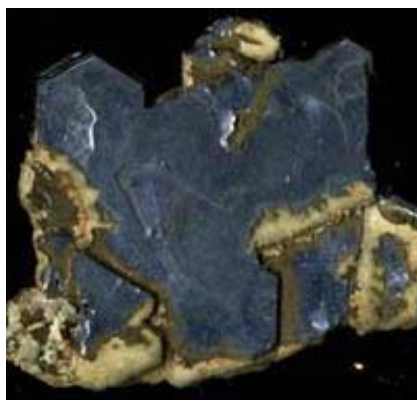
У їх структурі існує пероксидний ланцюжок ($-\text{O}-\text{O}-$). Пероксокислоти утворюються при заміщенні атома водню в молекулі H_2O_2 на кислотні радикали, наприклад :



- ◆ *Пирит* FeS_2
- ◆ *Халькопирит* CuFeS_2
- ◆ *Сфалерит* (цинкова обманка) ZnS
- ◆ *Галеніт* (свинцевий блиск) PbS ...
- ◆ *Гіпс* $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- ◆ *Мірабіліт* $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$...



Пирит



Галеніт



Халькопирит

Сульфур

- При стандартних умовах проста сірка є порошком або кристалами жовтого кольору.



Катенація

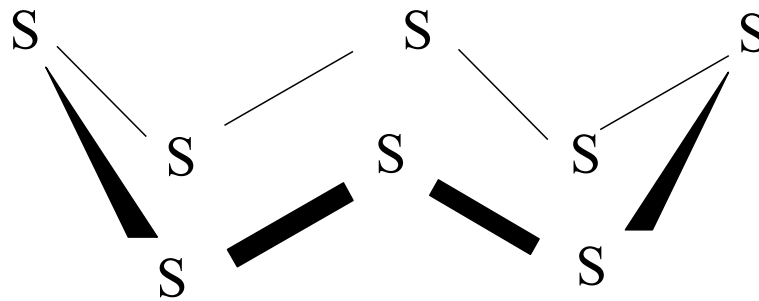
- Здатність зв'язуватися один з одним у кільця або ланцюги пояснюється енергіями зв'язків.

	Зв'язок E=E	Енергія E , кДж/моль	Зв'язок E-E-E	Енергія E , кДж/моль
Кисень	O=O	493,6	O-O-O	$146 \cdot 2 =$ 292
Сірка	S=S	421,3	S-S-S	$265 \cdot 2 =$ 530

Алотропні модифікації сірки

- *ромбічна, моноклінна та пластична.*

Гомоланцюги сірки мають зигзагоподібну форму, оскільки в їх утворенні беруть участь електрони взаємно перпендикулярних р-орбіталей. При кімнатній температурі стійкою є ромбічна сірка. Молекула S_8 має форму корони



Поведінка при нагріванні

- При плавленні кристалів сірки ($t_{\text{пл}} = 119^{\circ}\text{C}$) розриваються слабкі міжмолекулярні зв'язки та звільняються циклічні молекули S_8 , що набувають при цьому легшу рухливість. **В'язкість** розплаву в цих умовах менша за в'язкість води. При $159,4^{\circ}\text{C}$ всі властивості рідкої сірки змінюються стрибкоподібно (*теплоємність, щільність, колір, електропровідність, поверхневий натяг та ін.*). Особливо різко змінюється в'язкість розплаву, яка при нагріванні до 195°C зростає у 10 тисяч разів (розплав перестає вилитися з пробірки).

Це пов'язано з процесом полімеризації, в результаті якої утворюються гомоланцюги :

цикл S_8 \rightarrow ланцюг S_8 ;

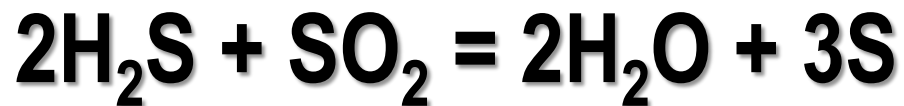
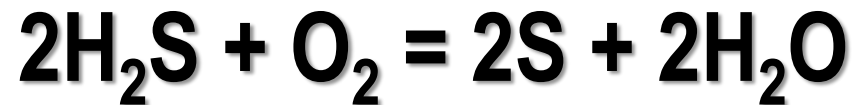
ланцюг S_8 + цикл S_8 \rightarrow ланцюг S_{16} і т. д.

В результаті полімеризації утворюються ланцюги завдовжки понад 200 тисяч атомів сірки. При подальшому нагріванні в'язкість розплаву знижується із-за деполімеризації. Ланцюги поступово скорочуються до ~ 1000 атомів при 400°C і до ~ 100 атомів при 600°C .

Вище 445°C тиск насиченої пари над рідкою сіркою перевищує 10^5 Па (1 атм). У газоподібному стані присутні всі молекули S_n ($2 \leq n \leq 10$), включаючи молекули з непарним числом атомів.

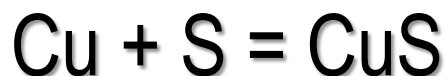
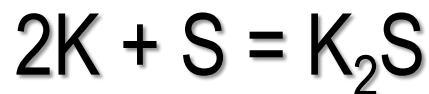
Отримання сірки у промисловості

- із самородної сірки шляхом відокремлення її від порожньої породи. Це досягається виплавленням сірки за допомогою гарячої води (при підвищеному тиску, так як сірка плавиться при 119° С)
- з газів, що містять H₂S та SO₂:

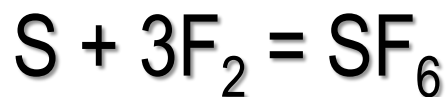
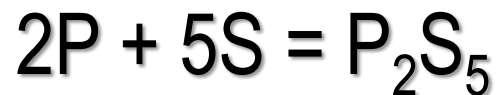
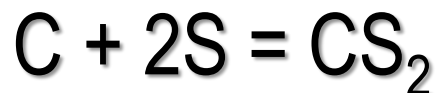


Хімічні властивості сульфуру

Взаємодія з металами :

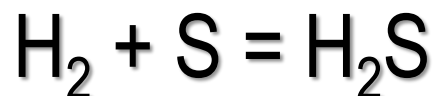


З неметалами :

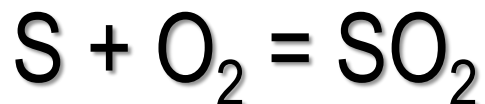


Хімічні властивості сульфуру

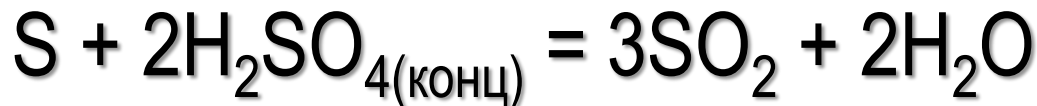
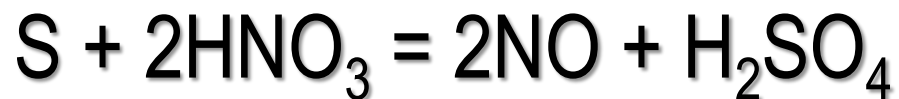
З гідрогеном



З киснем



З складними речовинами



Сірководень H_2S

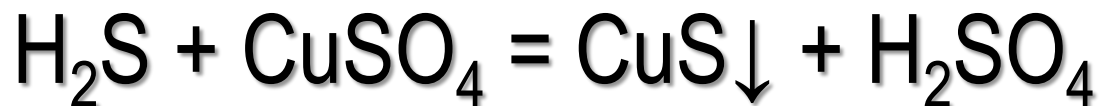
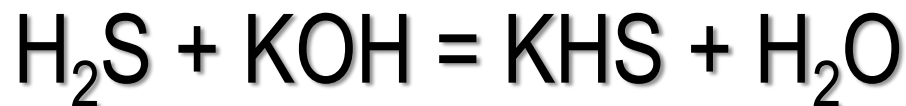
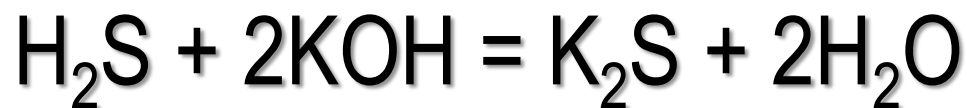
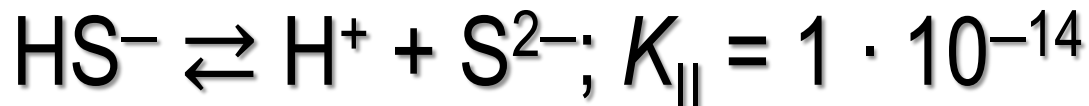
Безбарвний газ, із сильним характерним запахом тухлих яєць. $t_{\text{пл}} = -86^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = -60^\circ\text{C}$, погано розчинний у воді, добре розчинний у спирті. Дуже отруйний.

