



10.5 氧、硫

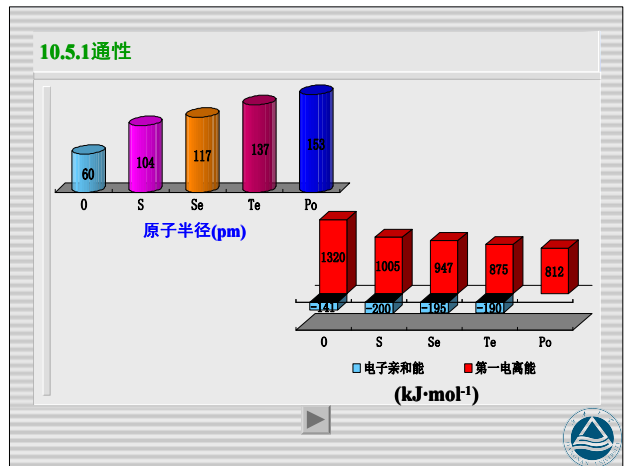
氧族(VIA): O、S、Se、Te、Po
oxygen, sulfur, selenium, tellurium, polonium

- ▶ 10.5.1 通性
- ▶ 10.5.2 氢化物
- ▶ 10.5.3 硫化物
- ▶ 10.5.4 硫的含氧酸及其盐

10.5.1 通性

1. main characteristics of the chalcogen:

- (1) 非金属性较强;
价电子构型: ns^2np^4 ;
原子半径较小.
- (2) 常见氧化值为-2.
氧电负性较大.
除氧外,还可表现出+2、+4、+6等正氧化值.
- (3) 氧与多数金属形成二元离子型化合物.
S、Se、Te与多数金属主要形成共价化合物.

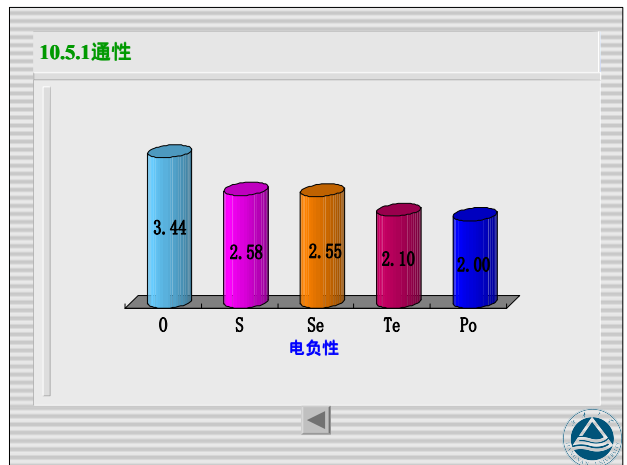


10.5.1 通性

氧族(VIA) **O S Se Te Po**

单质性质 典型非金属 (nonmetal) 准金属 (quasi-metal) 放射性金属 (radioactive metal)

准金属(quasi-metal): 类金属或半金属的外貌.
如Te:



10.5.1通性

2.氧族氢化物(hydride)性质比较:

	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te	
化学活性	小	→		大	
稳定性	大	→		小	
酸性	弱	→		强	
m.p.	最高	小	→		大
b.p.					

3.臭氧(ozone, O₃):



3 休息



10.5.1通性

properties:

- ① 不稳定性: $2O_3 \rightarrow 3O_2 \quad \Delta_r H_m^\ominus = -286 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- ② 氧化性: $O_3 + 2I^- + 2H^+ \rightarrow I_2 + O_2 + H_2O$
酸性: $O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$
 $E^\ominus(O_3/O_2) = 2.076V$
碱性: $O_3 + H_2O + 2e^- \rightarrow O_2 + 2OH^-$
 $E^\ominus(O_3/O_2) = 1.20V$
O₂酸性条件下: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
③ 吸收紫外线. $E^\ominus(O_2/H_2O) = 1.229V$

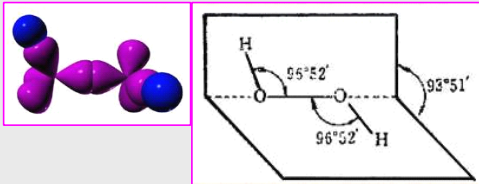
休息



10.5.2氢化物

1.过氧化氢(hydrogen peroxide, H₂O₂):

(1) structure:



—O—O—称为过氧键.

