

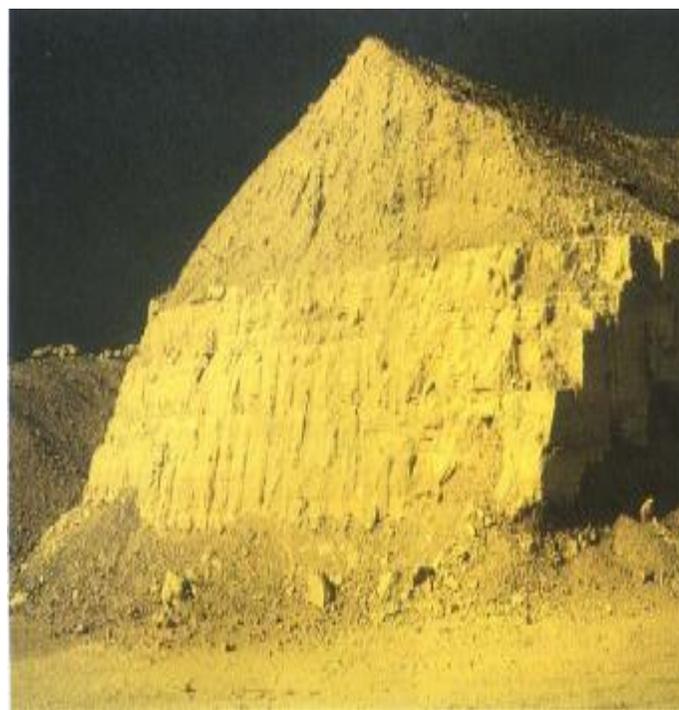
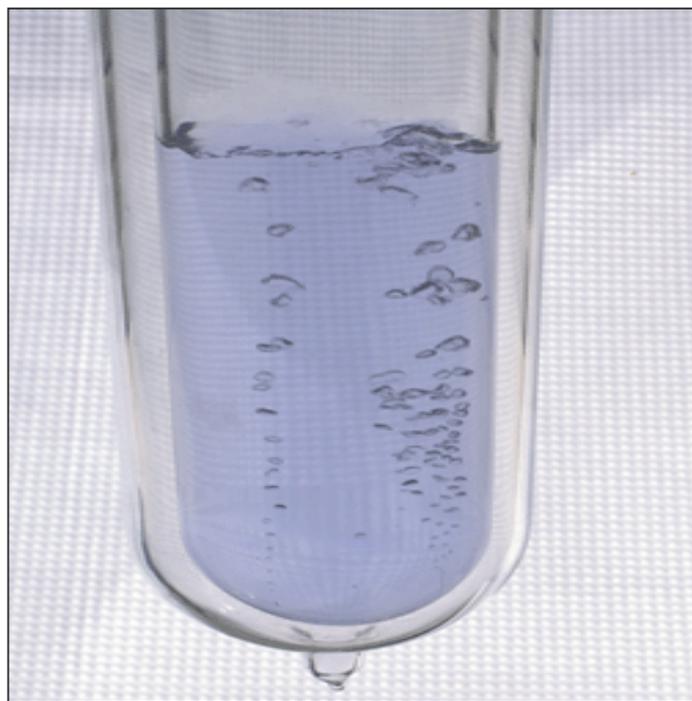


山西师范大学现代文理学院  
SHANXI NORMAL UNIVERSITY OF MODERN ARTS AND SCIENCES



# 第15章 氧族元素

## Chapter 15 Oxygen family element



# 第15章 氧族元素

- ◆ 15.1 氧族通性
- ◆ 15.2 氧及其化合物
- ◆ 15.3 硫及其化合物
- ◆ 15.4 硒和碲



# § 15-1 氧族通性

## § 15.1.1 氧族存在

## § 15.1.2 基本性质

## § 15.1.3 氧族电势图



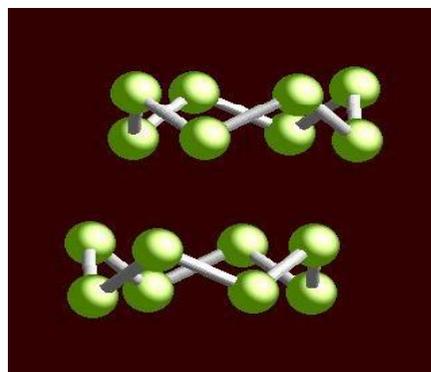
**p 氧(Oxygen)**地球含量最多的元素,丰度48.6%,第一位,通常以化合态形式存在,“成酸元素”。



**p 硫(Sulfur)**古代称“黄芽”,印度梵文“鲜黄色”。在自然界氧和硫能以单质存在;同时,很多金属在自然界以硫化物形式存在.

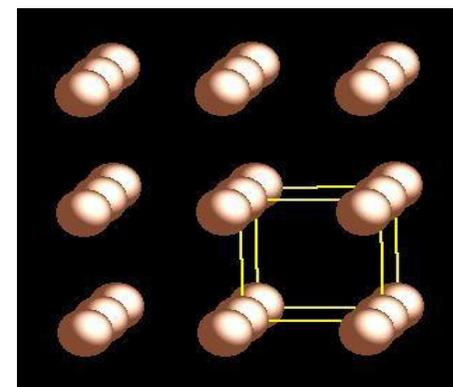


**硒(Selenium)** 贝采利乌斯1817年发现，希腊文“月亮”、因和碲性质相似，以表示它是碲的姐妹，可作为光敏电阻的理想材料。硒和碲是分散的稀有元素，典型的半导体材料。



**碲(Tellurium)** 1782年发现,原意为“地球”，因它在地壳中丰度虽小,却广布于地球表面。

**钋(Polonium)**居里夫人为纪念她的祖国波兰，命名为钋，为放射性元素，



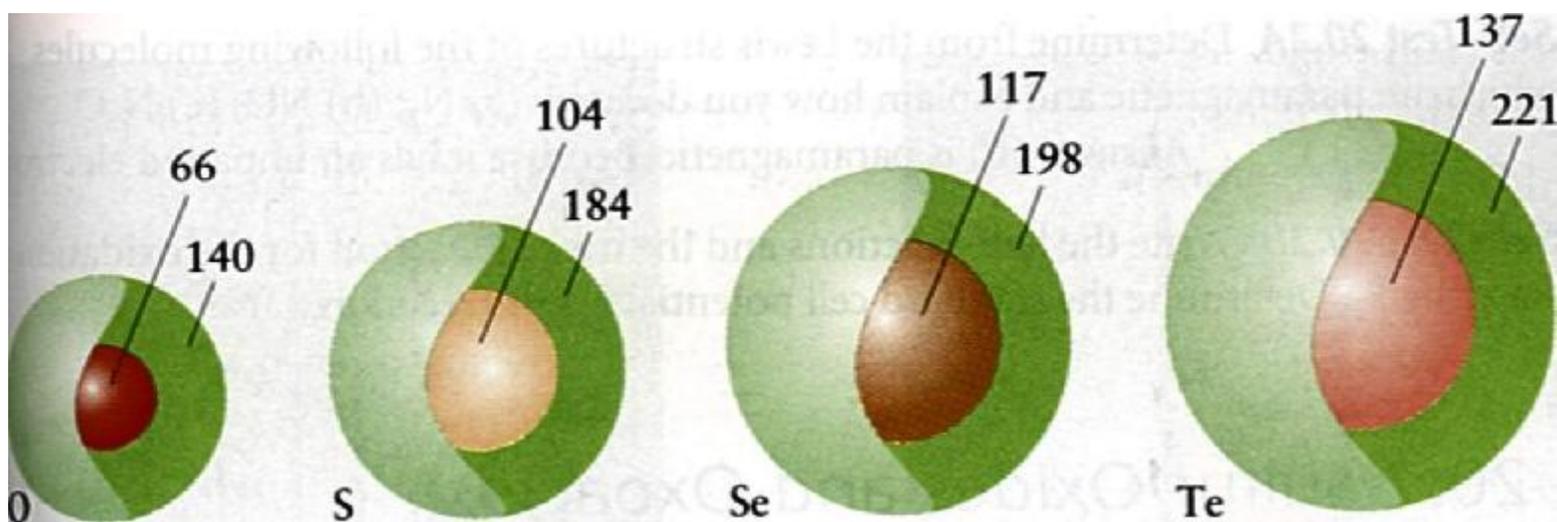
## § 15.1.2 基本性质

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		
价层电子 构型	$2s^2 2p^4$	$3s^2 3p^4$	$4s^2 4p^4$	$5s^2 5p^4$	$6s^2 6p^4$
电负性	3.44	2.58	2.55	2.10	2.0
氧化值	-2, (-1)	±2,4,6	±2,4,6	2,4,6	2,6
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

		氧	硫	硒	碲	钋
原子序数		8	16	34	52	84
原子量		16.00	32.06	78.96	127.6	-
原子共价半径/pm		66	104	117	137	167
离子半径/ pm	M <sup>2+</sup>	132	184	191	211	-
	M <sup>6+</sup>	9	30	42	56	67
熔点/K		54.6	386	490	1663	-
沸点/K		90	718	958	-	-
第一电离势 (kJ · mol <sup>-1</sup> )		1520	1006	941	869	818
第一电子亲和势 (kJ · mol <sup>-1</sup> )		-141	-200.4	-194.9	-190.14	-130
第二电子亲和势 (kJ · mol <sup>-1</sup> )		780	590	420	-	-
单键离解能 (kJ · mol <sup>-1</sup> )		142	256	172	126	-

P485 表15-1

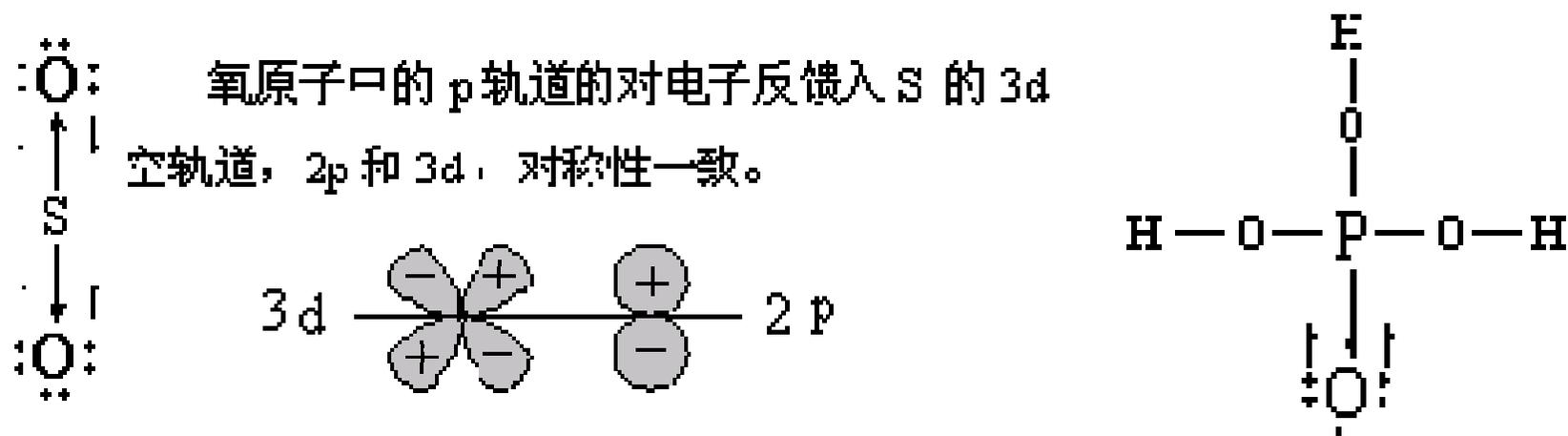
- ① 氧族价电子层结构 $ns^2np^4$ ，非金属元素的特征。但与卤素原子相比，它们结合两个电子不象卤素结合1个e容易；从亲和能的数据看出：第二个电子时强烈吸热。氧族元素的原子结合第二电子需要吸收能量，因而本族元素的**非金属活泼性弱于卤素**；
- ② 氧族元素的原子半径，离子半径，电离势和电负性的变化趋势和卤素相似。电离能↓，氧族元素从**非金属向金属过渡**，氧和硫非金属，硒和碲准金属，钋金属；