При розчиненні у воді утворює слабку двоосновну сірководневу кислоту. Дисоціація сірководневої кислоти протікає оборотно і ступінчасто:

I ступінь

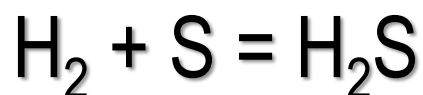


II ступінь

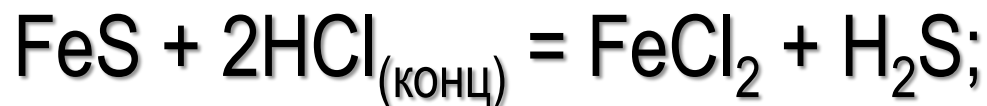


Отримання H_2S

У промисловості прямим синтезом :

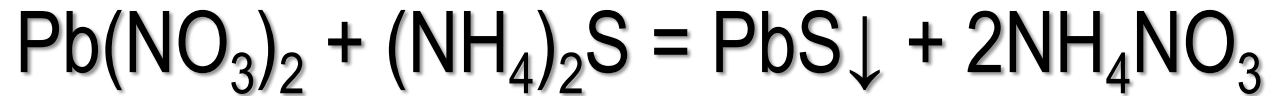


H_2S в лабораторії:



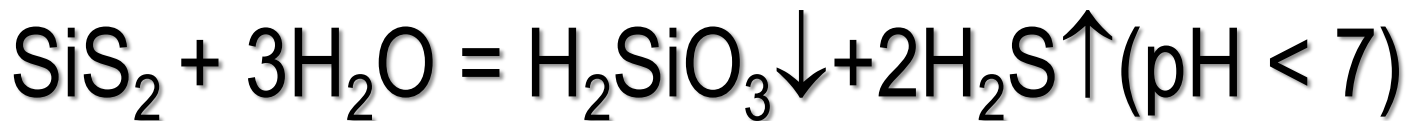
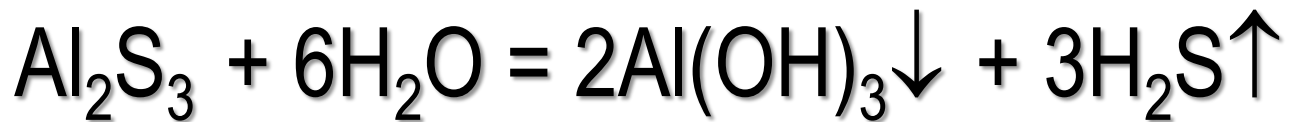
Одержання сульфідів

З розчинів солей за реакцією іонного обміну :



Класифікація сульфідів

Na_2S	MgS	Al_2S_3	SiS_2	P_2S_5
Основні		Амфотерний		Кислотні

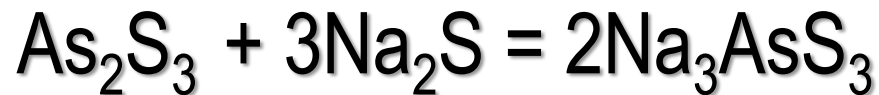


Сульфіди

- Різні за характером сульфіди взаємодіють між собою :



тіокарбонат натрію;

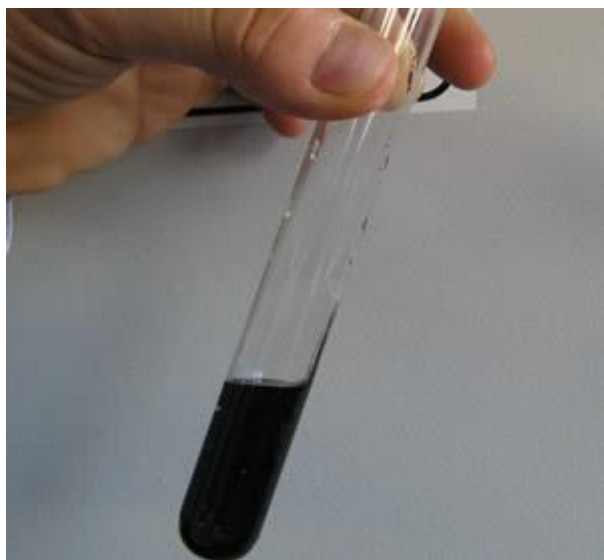


Сульфіди міді (II), срібла та свинцю (II) – чорні

- PbS

Свинцевий блиск

Ag_2S



FeS_2 (пирит)



Сфалерит (цинкова обманка) – ZnS

Колір та зовнішній вигляд мінералу можуть
значно відрізнятися



HgS кіноварь



■ Сульфід
арсену (III)

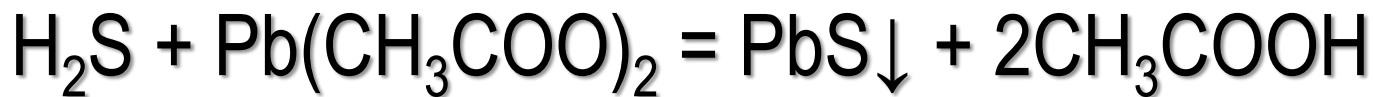


■ Сульфід
стибію (III)



Якісні реакції

- Осадження з розчинів характерно забарвлених сульфідів металів з дуже малою розчинністю використовують як якісні реакції.
- Для доказу присутності слідів сірководню в повітрі (або розчині) застосовують просочений розчином ацетату свинцю папір, який за наявності H_2S чорніє через утворення сульфиду свинцю :



Класифікація сульфідів за розчинністю

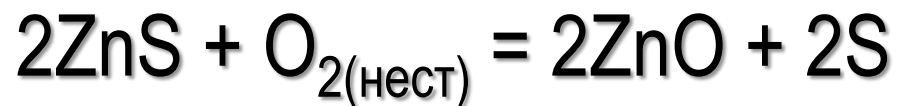
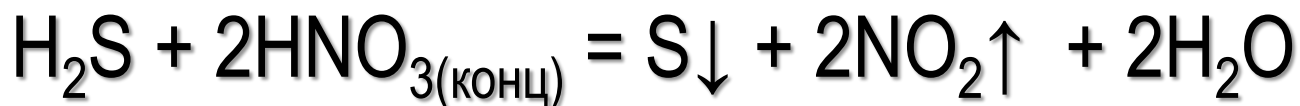
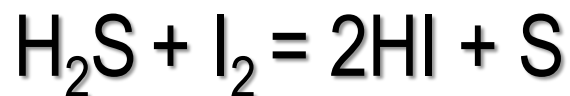
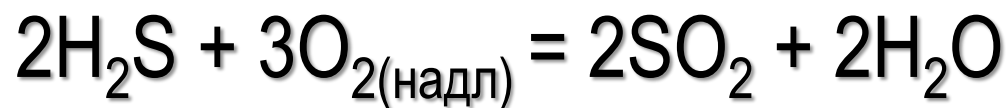
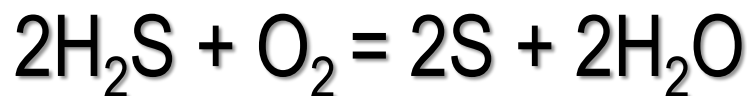
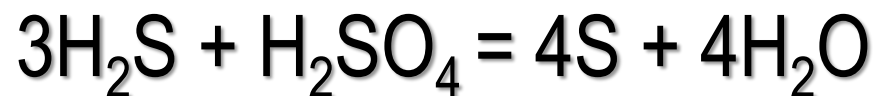
1. Розчинні у воді – сульфіді лужних металів (Na_2S , K_2S).
2. Нерозчинні у воді, але розчинні у хлоридній та розведеної сульфатній кислоті (ZnS , MnS , FeS):



3. Нерозчинні у воді та кислотах (PbS , CuS , HgS и др.), реагують із кислотами-окислювачами :



Окислення H_2S та сульфідів

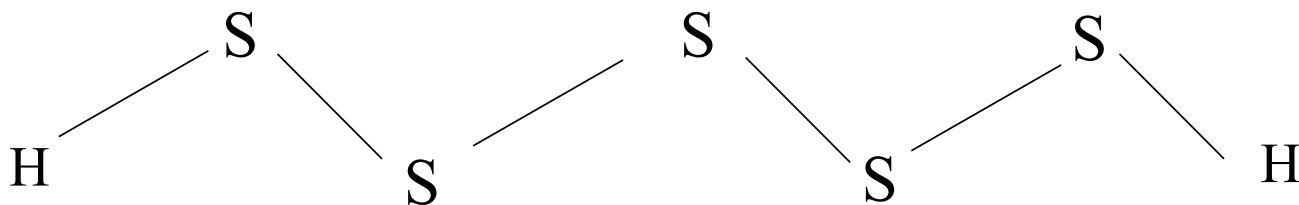


Сульфани (полісульфіди гідрогену)

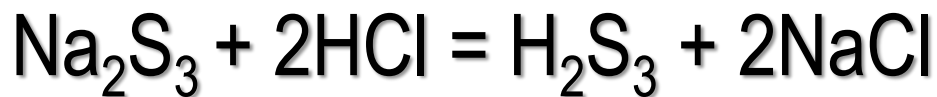
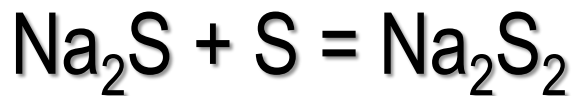
Загальна формула сульфанив



($n = 1-8$): H_2S_2 , H_2S_3 , H_2S_4 и т. д.