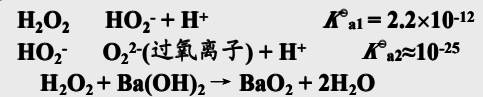
(2) properties:

休息

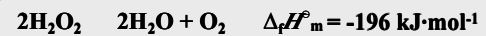


10.5.2氢化物

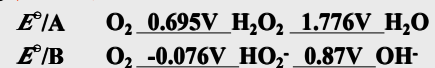
① 弱酸性:



② 不稳定性:



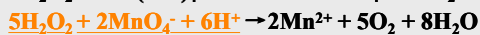
③ 氧化还原性:



休息



10.5.2氢化物



H₂O₂作为氧化剂和杀菌剂的特点.

2.硫化氢,氢硫酸(hydrogen sulfide, hydrosulfuric acid):

H₂S结构与H₂O相似.稍溶于水,形成氢硫酸.

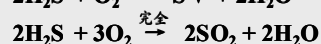
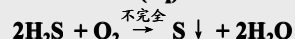
① 酸性: 弱的二元酸.

休息

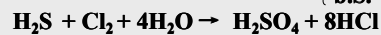


10.5.2氢化物

② 还原性:



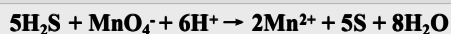
遇强氧化剂时氧化产物: $\begin{cases} \text{a. } SO_4^{2-}; \\ \text{b. } S. \end{cases}$



休息



10.5.2 氢化物



③与金属离子作用:

如利用 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ (试纸) + $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) = \text{PbS} \downarrow + 2\text{HAc}$ 鉴定 S^{2-} .

休息



10.5.3 硫化物(sulfide of metal)

1. color:

多数为黑色的, 如 PbS , CuS , NiS 等.



其它硫化物颜色.

休息



10.5.3 硫化物



除此以外:

As_2S_3	黄色	MnS	肉色	ZnS	白色
As_2S_5	黄色			CdS	黄色

休息



10.5.3 硫化物

2. 水解性:

最易水解: Cr_2S_3 、 Al_2S_3

3. 溶解性:

酸式盐均易溶于水, 正盐中碱金属(包括 NH_4^+)硫化物以及 BaS 易溶;

碱土金属(Be除外)硫化物微溶;

其它硫化物多数难溶(S^{2-} 易极化变形).

据酸中溶解性的不同将MS分成以下四类:

休息



10.5.3 硫化物

- a. 溶于稀酸($0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$);
- b. 溶于浓盐酸;
- c. 溶于浓硝酸;
- d. 仅溶于王水.

第a类: $K_{\text{sp}}^{\ominus} > 10^{-24}$.

一般包括: MnS , FeS , CoS , NiS , ZnS 等.

酸效应溶解.

ZnS : $K_{\text{sp}}^{\ominus} = 2.5 \times 10^{-22}$



休息



10.5.3 硫化物

第b类: $K_{\text{sp}}^{\ominus} = 10^{-30} \sim 10^{-25}$.

一般包括: PbS , CdS , Bi_2S_3 , SnS , Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , SnS_2 等.

配位效应溶解.

CdS : $K_{\text{sp}}^{\ominus} = 1.4 \times 10^{-29}$

可溶于 $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$:



第c类: $K_{\text{sp}}^{\ominus} < 10^{-30}$.

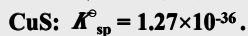
一般包括: CuS , Ag_2S , As_2S_3 , As_2S_5 等.

休息



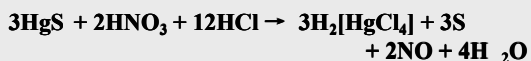
10.5.3 硫化物

氧化还原效应溶解。



第d类: 溶度积更小的 HgS ($K_{\text{sp}}^{\ominus} = 6.44 \times 10^{-53}$).

配位、氧化还原双重效应溶解。



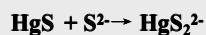
汞、砷、锑、锡(IV)的MS还能溶于 Na_2S 或 NaOH 溶液中。

SnS_2 的性质。 Sb_2S_3 的性质。

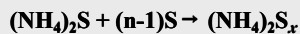


10.5.3 硫化物

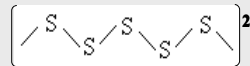
有关溶解反应:



(3) 多硫化物 (polysulfide):



$x = 2 \sim 6$



10.5.3 硫化物

现象: \rightarrow \rightarrow $x \uparrow$

characteristics:

- ① 形成难溶硫化物时往往得到胶状沉淀, 甚至产生胶溶;
- ② 与过氧化物相似, 具氧化还原性;
- ③ 酸性溶液中不稳定, 易歧化分解为 H_2S 和 S .