氧族元素的原子半径和离子半径

③ 氧元素的特殊性：氧的第一电子亲和能和单键键能反常的小；氧元素为第2周期元素易形成双键（如： $\text{CO}_2$ 和 $\text{HCHO}$ 等），而S、Se、Te形成双键的倾向越来越小，但d轨道可参与成键。  
原因：氧的半径较小，电子间斥力较大；无d轨道

**p** 含氧酸中的 **d - p $\pi$  配键**：以  $\text{H}_2\text{SO}_4$  为例，讨论d - p $\pi$  配键。其中单电子的杂化轨道与-OH中的氧成 $\sigma$ 键，而另2个电子对则各与1个空出一轨道的非羟基氧以配位键结合，同时O的p轨道的电子对进入S原子的空d轨道形成d - p $\pi$ 反馈配键。这是含氧酸中常见的键型。这个键的强度很弱，两个才相当于一个单键，故S和O之间相当于双键。 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 中也有d - p $\pi$ 配键。





# § 15-2 氧及其化合物

§ 15.2.1 氧气单质

§ 15.2.2 氧化物

§ 15.2.3 臭氧

§ 15.2.4 过氧化氢

## § 15.2.1 氧气单质

### (1) 氧在自然中的分布

分布

在岩石中（岩石圈），氧主要以 $\text{SiO}_2$ 及其它氧化物含氧、酸、盐；地壳中分布最广约49.1%，在海水中，占质量的89%

在大气中以单质形态存在， $\text{O}_2$ （大气圈）体积百分比21%质量百分比23%

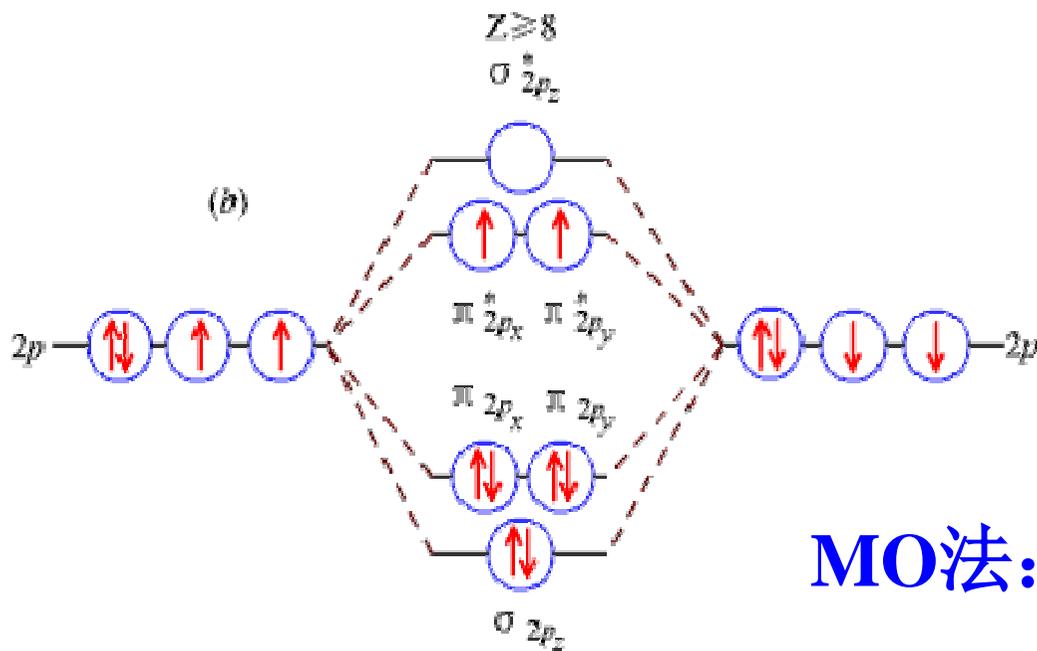
存在

单质 {  $\text{O}_2$  生存存在的基本条件，比食物更主要  
 $\text{O}_3$  在高空约25km高处有一臭氧层

化合态  $\text{SiO}_2$ 、硅酸盐、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$

## (2) 基本性质

### 1. 氧气结构:



1个 $\sigma$ 键

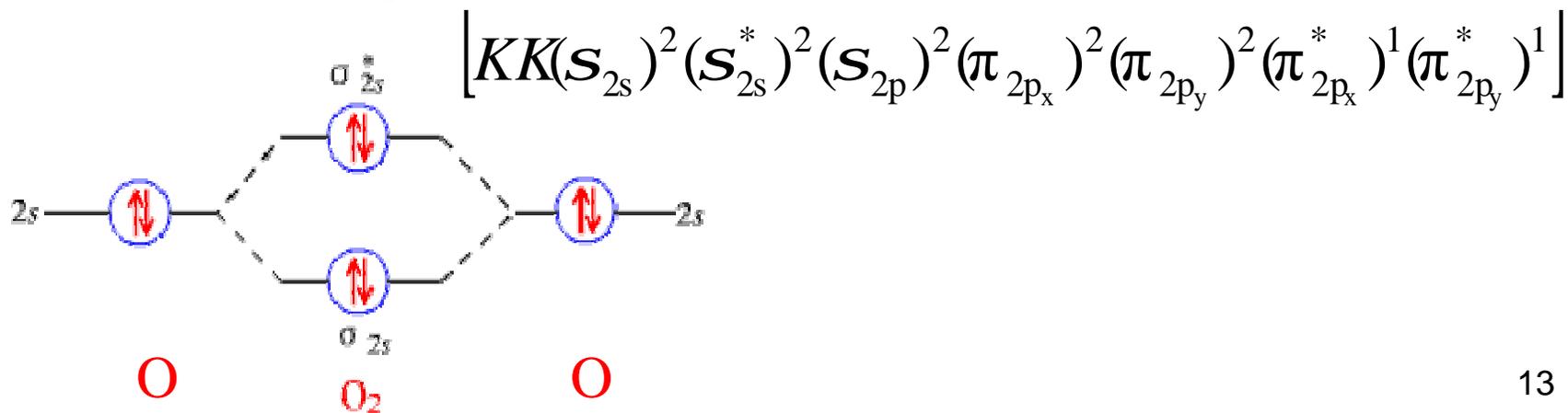
两个 $3\pi e$ 键;

键能 $494\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,

相当于双键。

键级2, 键数3,

MO法: 分子轨道表示式:



## 2. 氧气性质:

无色、无臭，90K时凝聚时淡兰色液体，54K时淡兰色固体，有顺磁性。



溶解度：非极性分子，难溶于水，198K时， $1\text{dm}^3$ 水溶 $30\text{cm}^3\text{O}_2$ ，溶解到水中的 $\text{O}_2$ 存在其水合物（光学实验证明） $\text{O}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{O}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