Одержання сульфанив :

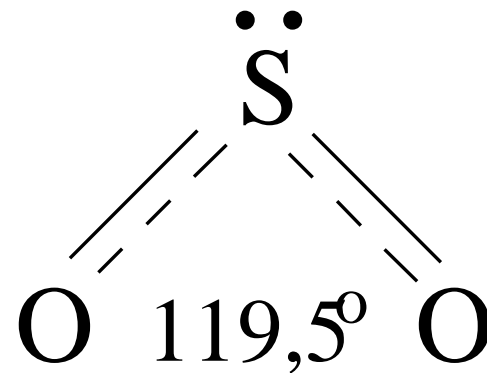
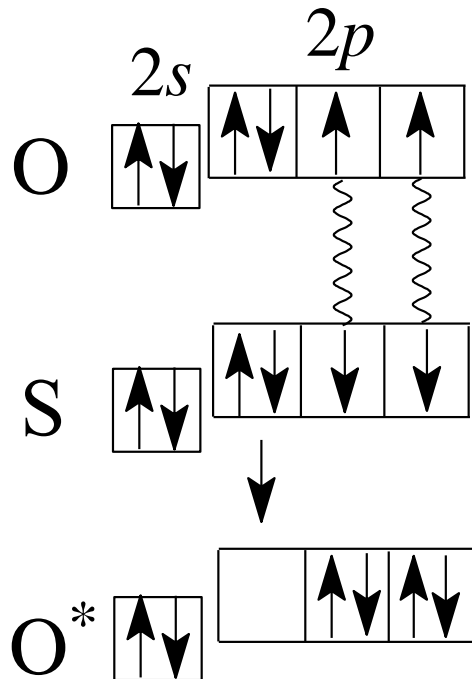


Сульфани

- Сульфани - це жовті, в'язкі рідини з різким запахом, розчинні в розчинах лугів з утворенням лужних металів полісульфідів. У воді сульфани виявляють властивості сильніших кислот, ніж H_2S .
- Відповідні солі – полісульфіди – використовуються як пестициди.

Кисневмісні сполуки сульфуру

Оксид сульфуру (IV) SO_2 . Центральний атом сірки у стані sp^2 -гібридизації

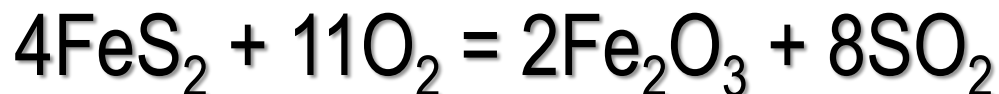
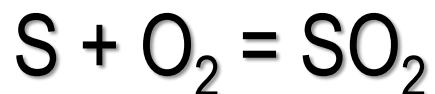


Фізичні властивості

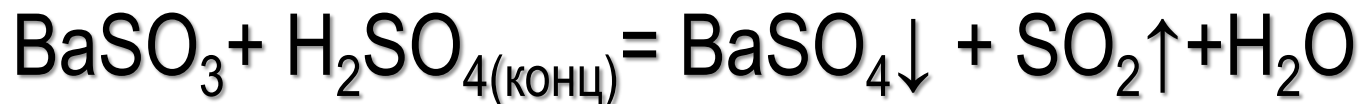
- За звичайних умов оксид сульфуру (IV) або **сірчистий газ** – безбарвний газ із різким задушливим запахом, температура плавлення дорівнює -75°C , температура кипіння дорівнює -10°C .
- SO_2 добре розчинний у воді : при 20°C в 1 об'ємі води розчиняється 40 об'ємів сірчистого газу.

Отримання SO₂

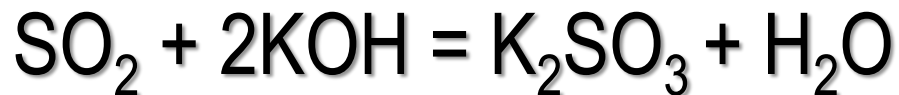
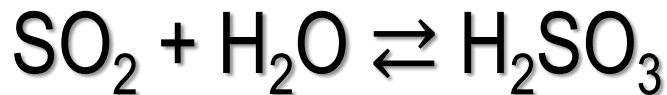
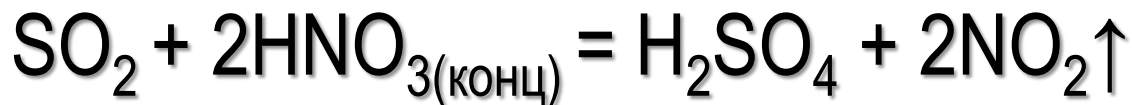
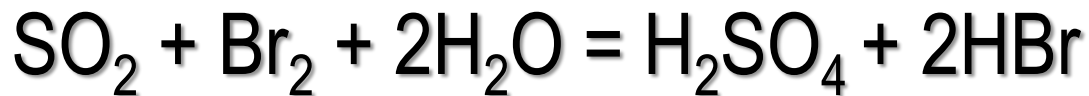
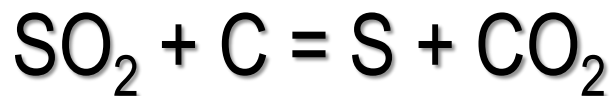
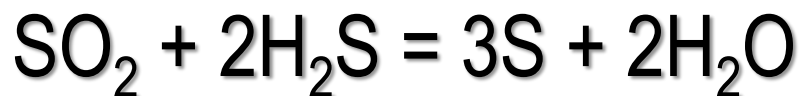
- **У промисловості :**



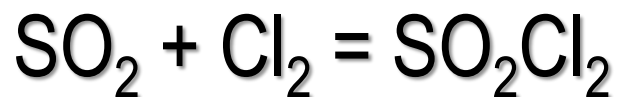
- **В лабораторії:**



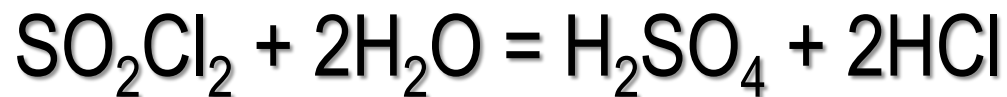
Хімічні властивості SO₂



На прямому сонячному світлі SO_2 з'єднується з хлором, утворюючи $\text{S}(\text{Cl}_2)\text{O}_2$ – діоксид-дихлорид сірки сульфурилхлорид:

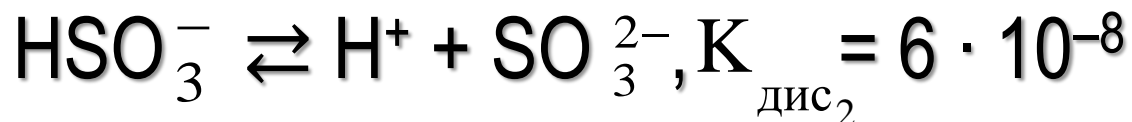
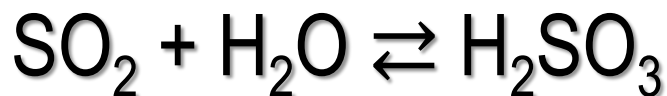


SO_2Cl_2 – безбарвна рідина з різким запахом, є хлорангідридом сірчаної кислоти, легко гідролізується:



Сірчиста (сульфатна (IV)) кислота H_2SO_3

- Сірчистою кислотою називають розчин SO_2 в воді. При розчиненні встановлюються рівноваги :





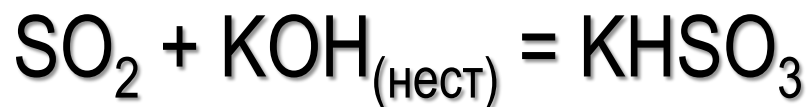
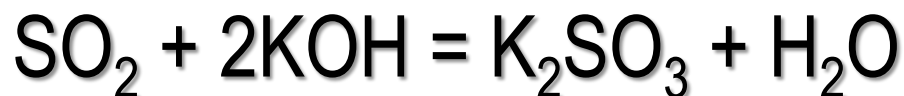
H_2SO_3 – двоосновна слабка кислота, що розкладається в момент отримання:



При записі рівнянь за участю сірчистої кислоти її формулу (H_2SO_3) представляють у вигляді $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.



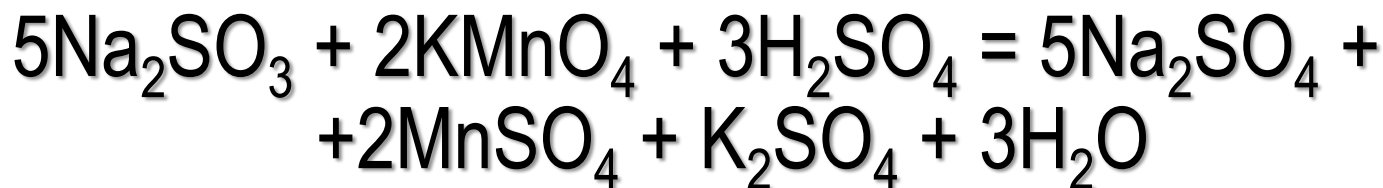
Утворює середні солі (сульфіти) та кислі солі (гідросульфіти):