10.5.4 硫的含氧酸及其盐

1. 二氧化硫、亚硫酸及其盐:

(1) SO_2 (sulfur dioxide):

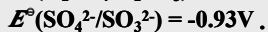
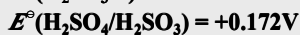
污染大气。

(2) 亚硫酸及其盐 (sulfurous acid, sulfite):

① 酸性:

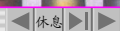
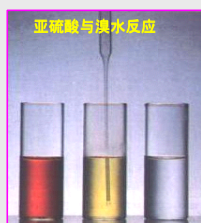
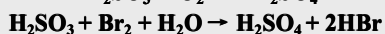
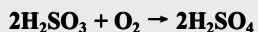
二元中强酸, $K_{\text{a1}}^{\ominus} = 1.54 \times 10^{-2}$

② 氧化还原性:



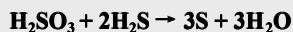
10.5.4 硫的含氧酸及其盐

还原性: 亚硫酸盐 > 亚硫酸 > 二氧化硫



10.5.4 硫的含氧酸及其盐

遇强还原剂时表现出氧化性。



③ 漂白 (bleach):

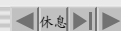
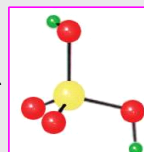
使品红褪色。

食品防腐剂、抗氧化剂, 使用应限制。

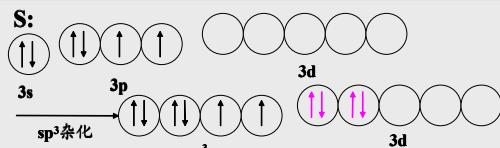
2. 硫酸及其盐 (sulfuric acid, sulfate):

(1) structure of sulfuric acid:

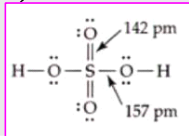
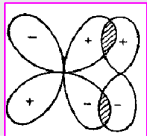
H_2SO_4 中 S 原子以 sp^3 杂化与 O 原子成键。



10.5.4 硫的含氧酸及其盐



分子中除 σ 键外还有 (p-d) π 反键配键。



休息



10.5.4 硫的含氧酸及其盐

(2) properties of sulfuric acid:

- ① 酸性：
二元强酸。
- ② 浓 H_2SO_4 强吸水性：
作干燥剂。

能从纤维、糖中提取水。



休息

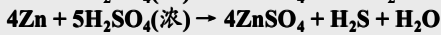
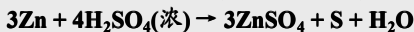


10.5.4 硫的含氧酸及其盐

③ 强氧化性:

浓 H_2SO_4 强氧化性是成酸元素中硫的氧化性。

与活泼金属反应, 还原产物为 S, 甚至 H_2S :



与不活泼金属或非金属作用, 还原产物一般为 SO_2 :



休息



10.5.4 硫的含氧酸及其盐

(3) sulfate:

- ① 溶解度:
 $PbSO_4, CaSO_4, SrSO_4$ 难溶, $BaSO_4$ 几乎不溶于酸。
- ② 结晶水:
如: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 其结构式 $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$ 。
- ③ 复盐:
如摩尔盐: $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ (Fe^{2+} 稳定性增大)
明矾: $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$

休息

30



10.5.4 硫的含氧酸及其盐

$[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$ 结构:



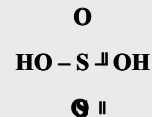
休息



10.5.4 硫的含氧酸及其盐

3. 硫代硫酸盐 (hyposulfite & thiosulfate):

“代酸”: H_2SO_4 中的氧原子被其它原子所取代的含氧酸。



- ① 稳定性:
酸性液中易分解:

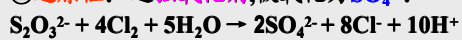


休息

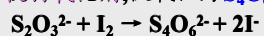


10.5.4 硫的含氧酸及其盐

② 还原性: 遇强氧化剂, 被氧化为 SO_4^{2-} :

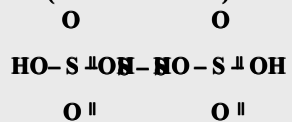


遇较弱氧化剂, 被氧化为 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$:



“连酸”: 中心原子相连所形成的含氧酸。

如: 连四硫酸(tetrathionic acid):

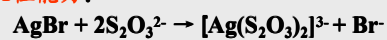


休息

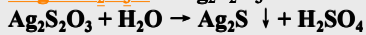
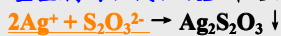


10.5.4 硫的含氧酸及其盐

③ 配位能力:



重金属的硫代硫酸盐难溶且不稳定。



4. 过硫酸盐(persulfate): 强氧化性。

休息