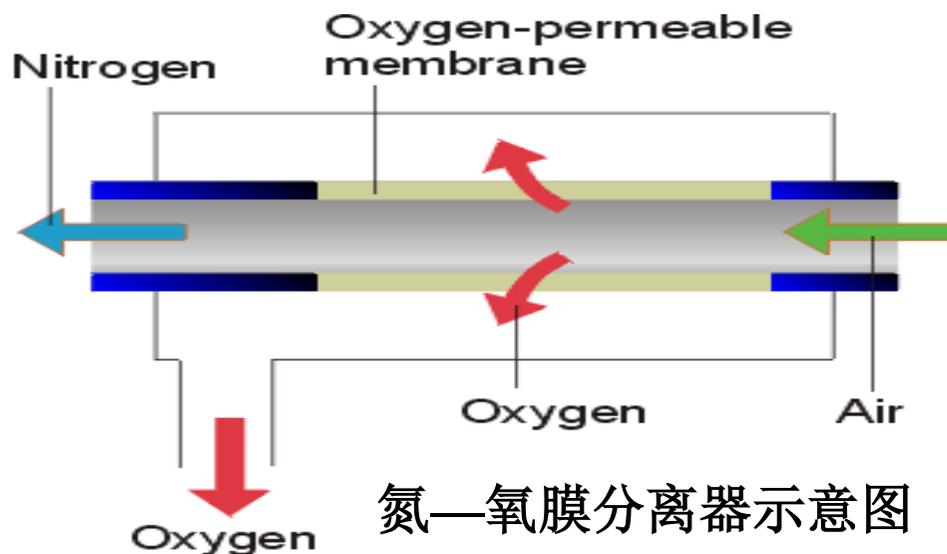
$\text{O}_2$ 反应活性高，表现为氧化性。

### 3. 氧气制备和用途:

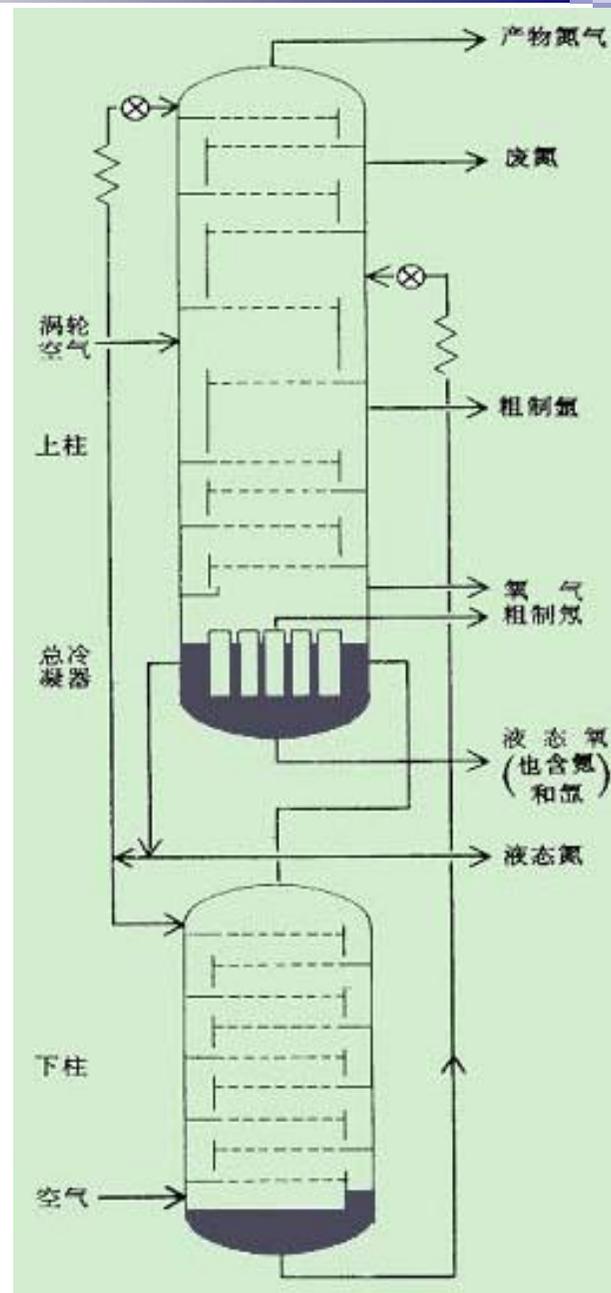
**用途:** 主要是炼钢, 生产 1t 钢 约需消耗 1t 氧。

**工业制法:** 是空气深冷精馏或空气膜分离技术。

**实验室制备:**



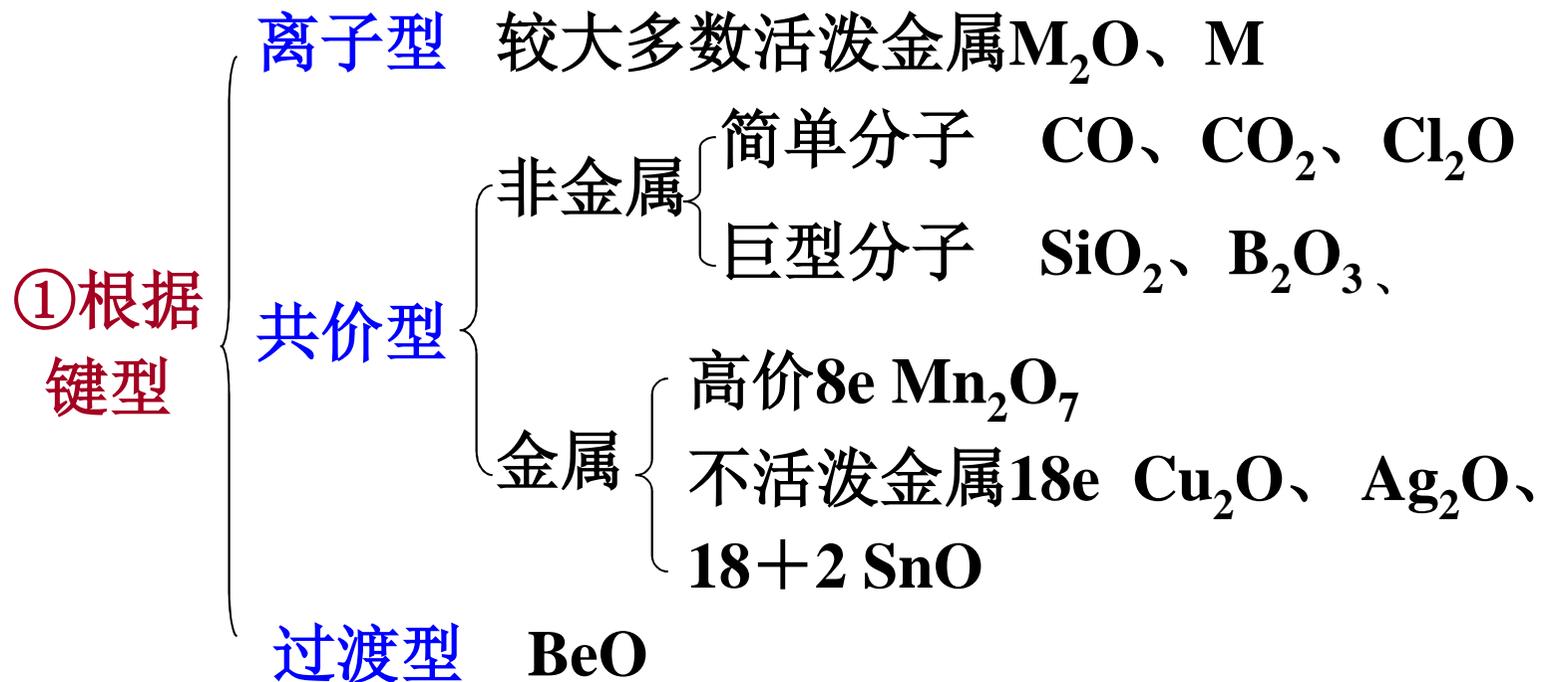
空气分离工厂的蒸馏柱



## § 15.2.2 氧化物

所有元素除了氟，大部分稀有气体（除Xe）之外都可以形成二元氧化物。

### 分类



## ② 根据酸碱性

- a. 酸性氧化物:  $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 等
- b. 碱性氧化物:  $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 等
- c. 两性氧化物, 与碱又与酸作用:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 等
- d. 不显酸性和碱性的氧化物:  $\text{CO}$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 等

**p** 酸碱性规律: 非氧元素的电子能力越强, 酸性 $\uparrow$ 。

因此: 同周期 $\rightarrow$ , 酸性 $\uparrow$ ;

同主族 $\downarrow$ , 酸性 $\downarrow$ ;

同元素氧化数 $\uparrow$ , 酸性 $\uparrow$ 。

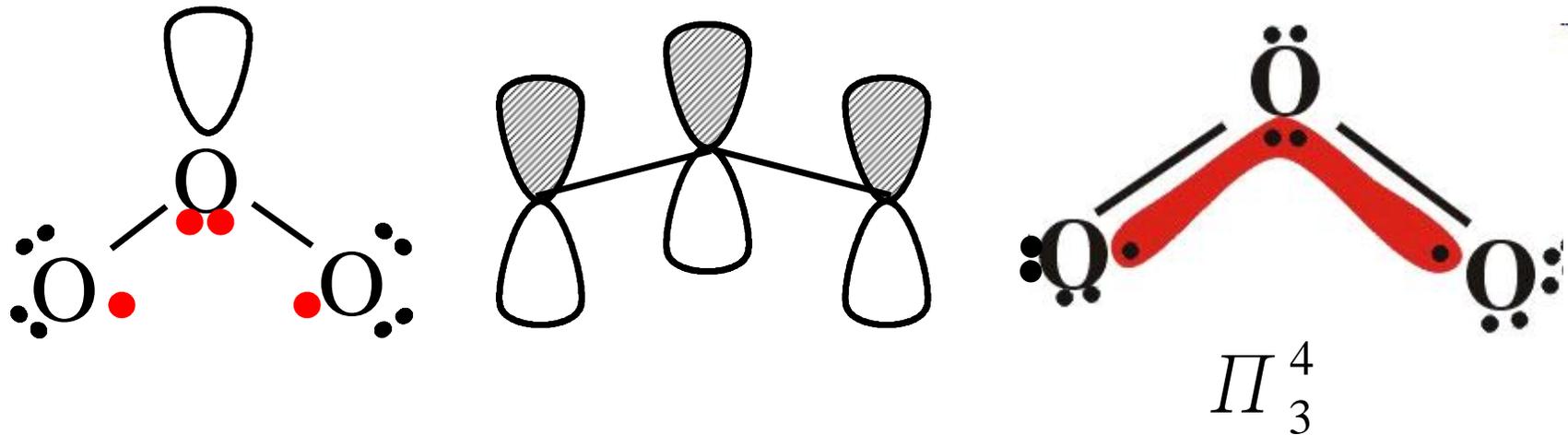
## ③ 根据氧化数:

- a) 正常氧化物  $\text{O}^{2-}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$
- b) 过氧化物  $\text{O}_2^{2-}$ 、 $-\text{O}-\text{O}-$ 、 $\text{K}_2\text{O}_2$
- c) 超氧化物  $\text{O}_2^-$ 、 $\text{KO}_2$ 超氧化钾
- d) 臭氧化物  $\text{O}_3^-$ 、 $\text{KO}_3$ 臭氧化钾

## § 15.2.3 臭氧 (唯一单质极性分子)

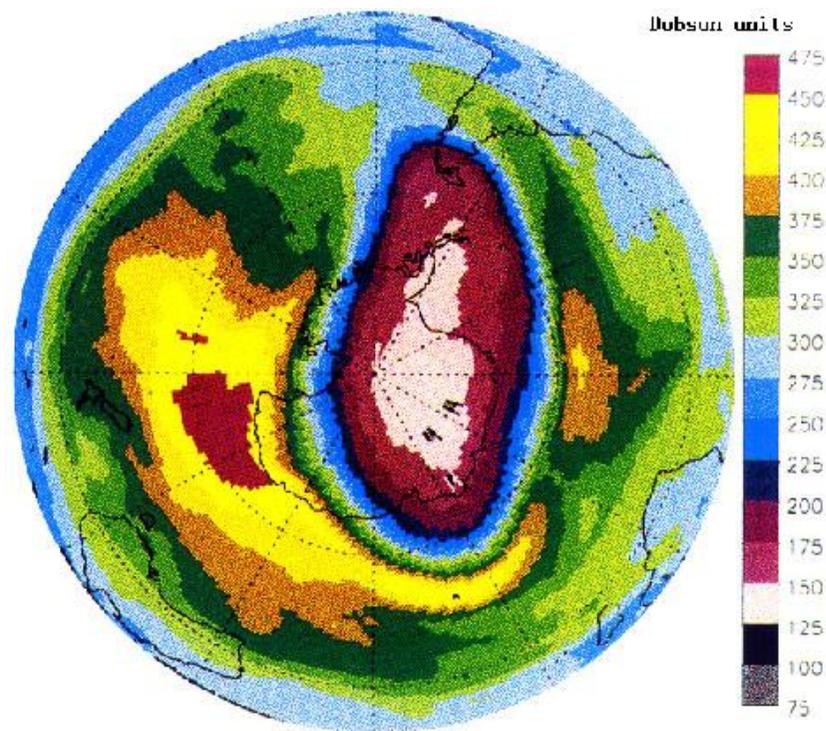
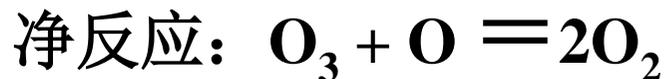
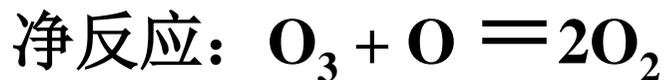
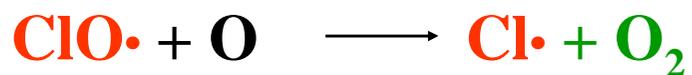
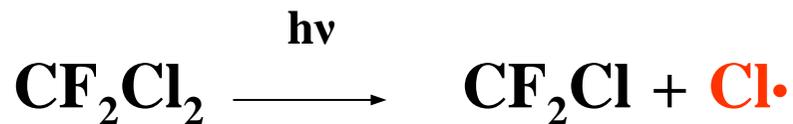
**同素异形体:** 一种元素形成几种单质叫做同素异形体

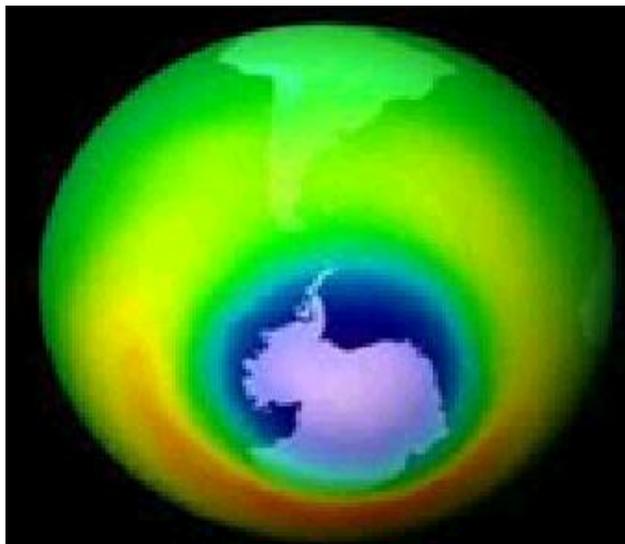
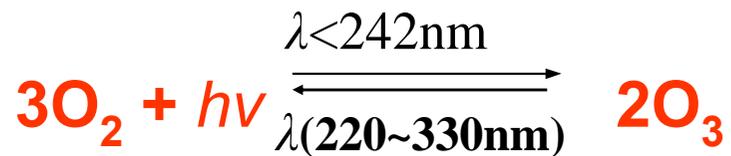
**1. O<sub>3</sub>的结构:** 臭氧分子结构如图: 中心氧原子以sp<sup>2</sup>杂化态与其他两个配位氧原子结合。键角116.8°, 键长127.8pm, 介于单键(148pm)与双键112pm之间。中心氧原子利用它的两个未成对电子分别与其他两个氧原子中的两个未成对电子结合, 占据两个杂化轨道, 形成两个σ键, 分子还存在一个离域π键垂直于分子平面。 $\mu=1.8 \times 10^{-30} \text{C}\cdot\text{m}$  唯一极性单质。



## 2. O<sub>3</sub>物理性质:

O<sub>3</sub>淡蓝色，鱼腥气味，极性，水中溶解度>O<sub>2</sub>。离地表20-40 km有臭氧层，吸收紫外线，动植物保护伞。还原性气体：SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S和氟氯代烃,如: CFCl<sub>3</sub>/CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>（制冷剂氟利昂）以及氮氧化物对臭氧层有破坏作用。