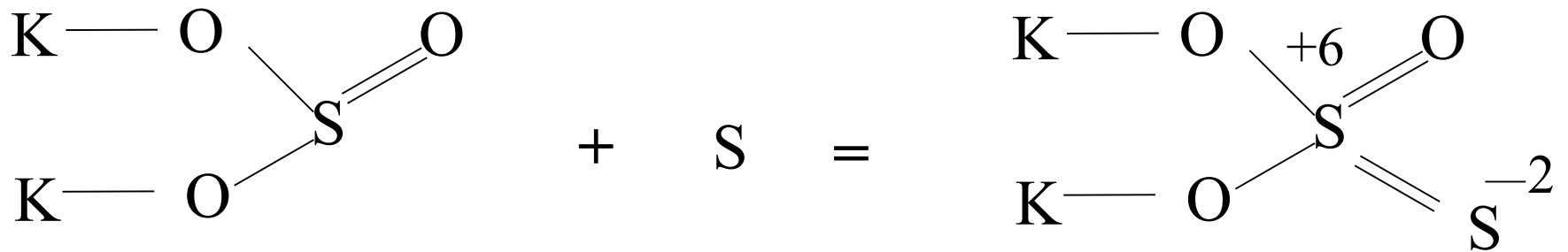
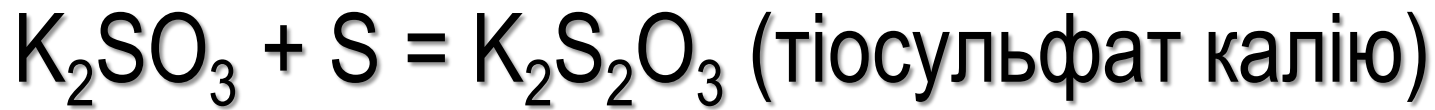
При нагріванні сульфіти диспропорціонують :



Окисно-відновна двоїстість сульфітів

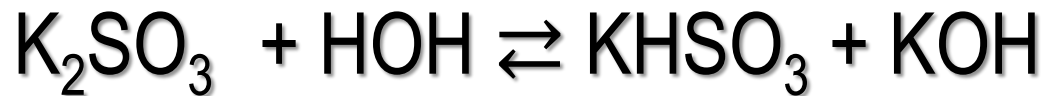


Сульфіти легко приєднують сірку



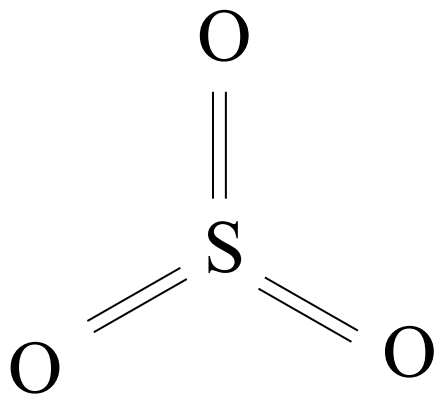
Гідроліз

Розчинні сульфіти піддаються гідролізу :



Оксид сульфуру (VI) SO_3

За стандартних умов SO_3 – безбарвна рідина, що твердне при $t < 16^\circ\text{C}$, при $t > 42^\circ\text{C}$ перетворюється на газову фазу. Молекула SO_3 має sp^2 гібридизацію атомних орбіталей сірки, форму плоского трикутника, кут 120° :

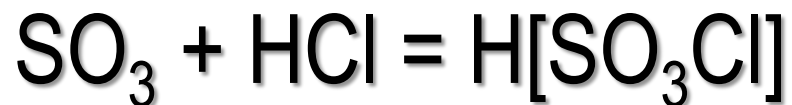




- У вигляді молекул SO₃ існує тільки в газовій фазі, в рідкому стані полімеризується в циклічний трімер (SO₃)₃. У кристалічному стані утворюються зигзагоподібні полімерні ланцюги (SO₃)_n. Атомні орбіталі сірки в полімерних сполуках перебувають у стані sp³ – гібридизації, зв'язки спрямовані до вершин тетраедра



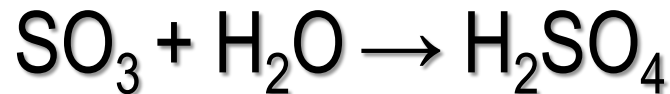
Молекули SO_3 схильні до реакцій приєднання :



$\text{H}[\text{SO}_3\text{Cl}]$ – (сильна хлорсульфонова кислота)

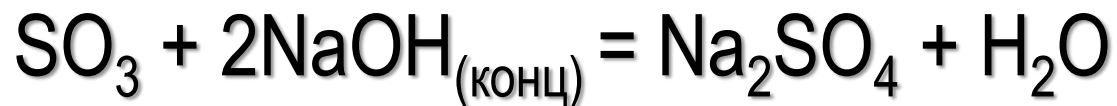
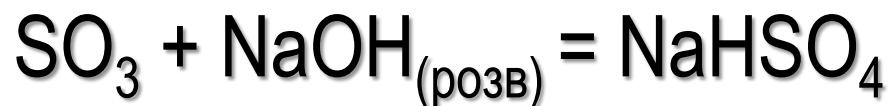
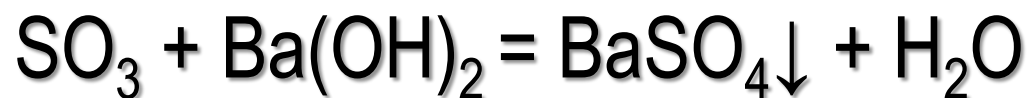
SO₃

- SO₃ – типовий кислотний оксид, що бурхливо реагує з водою. На повітрі SO₃ димить, взаємодіючи з парами води з утворенням дрібних крапельок сульфатної кислоти :





Виявляючи кислотні властивості, SO₃ реагує з основними оксидами, з лугами :

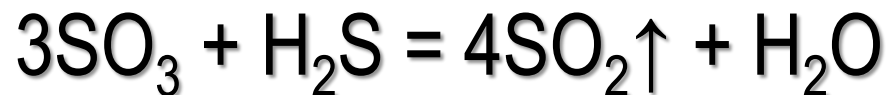




SO₃ термічно нестійкий, при $t > 700^{\circ}\text{C}$ розкладається:

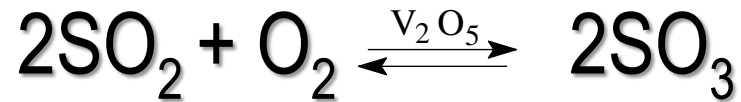


Ступінь окислення сірки S⁺⁶ – найвища, тому SO₃ є найсильнішим *окислювачем* :





У промисловості SO_3 отримують окисленням SO_2 у присутності каталізатора (Pt або V_2O_5):



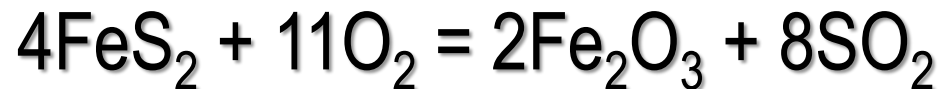
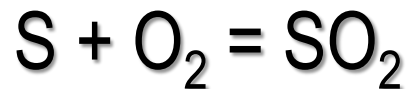


Фізичні властивості

- Безбарвна олійна рідина, дуже гігроскопічна, необмежено змішується з водою.
- Процес розчинення сильно екзотермічний, при нагріванні вище 296°C починає розкладатися на SO_3 та H_2O

Синтез у промисловості

1. Отримання SO_2 :

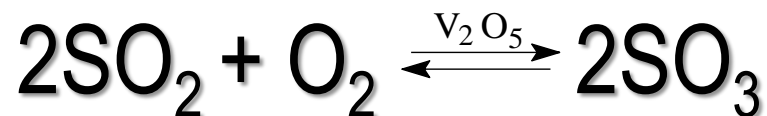


Процес гетерогенний:

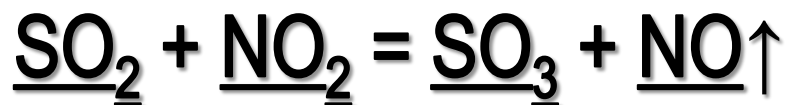
- подрібнення залізного колчедану (пириту) - метод «киплячого шару»
- 800°C ; відведення зайвого тепла
- збільшення концентрації кисню у повітрі

2. Окислення SO₂.

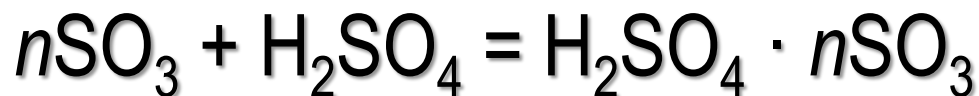
а) Після очищення, осушення та теплообміну сірчистий газ надходить у контактний апарат, де окислюється в сірчаний ангідрид (450°С – 500°С; у *контактному методі* каталізатор V₂O₅):



б) У нітрозному методі SO₂ окислюють оксидом азоту (IV):



3. Поглинання SO₃ концентрованою сульфатною кислотою у поглинальній вежі :



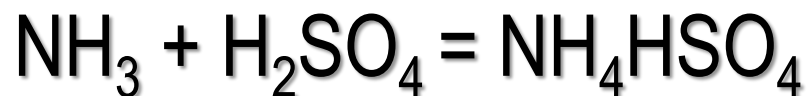
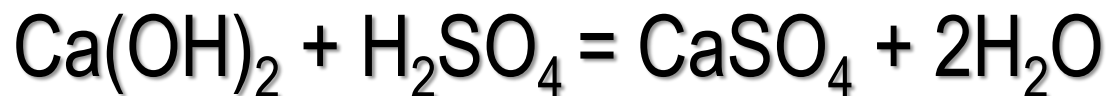
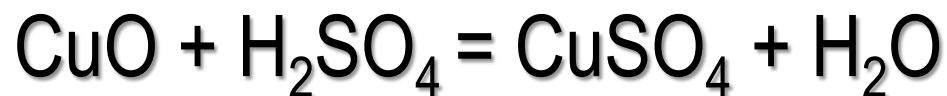
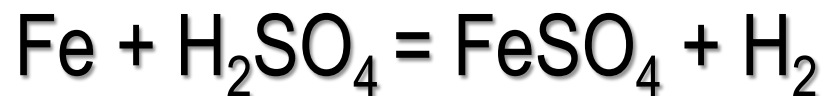
(олеум, $n = 1-3$)

Воду використовувати не можна через утворення туману.



Правило розведення концентрованої сульфатної кислоти (олеуму): при безперервному перемішуванні розчину кислоту вливають у воду.

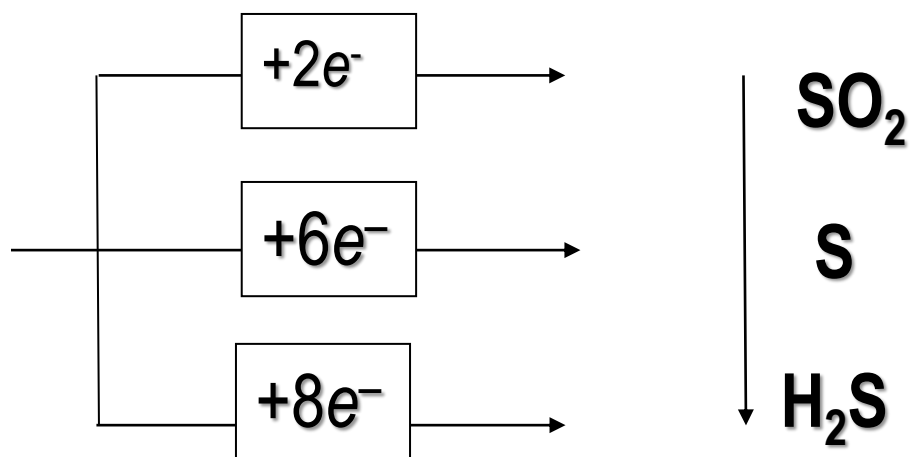
Розведена H_2SO_4

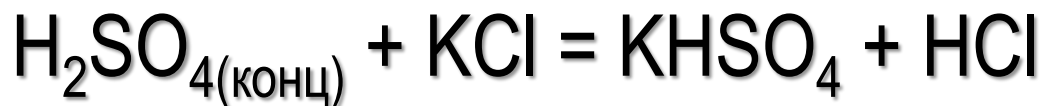
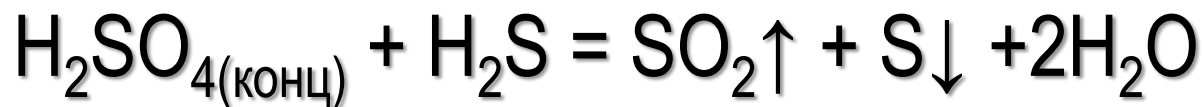
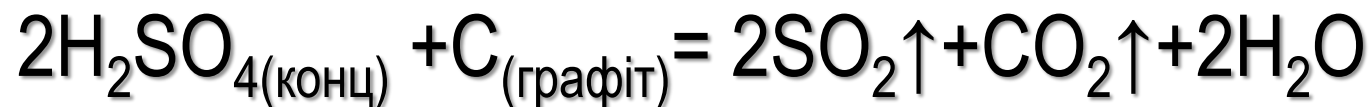
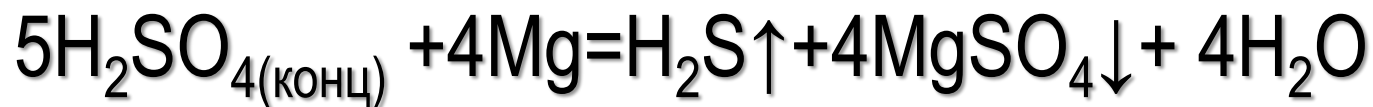


Концентрирована H_2SO_4

$\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$ є КИСЛОТООУ-ОКИСЛЮВАЧЕМ

$\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$





Солі сульфатної кислоти

Більшість солей добре розчиняються у воді. Малорозчинними є сульфати лужноземельних металів, срібла, свинцю, багато сульфатів кристалізуються з розчинів у вигляді кристалогідратів :

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – мідний купорос

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – залізний купорос

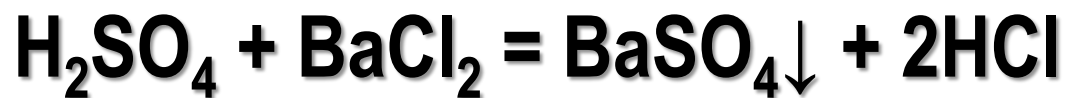
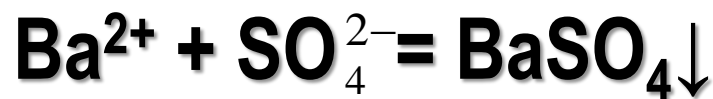
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – глауберова сіль

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – гірка (англійська) сіль

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – гіпс

Подвійні солі - галуни, наприклад: хромовокалієві галуни $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; алюмокалієві галуни $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Найменшу розчинність має сульфат барію. Утворення BaSO_4 у вигляді білого осаду використовують як **якісну реакцію** на сульфат-іон:

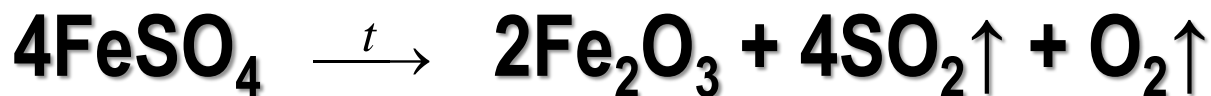


Розкладання сульфатів

Сульфати лужних металів плавляться без розкладання. Сульфати металів середньої активності утворюють відповідні оксиди :



Сульфат заліза (II) розкладається за механізмом внутрішньомолекулярного окиснення-відновлення :



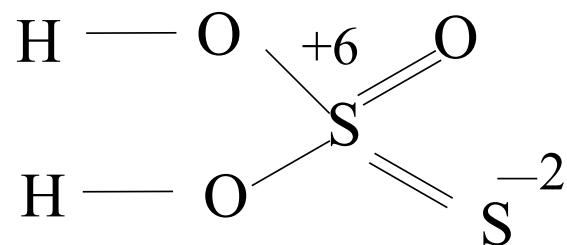
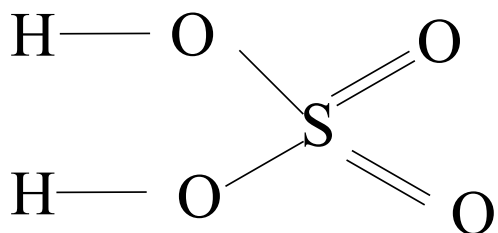
Сульфати найважчих металів розкладаються до металу :



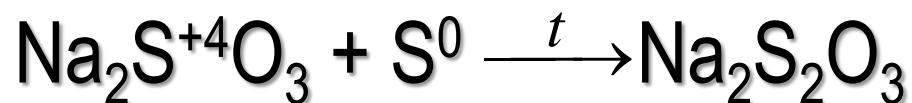
Оксокислоти сульфуру (VI)

Можна розглядати як результат заміщення кисню або гідроксидної групи в молекулі сірчаної кислоти на ізоелектронні частки.

• При заміщенні в H_2SO_4 кінцевого атома кисню на атом сірки утворюється **тіосульфатна кислота**



У лабораторії тіосульфати одержують при кип'ятінні розчину сульфіту з порошком сірки:

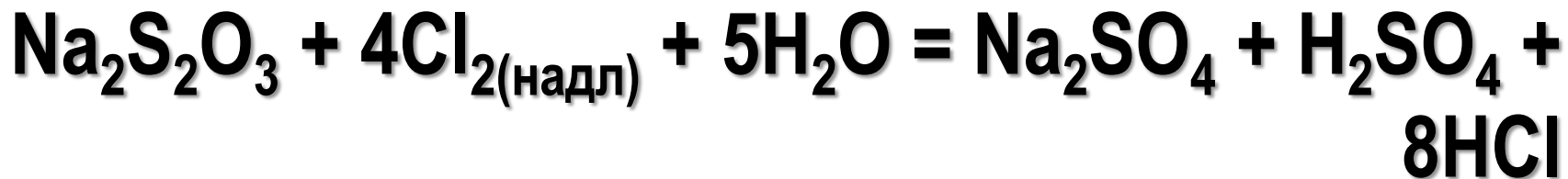
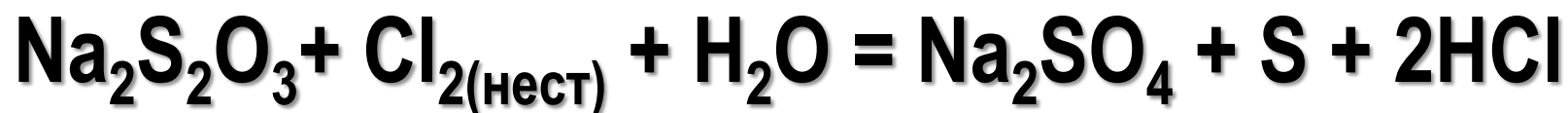