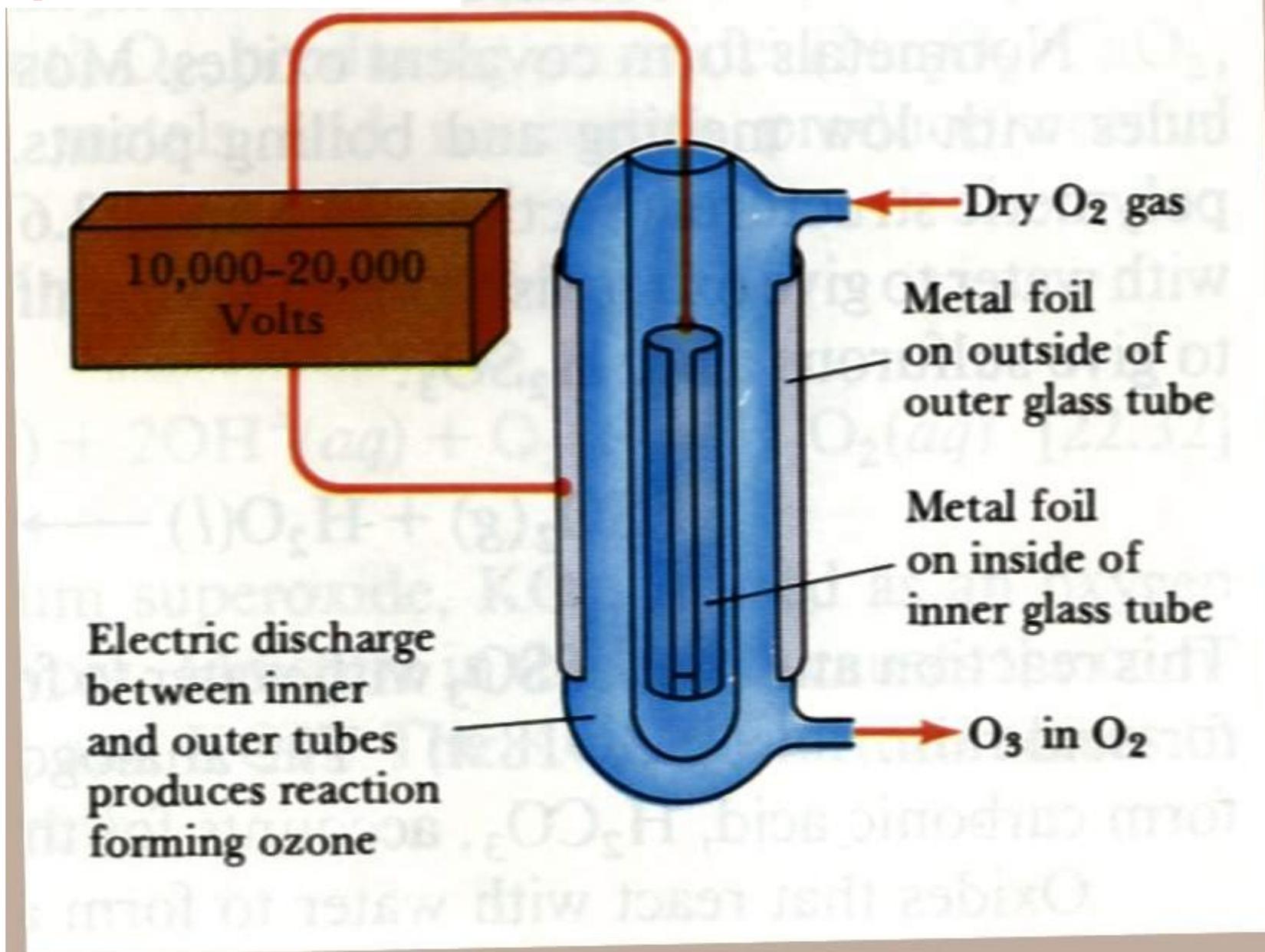


## “臭氧层破坏的危害”

### 南极臭氧层空洞



## 臭氧发生器



## 2. O<sub>3</sub>化学性质:

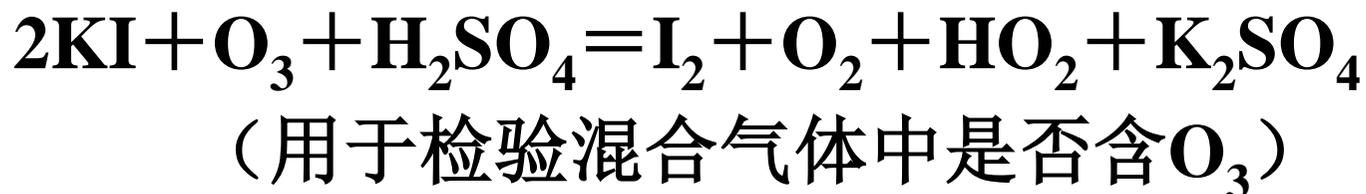
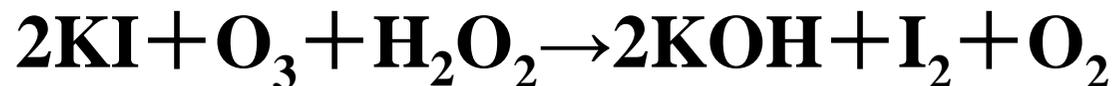
(1) 不稳定:  $2 \text{O}_3 = 3 \text{O}_2$ ,  $\Delta_r G^\theta = -326 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(2) 氧化性:

酸性:  $\text{O}_3 + 2 \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$   $E^\ominus = 2.07\text{V}$

碱性:  $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$   $E^\ominus = 1.20\text{V}$

**p** 臭氧氧化能力比氧强得多, 表现在PbS被臭氧氧化为硫酸铅:

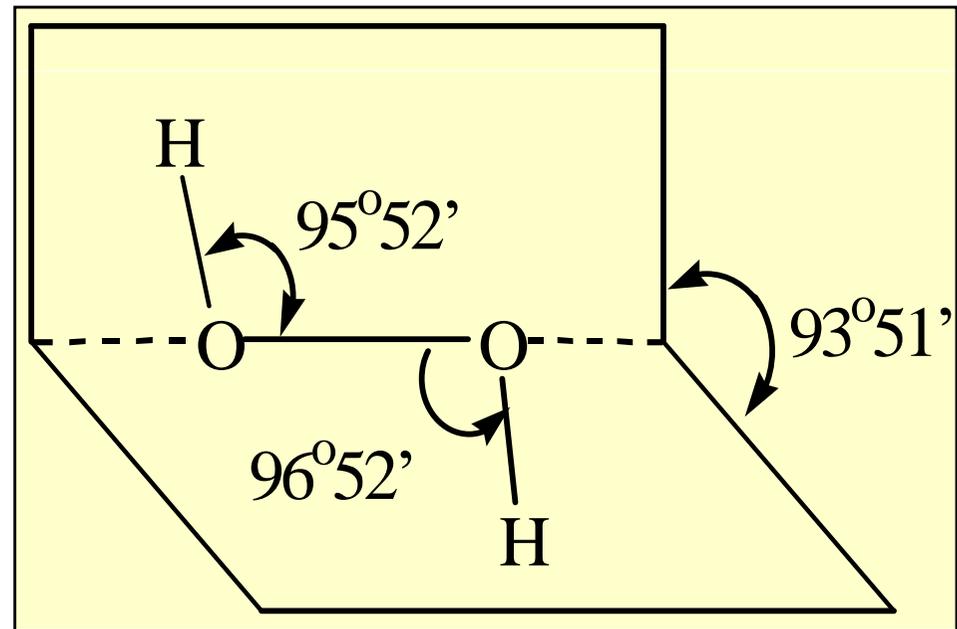


## § 15.2.4 过氧化氢

1) **基本性质**: 纯 $\text{H}_2\text{O}_2$ 是一种淡蓝色粘稠液体, 水溶液是无色透明的液体, 俗称双氧水, 市售浓度约为30%。分子间有较强的氢键, 缔合作用大, 沸点比水高423K, 熔点与水接近272K, 强极性分子, 密度 $1.4658 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

### 2) 分子结构:

过氧化氢分子有一个过氧链-O-O-存在。O-O键和O-H键的长度分别为147.5pm和95pm, 键角 $\angle\text{HOO}$ 为 $94.8^\circ$ , 两个氢原子所在平面间的夹角为 $111.5^\circ$ 。



### 3) 化学性质

#### (1) 稳定性



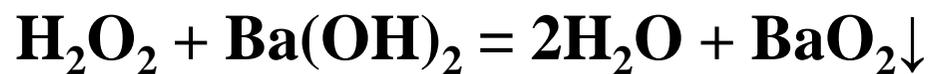
过氧化氢在碱性介质中分解远比在酸性介质中快。微量杂质或一些重金属离子如 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 等的存在能加速其分解。波长为320~380nm的光也使其分解速度加快。因此，过氧化氢应保存在棕色瓶中，放置在阴凉处。且常常放入一些稳定剂，如微量的锡酸钠、焦磷酸钠或8-羟基喹啉等。



### (3) 酸性



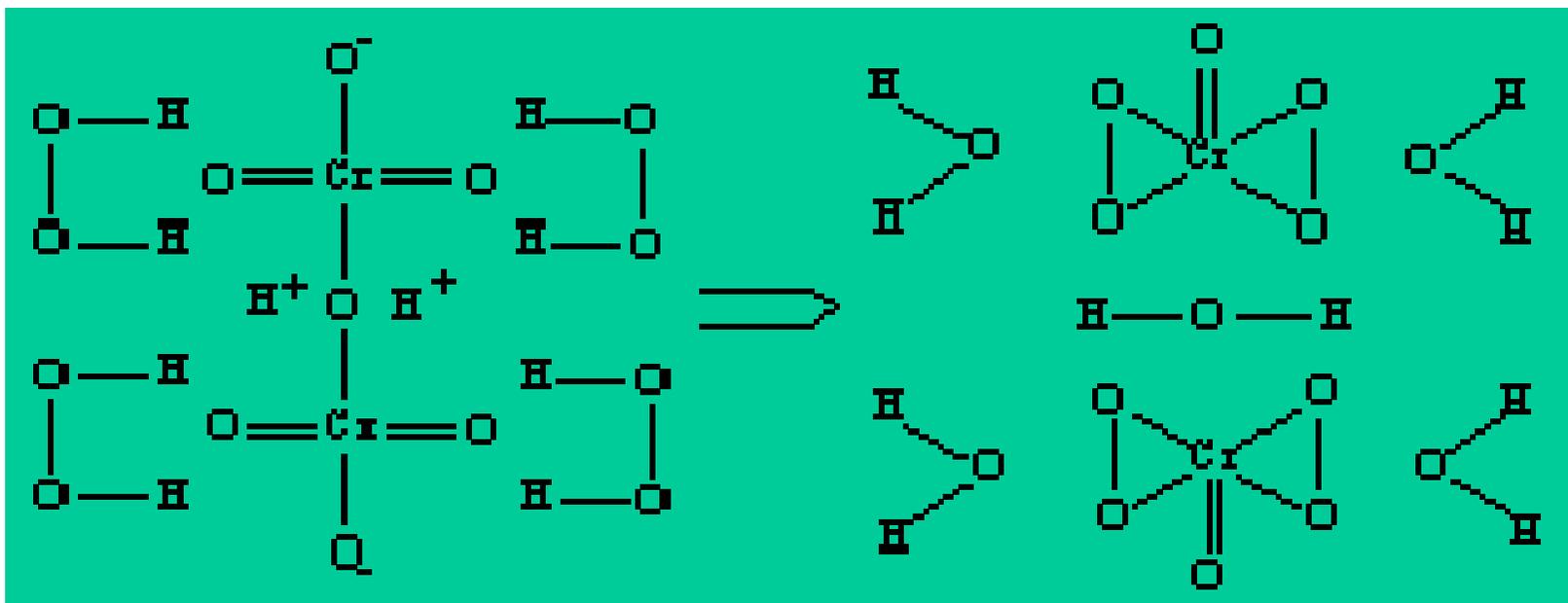
$\text{H}_2\text{O}_2$  浓溶液和碱作用成盐:

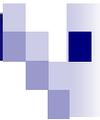


### (4) 特征反应-过氧链转移反应

乙醚

二过氧合铬





# § 15-3 硫及其化合物

§ 15.3.1 硫的同素异形体

§ 15.3.2 硫化物和多硫化物

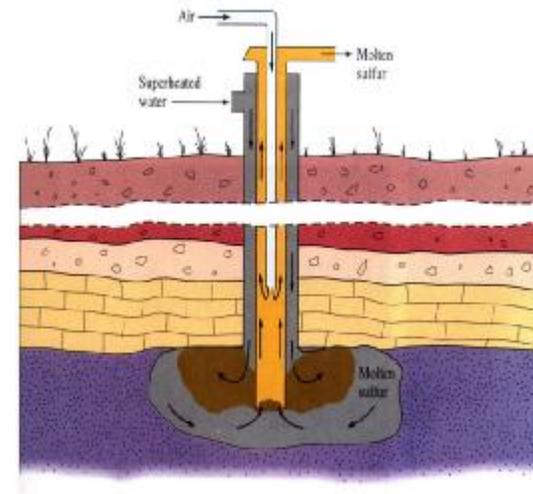
§ 15.3.3 硫的含氧化合物

§ 15.3.4 硫的其它化合物

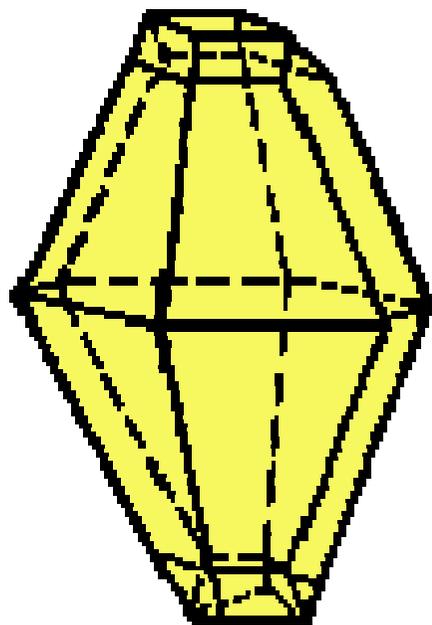
## § 15.3.1 硫的同素异形体

硫的存在 { 单质硫：美国 内蒙的赤峰、甘肃青海交界处  
化合态：硫化物矿、硫酸盐、蛋白硫、煤、石油

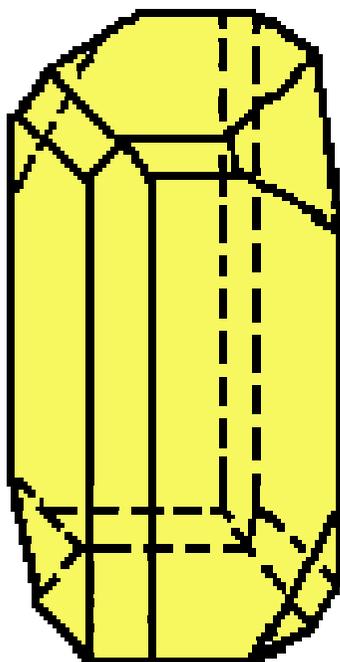
硫S：天然单质硫矿；硫化物矿。方铅矿  $\text{PbS}$ ，闪锌矿  $\text{ZnS}$ ；硫酸盐矿：石膏  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，芒硝  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ，重晶石  $\text{BaSO}_4$ ，天青石  $\text{SrSO}_4$ ，丰度占 0.048% 居第16位



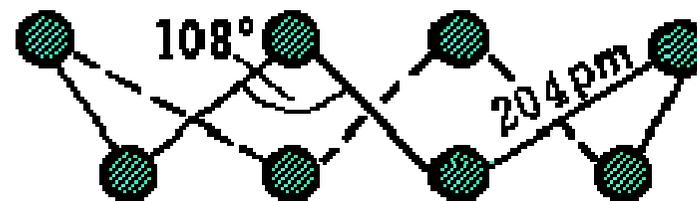
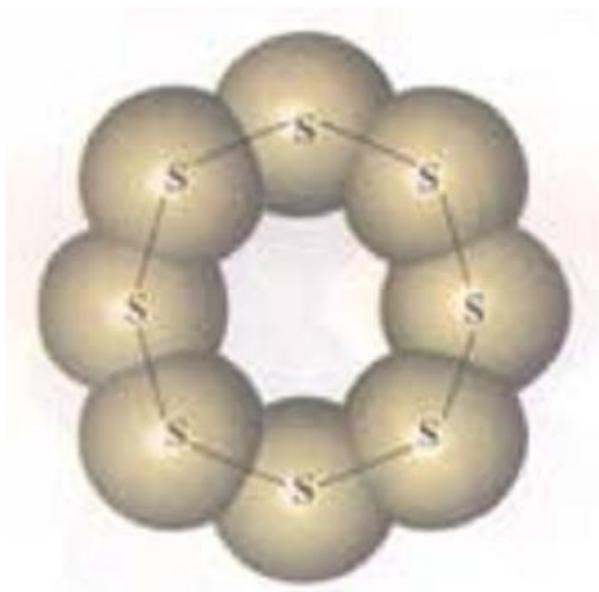
两种常见同素异形体: 斜方硫 (正交硫、菱形硫) 和单斜硫。结构: S:  $sp^3$ 杂化, 环状 $S_8$ 分子(皇冠)。



菱形硫

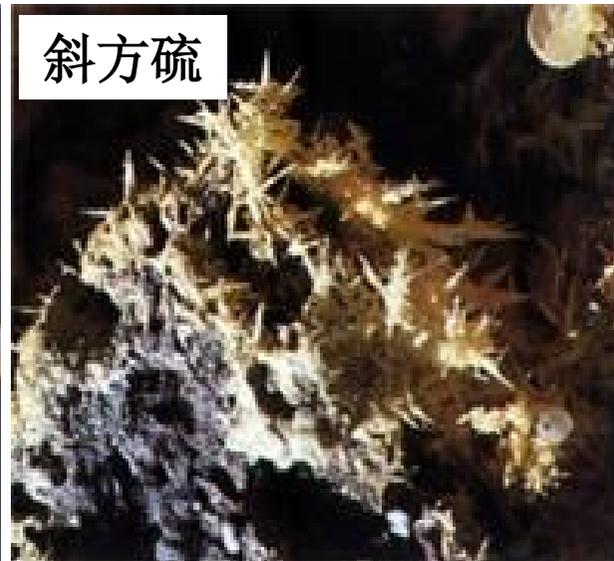
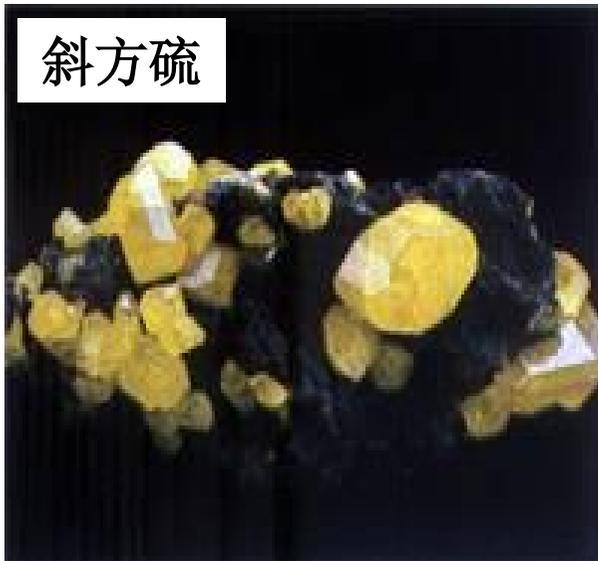


单斜硫





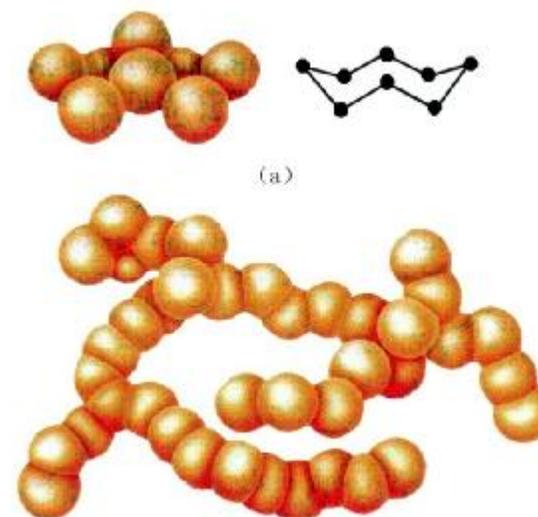
硫同素异形体	斜方硫	单斜硫	弹性硫
密度/g cm <sup>-3</sup>	2.06	1.99	
颜色	黄色	浅黄色	深黄熔融硫
稳定性	< 369K	> 369K	加热473K, 冷水冷却



## p 弹性硫的形成

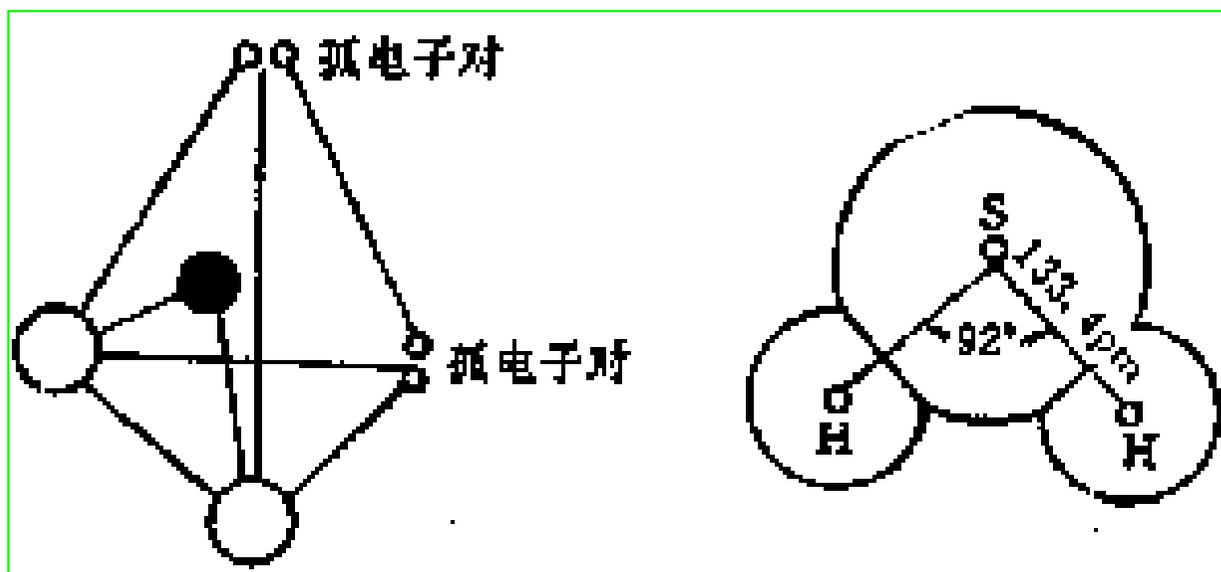


硫的世界年产量(约 $6 \times 10^7 \text{t}$ )的85~90%用于制 $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 其他用途包括制造 $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{P}_4\text{S}_{10}$ , 橡胶硫化剂、硫染料以及含硫混凝土、枪药、爆竹等多种商品.