Тіосульфати нестійкі :



Тіосульфати

Наявність у тіосульфатах S^{-2} надає їм відновлювальних властивостей. Тіосульфат натрію використовується для зв'язування хлору :

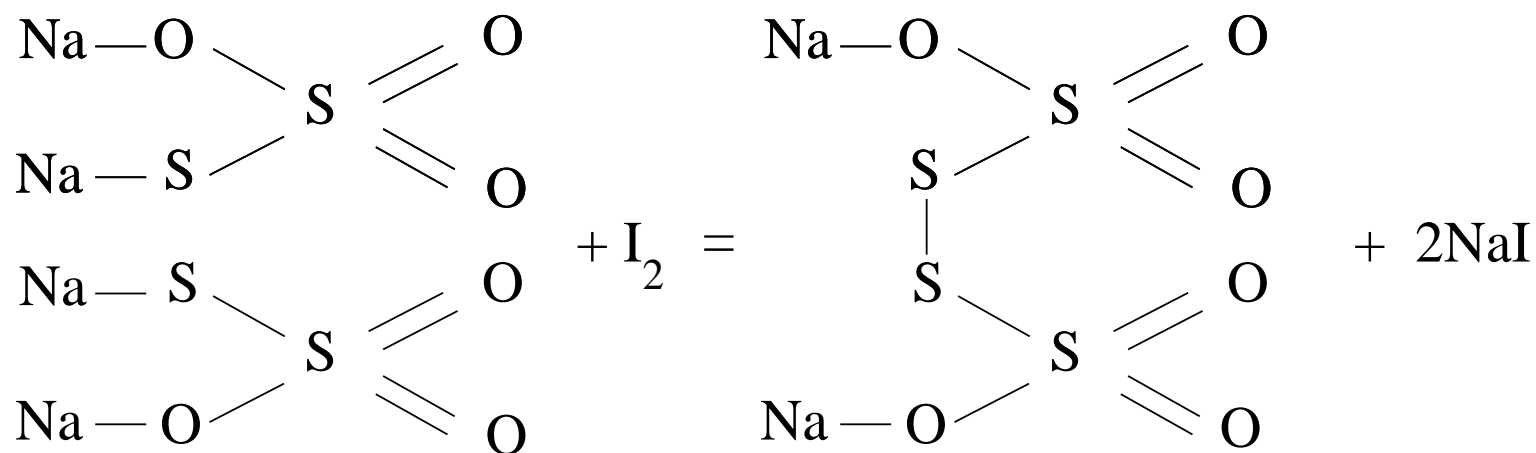
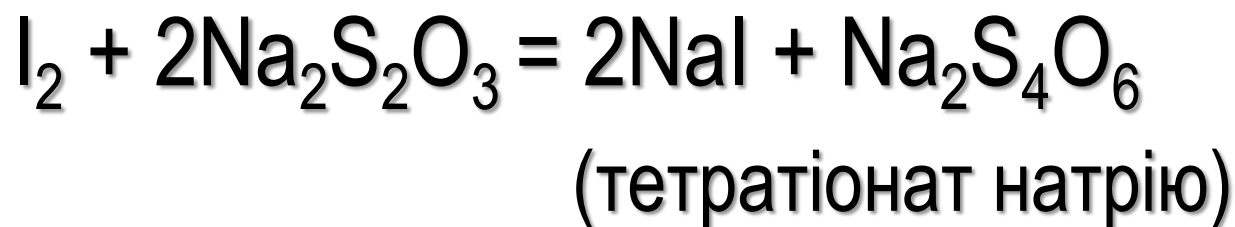


$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (тривіальна назва – гіпосульфїт) використовують для розчинення малорозчинних солей, наприклад бромїду срібла :



$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ використовується в медицині як протитоксичний засіб при отруєннях сполуками ртуті, свинцю, синильною кислотою та її солями, при цьому утворюються погано розчинні нетоксичні сульфїти або менш отруйні тїоціанати

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ утворює з йодидом безбарвний тетратіонат натрію:



Політіонові кислоти

Склад $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$ або $\text{H}_2(\text{O}_3\text{S}-\text{S}_{n-2}-\text{SO}_3)$, де $n = 2 - 22$. До складу політіонових кислот входять зигзагоподібні ланцюги атомів сірки. Назва кислоти та її солей визначається числом атомів сульфура:

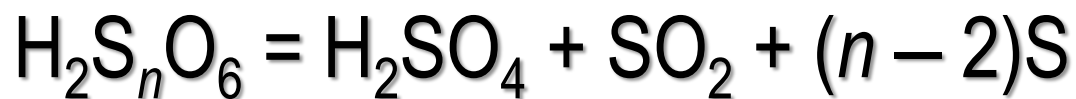
$\text{Na}_2\text{S}_6\text{O}_6$ – гексатіонат

$\text{Na}_2\text{S}_5\text{O}_6$ – пентатіонат

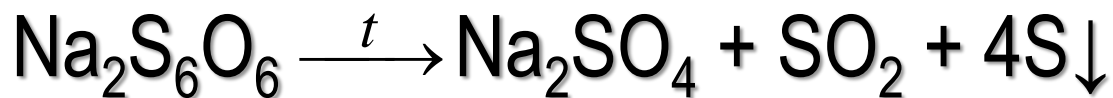
$\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ – тетратіонат

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ – дітіонат

Політіонові кислоти існують тільки у водних розчинах і повільно розкладаються при зберіганні :



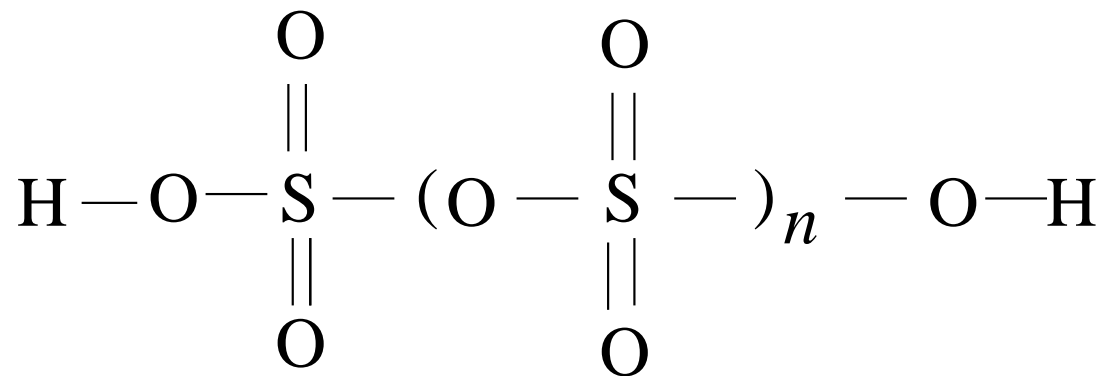
Солі політіонових кислот лужних металів добре розчиняються у воді. У сухому стані досить стійкі, при нагріванні вони розкладаються :



Полісульфатні кислоти

$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{SO}_3$ ($n = 1 \div 3$) існують у вільному вигляді.
Важкі маслянисті рідини, зветься «олеум»

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ – дісульфатна ($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$)
 $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ – трисульфатна ($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{SO}_3$)

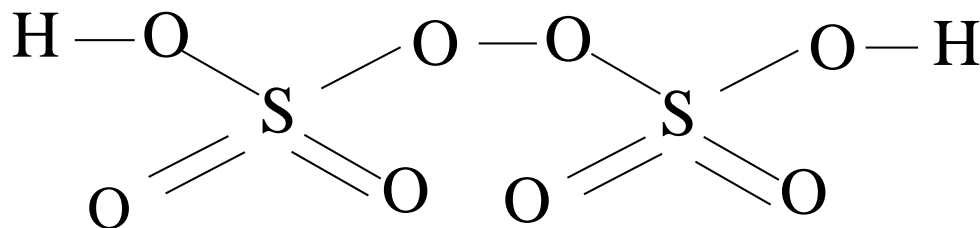
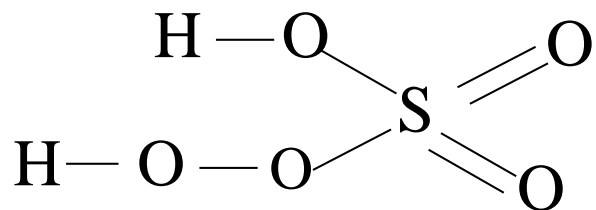


Пероксосульфатні кислоти

характеризуються наявністю у структурі пероксидної групи (–O–O–)

H_2SO_5 – пероксомоносульфатна (мононадсульфатна кислота, кислота **Каро**),

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ – пероксодисульфатна кислота (двунадсульфатна)



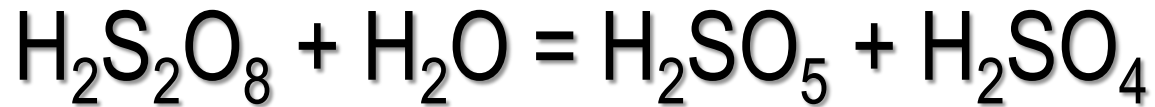
- Кислоти плавляться при нагріванні з розкладанням за температури 47°C (H₂SO₅) та 65°C (H₂S₂O₈):