## § 15.3.2 硫化物和多硫化物

### 1. 硫化氢 结构: $\text{H}_2\text{S}$ 结构与 $\text{H}_2\text{O}$ 相似



**物性:**  $\text{H}_2\text{S}$ 是无色，有腐蛋味，剧毒气体；有麻醉中枢神经作用，吸入大量 $\text{H}_2\text{S}$ 时会因中毒而造成昏迷甚至**死亡!!!**工业上 $\text{H}_2\text{S}$ 在空气中的最大允许含量为 $0.01\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。稍溶于水。

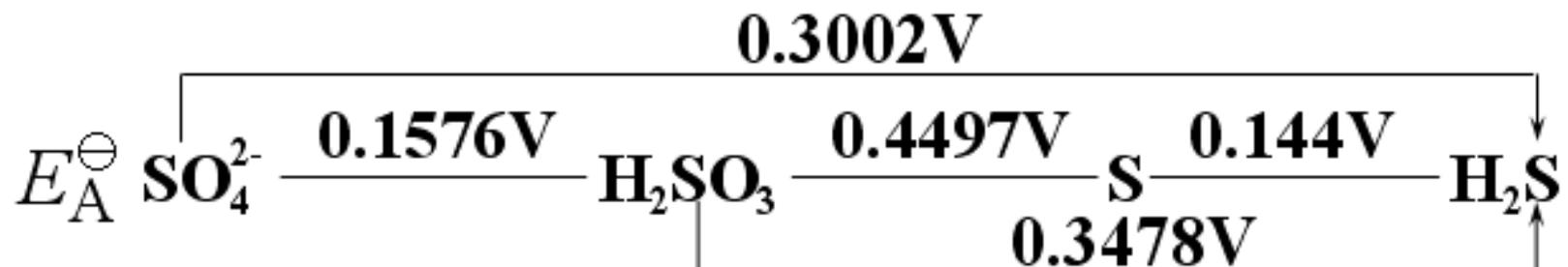
## 化学性质:

### (1) 弱酸性

$\text{H}_2\text{S}$ 稍溶于水，水溶液呈酸性，为二元弱酸，比醋酸和碳酸都弱。



### (2) 还原性

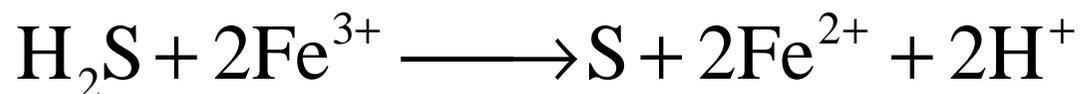


## p 与空气(O<sub>2</sub>)反应

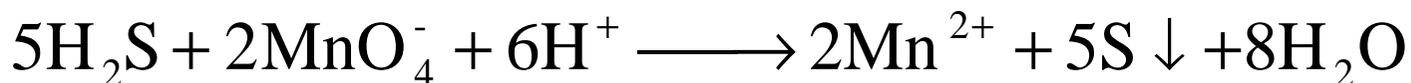


一般被氧化成单质硫。但当氧化剂很强、用量又多时，也能被氧化到SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。

## p 与中等强度氧化剂作用



## p 与强氧化剂反应



## 实验室制法:



分析化学中常以**硫代乙酰胺**作代用品。这是由于硫代乙酰胺缓慢水解:



产生的 $\text{H}_2\text{S}$ 在溶液中可即时反应, 减少对空气的污染。

## 2. 金属硫化物 显色性

(大多数为黑色,少数需要特殊记忆) SnS棕, SnS<sub>2</sub>黄, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>黄, As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>黄, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>橙, Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>橙, MnS肉, ZnS白, CdS黄。



PbS

HgS

FeS<sub>2</sub>

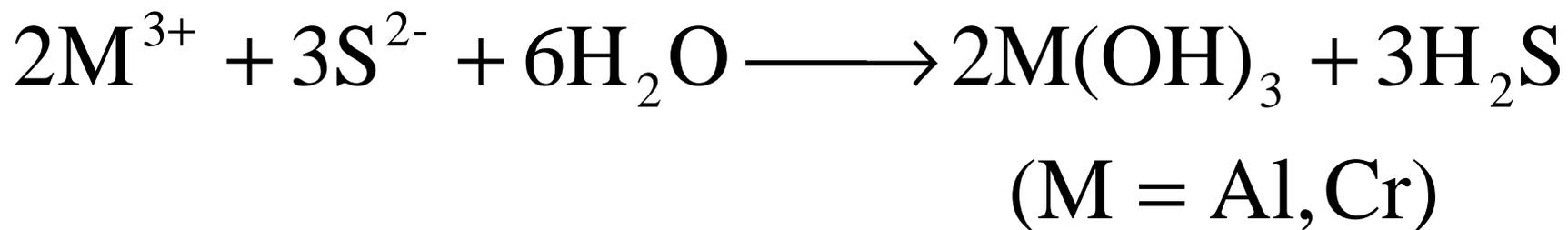
ZnS

## (2) 水解性

最易水解的化合物是：

$\text{Cr}_2\text{S}_3$ 和 $\text{Al}_2\text{S}_3$

不能用湿法制备



双水解

### (3) 难溶性

易溶:  $\text{NH}_4^+$ 和碱金属硫化物。  $\text{Na}_2\text{S}$  (俗名硫化碱、臭碱)

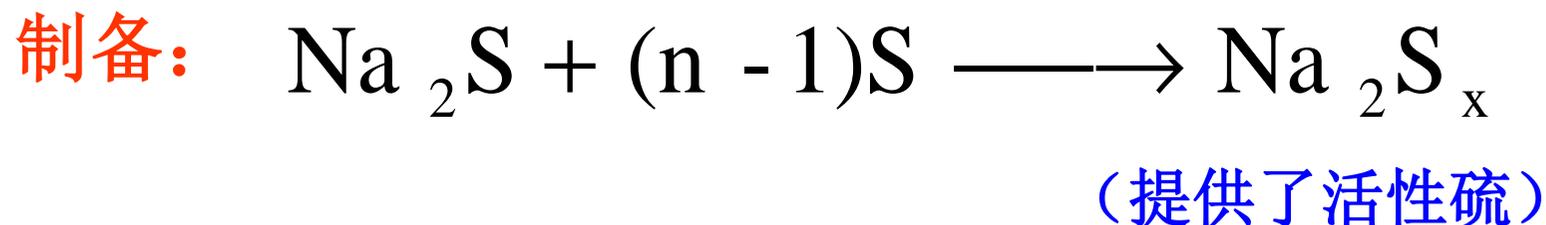
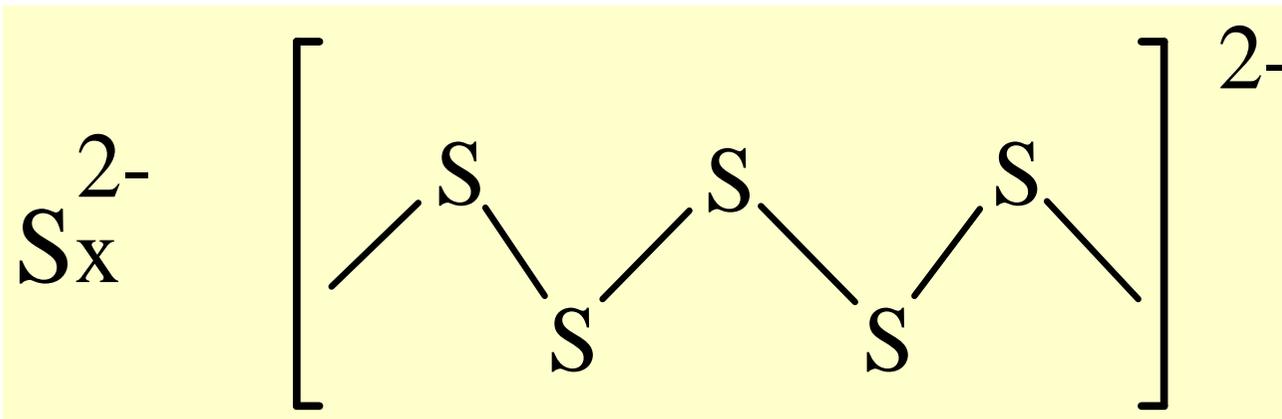
微溶:  $\text{MgS}$ ,  $\text{CaS}$ ,  $\text{SrS}$ (但 $\text{BeS}$ 难溶) 其余难溶。

溶于稀盐酸 ( $0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{HCl}$ )	难溶于稀盐酸		
	溶于浓盐酸	难溶于浓盐酸	
		溶于浓硝酸	仅溶于王水
$\text{MnS}$ (肉色) $\text{CoS}$ (黑色)  $\text{ZnS}$ (白色) $\text{NiS}$ (黑色)  $\text{FeS}$ (黑色)	$\text{SnS}$ (褐色) $\text{Sb}_2\text{S}_3$ (橙色) $\text{SnS}_2$ (黄色) $\text{Sb}_2\text{S}_5$ (橙色) $\text{PbS}$ (黑色) $\text{CdS}$ (黄色) $\text{Bi}_2\text{S}_3$ (暗棕)	$\text{CuS}$ (黑色) $\text{As}_2\text{S}_3$ (浅黄) $\text{Cu}_2\text{S}$ (黑色) $\text{As}_2\text{S}_6$ (浅黄) $\text{Ag}_2\text{S}$ (黑色)	$\text{HgS}$ (黑色)  $\text{Hg}_2\text{S}$ (黑色)

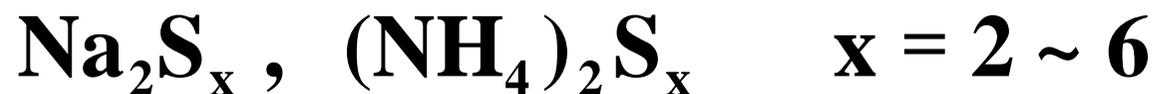
常见硫化物的颜色和溶解性(C级重点掌握)

化学式	颜色	在水中	在酸中	溶度积
$\text{Na}_2\text{S}$	白色	易溶	易溶于稀酸中	-
$\text{ZnS}$	白色	不溶	易溶于稀酸中	$1.2 \times 10^{-23}$
$\text{MnS}$	肉红	不溶	易溶于稀酸中	$1.4 \times 10^{-15}$
$\text{FeS}$	黑色	不溶	易溶于稀酸中	$3.7 \times 10^{-19}$
$\text{SnS}$	褐色	不溶	稀酸中不溶,溶于浓盐酸	$1.2 \times 10^{-25}$
$\text{PbS}$	黑色	不溶	稀酸中不溶,溶于浓盐酸	$3.4 \times 10^{-28}$
$\text{CdS}$	黄色	不溶	稀酸中不溶,溶于浓盐酸	$3.6 \times 10^{-29}$
$\text{Sb}_2\text{S}_3$	桔红	不溶	稀酸中不溶,溶于浓盐酸	$2.9 \times 10^{-59}$
$\text{Ag}_2\text{S}$	黑色	不溶	只溶于氧化性酸	$1.6 \times 10^{-49}$
$\text{CuS}$	黑色	不溶	只溶于氧化性酸	$8.5 \times 10^{-45}$
$\text{HgS}$	黑色	不溶	只溶于王水或浓 $\text{Na}_2\text{S}$ 液	$4.0 \times 10^{-53}$

### 3. 多硫化物



**现象:** 随 X 值的增大, **黄→橙→红**





*Question*

实验室配制的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液，久置时颜色会由无色变为黄色、橙色甚至红色？

答：由于 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 易被空气氧化，产物S溶于 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 生成 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ (多硫化铵)所致。



性质:

### (1) 遇酸不稳定



多硫化氢 $H_2S_x$ 为黄色液体，其中 $H_2S_2$ 分子与 $H_2O_2$ 分子的形状相似，其盐 $BaS_2$ 也与 $BaO_2$ 相似。

### (2) 氧化性 $SnS + (NH_4)_2S_2 = (NH_4)_2SnS_3$ (提供了活性硫)

这里 $Sn^{2+}$ 转化成 $Sn^{4+}$ 的氧化作用，就是通过多硫化铵中的活性硫作用而实现的。

### (3) 还原性 $3FeS_2 + 8O_2 \longrightarrow Fe_3O_4 + 6SO_2$

多硫化物在分析化学中是常用的试剂，在制革工业中用作原皮的脱毛剂，农业上用作杀虫剂。

## § 15.3.3 硫的含氧化合物

稳定	$\text{SO}_2$	$\text{SO}_3$			
不稳定	$\text{SO}$	$\text{SO}_4$	$\text{S}_2\text{O}$	$\text{S}_2\text{O}_2$	
	短寿命		$\text{S} + \text{SO}_2$ (420\470K) 低压保存数日		
环氧簇	$\text{S}_5\text{O}$	$\text{S}_6\text{O}$	$\text{S}_7\text{O}$	$\text{S}_7\text{O}_2$	$\text{S}_8\text{O}$
	溶液中	$\text{SF}_3\text{CO}_3\text{H} + \text{S}$			