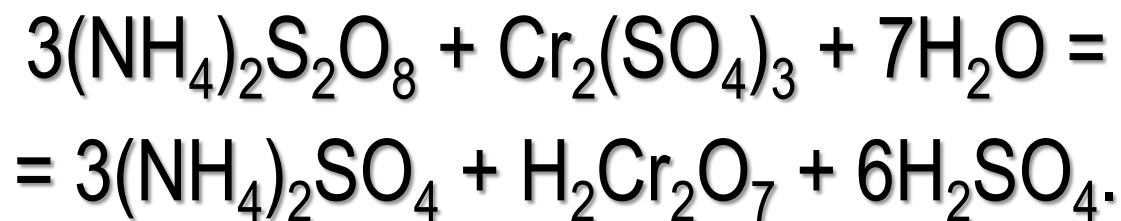
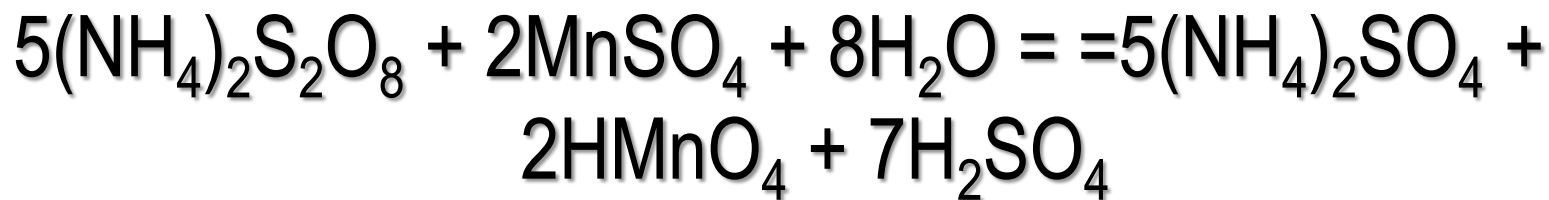
- Водень, пов'язаний з пероксогрупою в H₂SO₅, на метал не заміщується, кислота є одноосновною. Для H₂SO₅ відомі солі, наприклад KHSO₅ (пероксомоносульфат або кароат калію).

Гідроліз пероксодисульфатної кислоти

- Протікає у дві стадії :



Окислювальні властивості

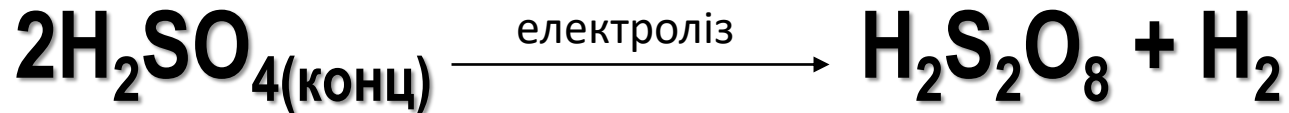


- Стандартний електродний потенціал системи :



Отримання

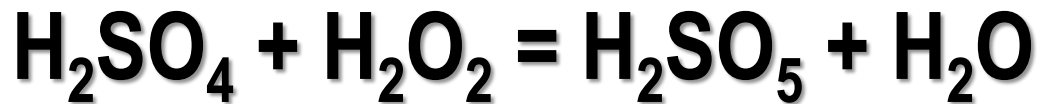
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ одержують електролізом холодної концентрованої сульфатної кислоти :



$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ можна отримати дією $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$ на пероксодисульфати:

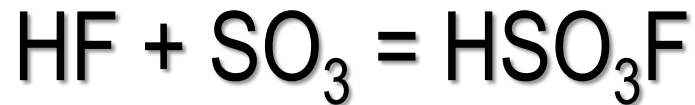


H_2SO_5 отримують дією 100%-го H_2O_2 на $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ або H_2SO_4 :



Фтор- (F(OH)SO₂) та хлорсульфонова (Cl(OH)SO₂) кислоти

- При заміщенні гідроксидної групи сірчаної кислоти на ізоелектронні групи (F⁻, Cl⁻) утворюються відповідно фтор- або хлорсульфонова кислоти.
- Практично їх синтезують взаємодією галогеноводневих кислот HF (HCl) з рідким SO₃:



Елементи підгрупи селену

В ряду O – S – Se – Te – Po радіус атомів збільшується, енергія іонізації зменшується, неметалеві властивості елементів зменшуються, а їх металеві властивості зростають.

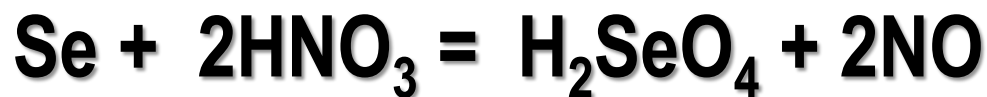
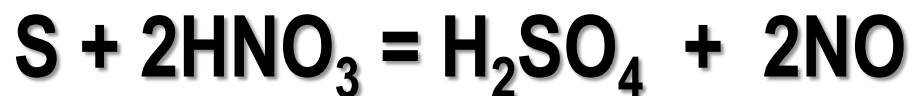
Se



Te

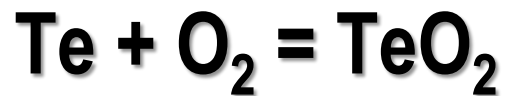
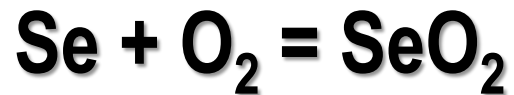


- У реакціях з азотною кислотою сірка та селен поводяться як неметали, а полоній – як метал :



З киснем

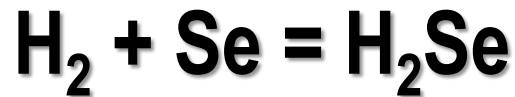
- Se та Te дуже подібні до сірки. Горять на повітрі з утворенням діоксидів :



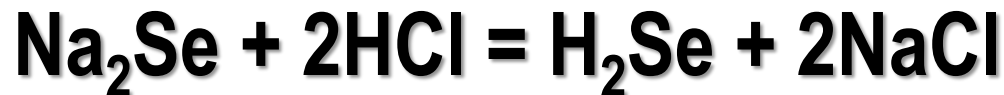
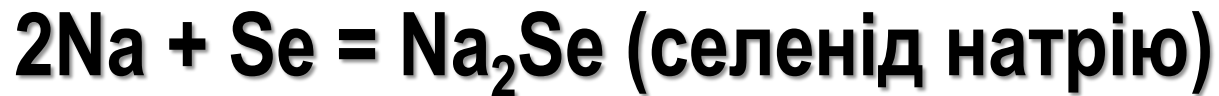
- SeO_2 та TeO_2 – тверді речовини на відміну від SO_2

З воднем

- Частково взаємодіє лише селен, телур безпосередньо з воднем не з'єднується:



- H_2Se та H_2Te прямою взаємодією не отримують. Вони можуть бути отримані дією розведених кислот на селеніди та телуриди металів :



H_2Se та H_2Te

- H_2Se та H_2Te менш стійкі, ніж H_2S , і виявляють сильніші відновлювальні властивості.
- H_2Se та H_2Te за нормальних умов – безбарвні гази з неприємним запахом.
- Селеноводень більш отруйний, а телуководень менш отруйний, ніж сірководень.
- Розчинність у воді H_2Se та H_2Te приблизно така сама, як і H_2S . Водні розчини цих сполук виявляють кислотні властивості.

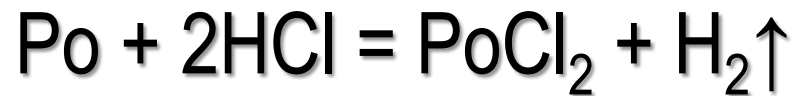
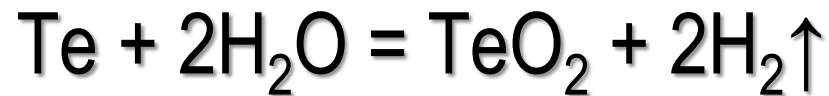
	H₂O	H₂S	H₂Se	H₂Te
Довжина зв'язку E–H, нм	0,0957	0,1336	0,146	0,169
E_{E-H} , кДж/моль	463	347	276	238
Кут H-E-H , °	104,5	92,1	91	90
$\Delta G^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль	–237,24	–33,8	19,7	85,07
$t_{\text{пл}}$, °C	0,0	–85,6	–65,7	–51
$t_{\text{кип}}$, °C	100,0	–60,3	–41,4	–2
$K_{\text{дис 1}}$	$1,8 \cdot 10^{-16}$	$8,91 \cdot 10^{-8}$	$1,29 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
$K_{\text{дис 2}}$	–	$1 \cdot 10^{-14}$	$1,00 \cdot 10^{-11}$	$6,76 \cdot 10^{-13}$

Водневі сполуки халькогенів

- В ряду H_2O – H_2S – H_2Se – H_2Te відновлювальні властивості сполук та кислотні властивості водних розчинів збільшуються, а термічна стійкість падає.
- Солі селеноводневої кислоти (селеніди) та телуроводневої кислоти (телуриди) за властивостями близькі до сульфідів

С водою та розведеними кислотами

- Сірка та селен не взаємодіють.
- Теллур взаємодіє з водою навіть за звичайних умов, а полоній взаємодіє із соляною кислотою :



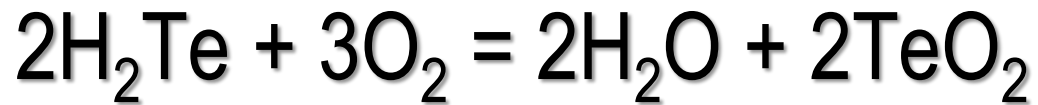
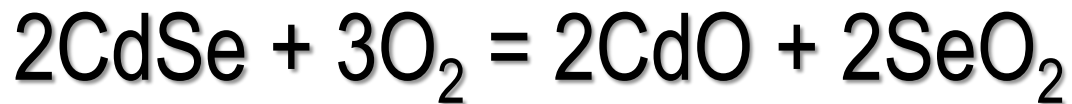
З лугами

- У киплячих водних розчинах лугів селен і телур, подібно до сірки, повільно розчиняються (диспропорціонують):



Кисневі сполуки

- SeO_2 та TeO_2 утворюються при згорянні селену та телуру на повітрі, при випалюванні селенідів та телуридів, при спалюванні водневих сполук цих елементів :



- SeO_2 та TeO_2 – безбарвні кристалічні речовини, що виявляють властивості кислотних оксидів. Їм відповідають селениста (H_2SeO_3) та теллуриста (H_2TeO_3) кислоти.

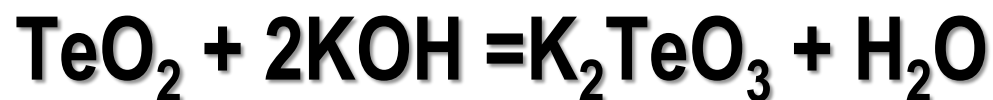
- SeO_2 розчиняється у воді, TeO_2 з водою не взаємодіє :



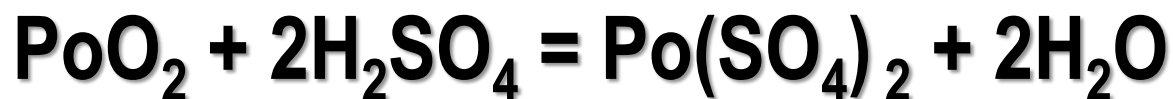
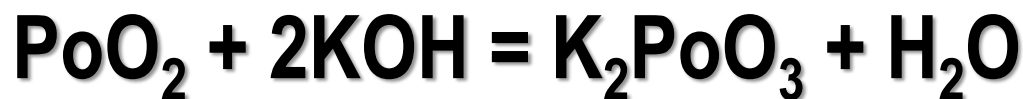
- H_2SeO_3 виділено у вільному стані, H_2TeO_3 отримують непрямым шляхом, у вільному вигляді не отримана, існує тільки у водних розчинах у вигляді полімеру $\text{TeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

$\text{SO}_2 - \text{SeO}_2 - \text{TeO}_2 - \text{PoO}_2$

- У ряді відбувається ослаблення кислотних властивостей та посилення основних властивостей.
- TeO_2 можна розчинити в розчині лугу, як і SO_2 , SeO_2 :

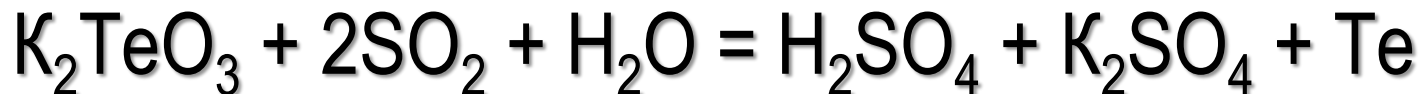
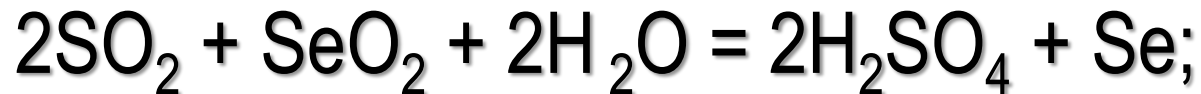


- PoO_2 з лугами взаємодіє лише при сплавленні, але взаємодіє з кислотами, виявляючи основні властивості :



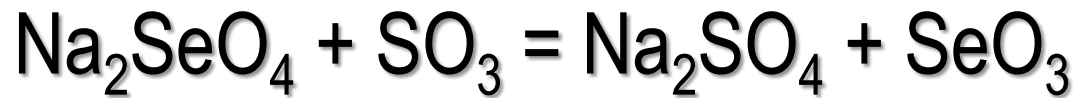
$\text{H}_2\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{SeO}_3 - \text{H}_2\text{TeO}_3$

- У ряді кислотні властивості слабшають.
- Сполуки S^{+4} переважно виявляють **відновлювальні** властивості, Se^{+4} та Te^{+4} виявляють головним чином **окисні** властивості :



SeO₃

- SeO₃ одержують при взаємодії селенату натрію з надлишком SO₃:



- SeO₃ – безбарвна кристалічна речовина, що добре розчиняється у воді з утворенням селенової кислоти:



Селенова та теллурова кислоти

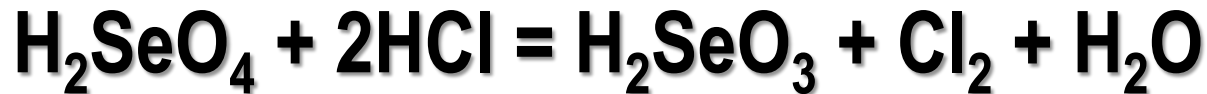
- Безбарвні кристалічні речовини добре розчинні у воді. Вільна теллурова кислота зазвичай виділяється у вигляді кристалогідрату $\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ або H_6TeO_6 .
- В ортотелурової кислоти атоми водню можуть частково або повністю заміщатися атомами металів (K_6TeO_6). Селенова кислота за силою близька до сірчаної кислоти, водний розчин телурової кислоти виявляє властивості слабкої кислоти.

$\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SeO}_4 - \text{H}_2\text{TeO}_4 (\text{H}_6\text{TeO}_6)$

- У ряді кислотні властивості слабшають
- Селенова кислота менш стійка, ніж сульфатна кислота, тому $\text{H}_2\text{SeO}_{4\text{конц}}$ сильніший окислювач, ніж $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}$.
- Окисні властивості телурової кислоти слабші, ніж у сульфатної кислоти.
- Селенова кислота обвуглює органічні речовини. $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}$ не окислює концентровану соляну кислоту.



- Селенова кислота окислює HCl із виділенням вільного хлору :



- За рахунок виділення атомарного хлору суміш селенової та соляної кислот розчиняє золото та платину.
- Золото не розчиняється в гарячій сульфатній кислоті, безводна гаряча селенова кислота розчиняє його :





- При нагріванні ортотелурова кислота розкладається :



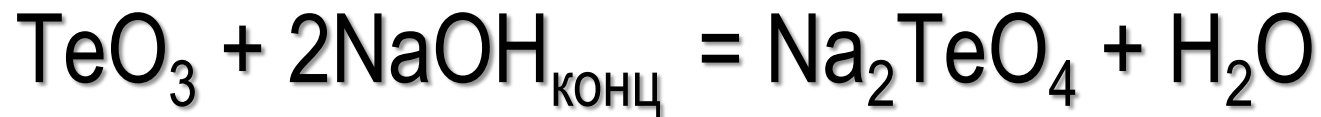
(при нагріванні до 300°C);



(при нагріванні > 300°C).

TeO₃

- TeO₃ – порошок жовтого кольору, не розчиняється у воді, у розбавлених розчинах кислот та лугів
- розчиняється лише у концентрованих водних розчинах лугів :



Порівняльна характеристика кислот S, Se, Te

Сполука	K_1	Окисно-відновна характеристика, E°	ΔH_f° , кДж/моль
H_2SO_3	$1,6 \cdot 10^{-2}$	Сильний відновник, окисник поганий (0,45 В)	-609
H_2SeO_3	$3,5 \cdot 10^{-3}$	Поганий відновник, непоганий окисник (0,74 В)	-512
H_2TeO_3	$3,0 \cdot 10^{-3}$	Слабкий відновник, непоганий окисник (0,53 В)	-595
H_2SO_4	$> 10^{-1}$	Сильний окисник у концентрованому стані (0,17 В)	-811
H_2SeO_4	$\approx 10^{-1}$	Сильний, але дуже повільний окисник (1,15 В)	-538
H_6TeO_6	$6,8 \cdot 10^{-7}$	Помірний окисник повільної дії (0,40 В)	-1283

Використання елементів та їх сполук

Сполуки кисню та сульфуру знаходять настільки широке використання, що перелічити навіть найважливіші сполуки дуже складно. Кисень у великих кількостях потрібен при виробництві сталі, а сульфатну кислоту використовують, наприклад, у хімічній промисловості й автомобільних кислотних акумуляторах.

Селен, телур.

- На виготовлення чутливих фотоелементів для множинної техніки йде біля 30% Se і 15% Te.
- Металургія споживає близько 10% Se і більше 55% Te для виробництва різних сплавів спеціального призначення.
- 35% Se використовують у виробництві скла для корекції кольору маси.
- 5% Se йде на виробництво харчових добавок та лікарських препаратів.