## 1) 二氧化硫、亚硫酸和亚硫酸盐

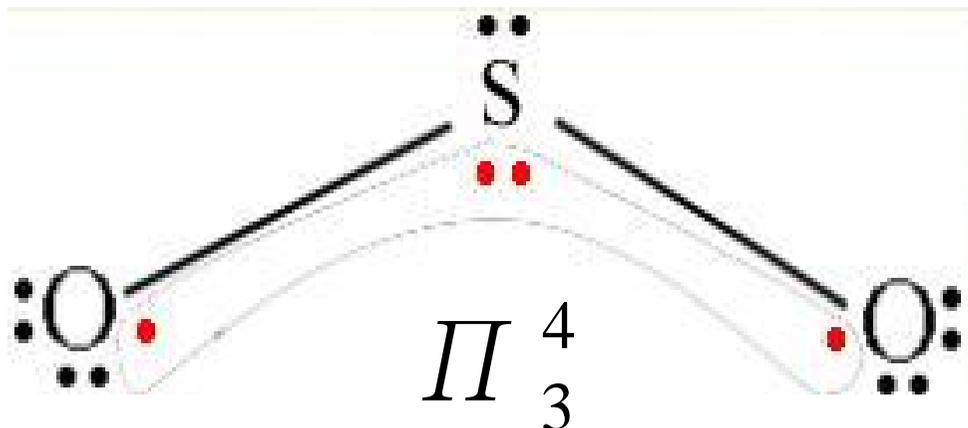
### ① $\text{SO}_2$

**结构：**类似 $\text{O}_3$ ，

S:  $\text{sp}^2$ 杂化，

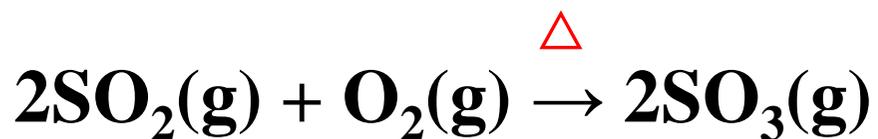
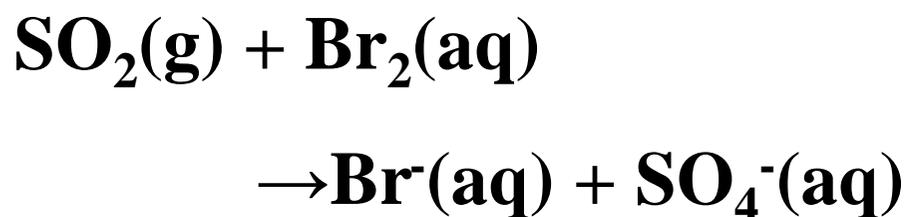
$\angle \text{OSO} = 119.5^\circ$

S-O键长143pm，

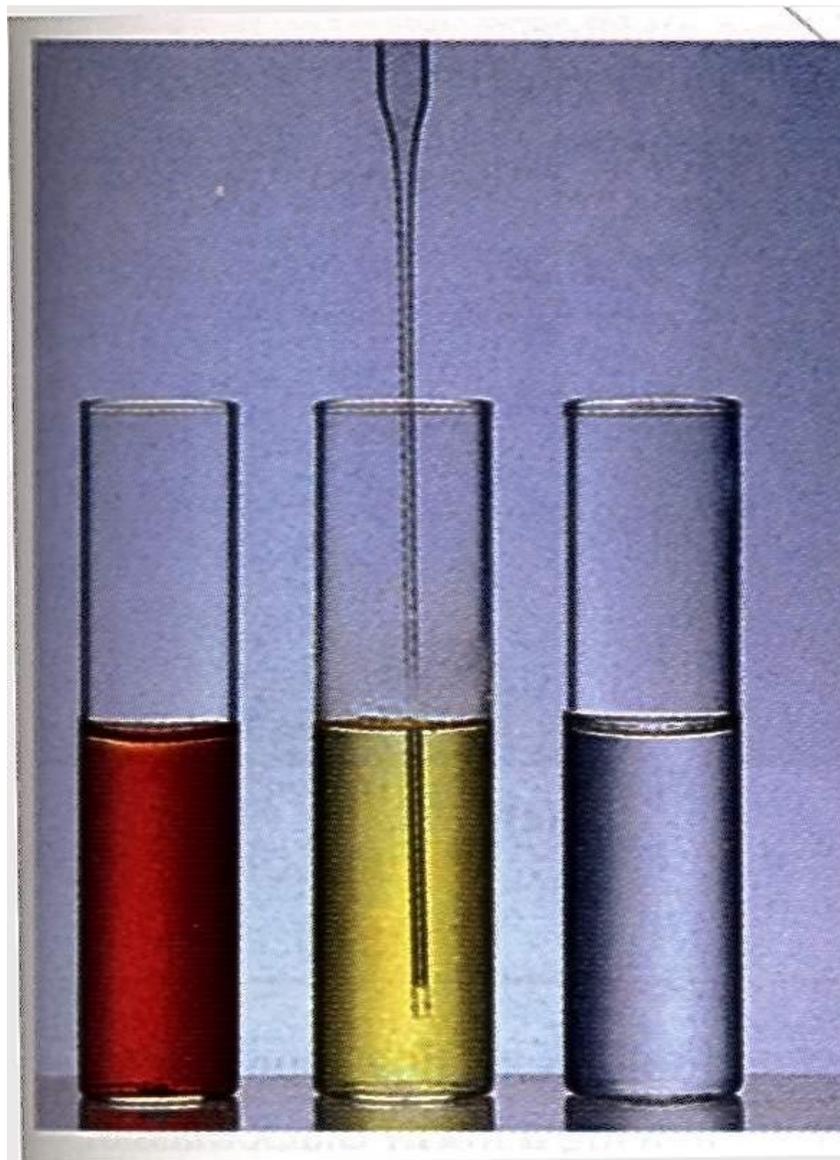


**物性：** $\text{SO}_2$ 是无色有刺激臭味的气体，极性分子，易液化，在常压下，263K  $\text{SO}_2$ 就能液化。液态 $\text{SO}_2$ 还是许多物质的良好溶剂。 $\text{SO}_2$ 能和一些有机色素结合成为无色的化合物，可用于漂白纸张、草帽等。

**性质：** SO<sub>2</sub>既有还原性  
又有氧化性以还原性为主。



**p** 漂白-使品红褪色



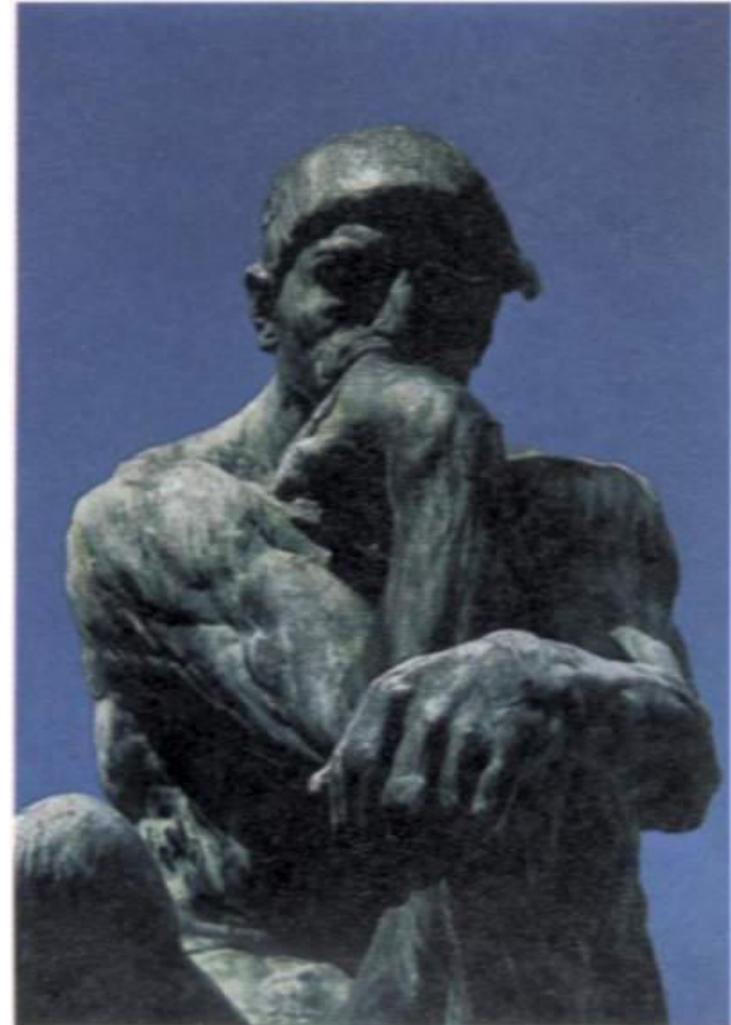
②  $\text{H}_2\text{SO}_3$   $\text{SO}_2$ 溶于水为亚硫酸 $\text{H}_2\text{SO}_3$

酸雨

pH小于5.4的雨水，主要来源于 $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ 。



火山喷发的气体中含有大量的二氧化硫，煤的燃烧、炼铁等。

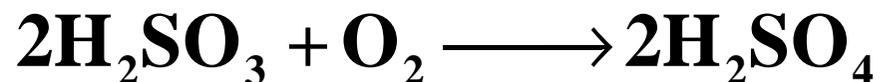
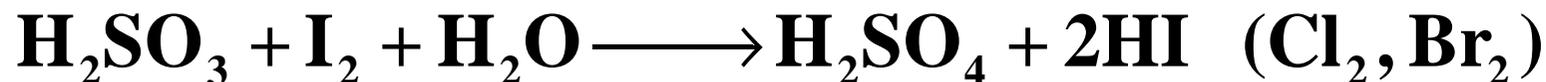


## H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>性质:

二元中强酸（只存在水溶液中）



还原性



### ③ 亚硫酸盐

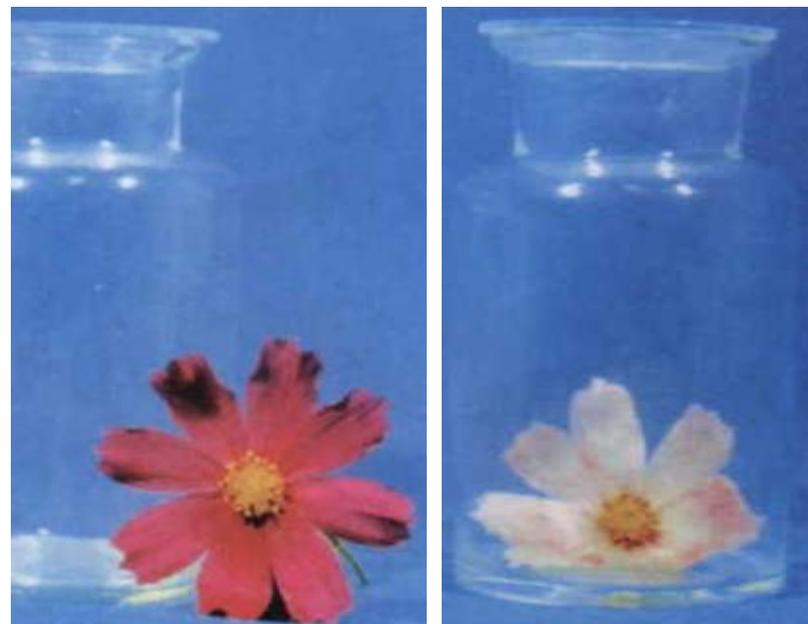
有重要工业价值的亚硫酸盐几乎只有钠盐和钙盐。

**p**  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ : 用做显影液中的抗氧化剂、造纸和纺织工业除氯剂、保存食物和处理锅炉水;

**p**  $\text{NaHSO}_3$ 用于漂白;

**p**  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (焦亚硫酸钠)用于照相、造纸、纺织和皮革业;

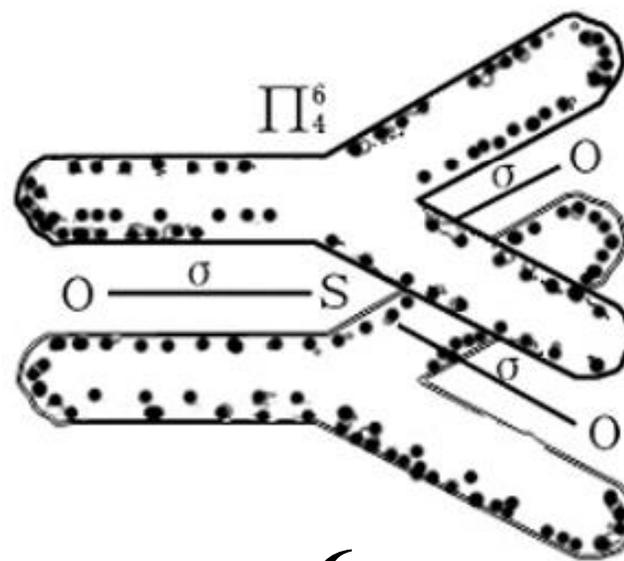
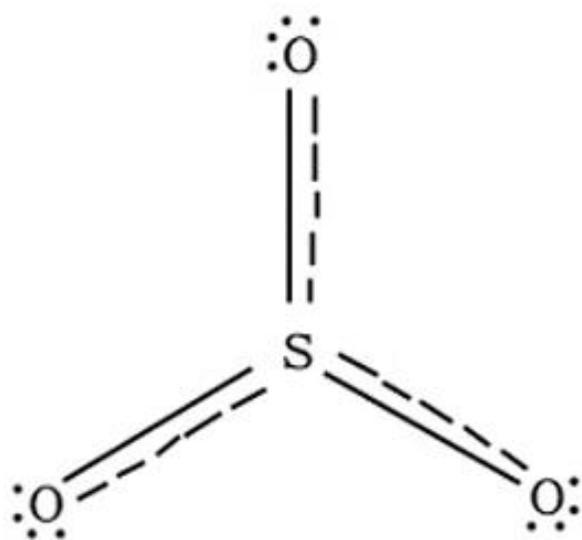
**p**  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ 可以溶解木质素而大量用于造纸业。



## 2) 三氧化硫、硫酸和硫酸盐

### ① $\text{SO}_3$

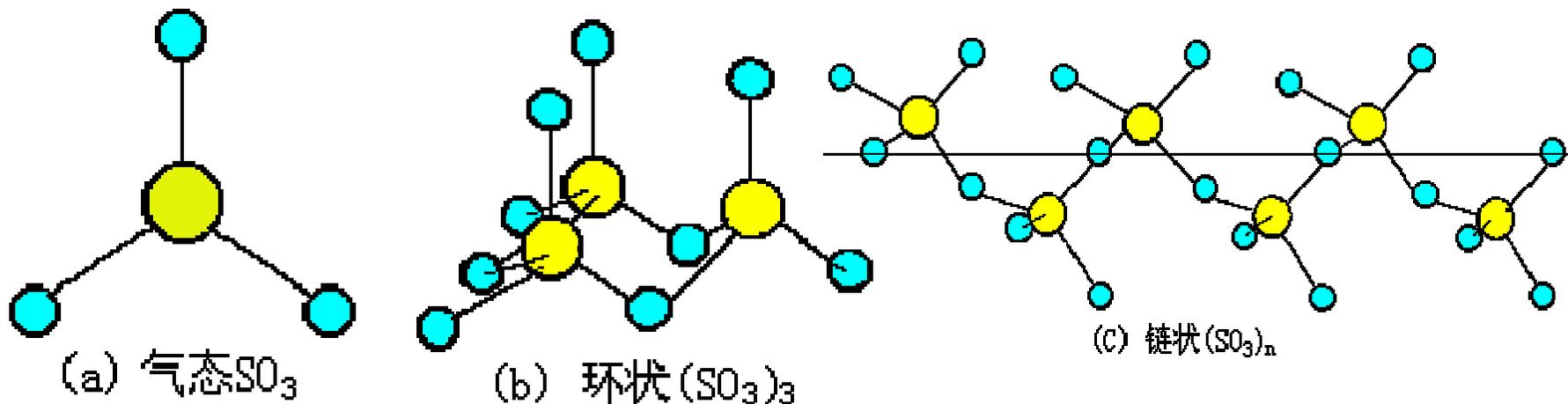
结构: S:  $\text{sp}^2$ 杂化  $\angle\text{OSO}=120^\circ$  S-O键长143pm



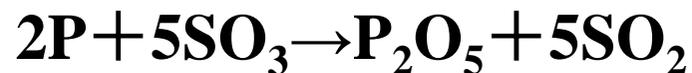
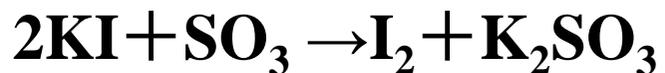
## 性质:

273K时 $\text{SO}_3$ 为白色固体，为三聚体 $(\text{SO}_3)_3$ 或者链状结构 $(\text{SO}_3)_n$ ；熔点289.8K，沸点317.8K，故室温时保持液态存在，为单分子或三聚态；

气态单分子结构如上页所示。



**1) 氧化性:** 高温氧化硫、磷、铁、锌及溴化物、碘化物等

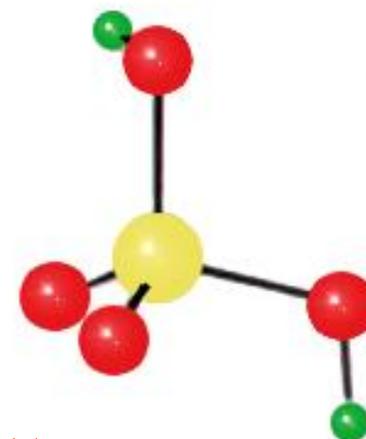
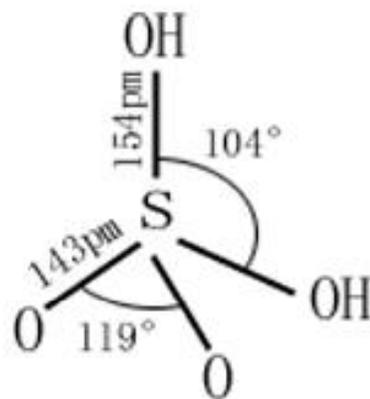


**2) 酸性氧化物**

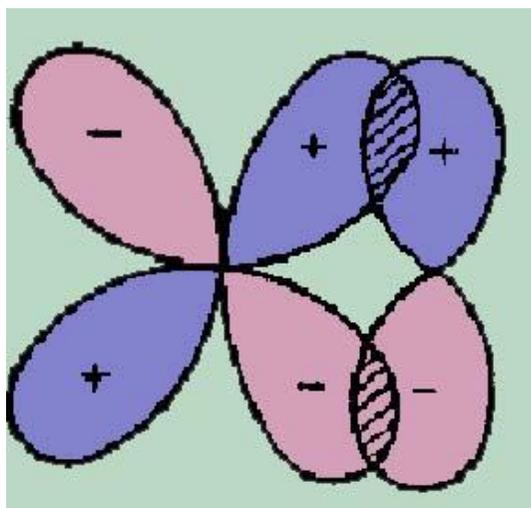


$\text{H}_2\text{SO}_4$ , 无色腐蚀油状液体;

**S:**  $\text{sp}^3$ 杂化后形成分子, 分子中除存在 $\sigma$ 键外还存在(p-d) $\pi$ 反馈配键。



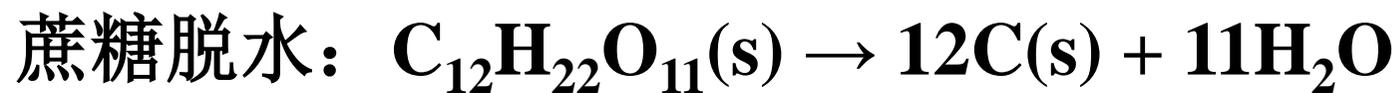
$\text{H}_2\text{SO}_4$ 的结构:



$\text{H}_2\text{SO}_4$ 分子间通过氢键相连, 使其晶体呈现波纹形层状结构。

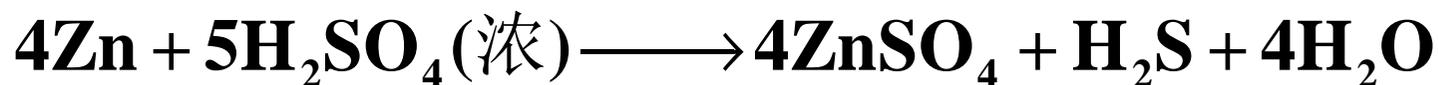
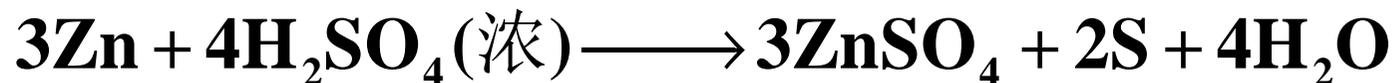
## 浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>性质

- 1) 二元强酸  $K_1$ 完全电离;  $K_2=10^{-2}$ 。
- 2) 脱水性: 作干燥剂。从纤维、糖中提取水。

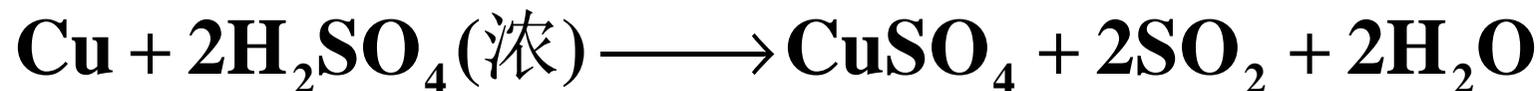


### 3) 强氧化性

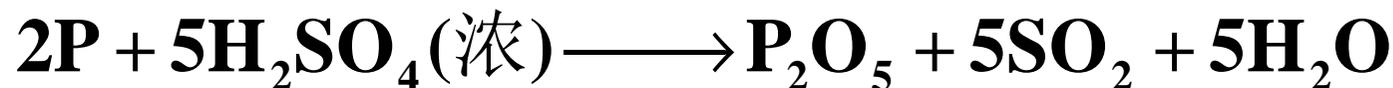
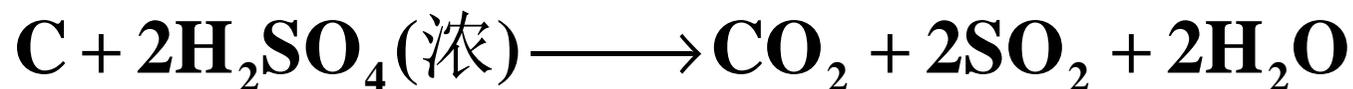
与活泼金属反应:



与不活泼金属反应:



与非金属反应:



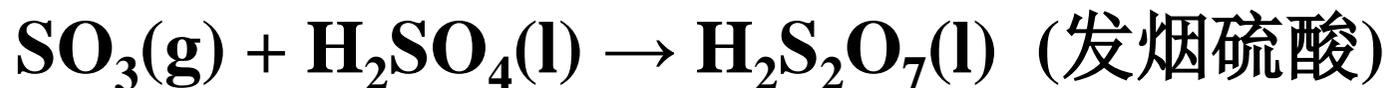
### ③ 硫酸盐

ü 酸式硫酸盐：稳定性差，均易溶于水也易熔化。仅最活泼的碱金属元素(Na、K)能形成稳定的固态酸式硫酸盐。

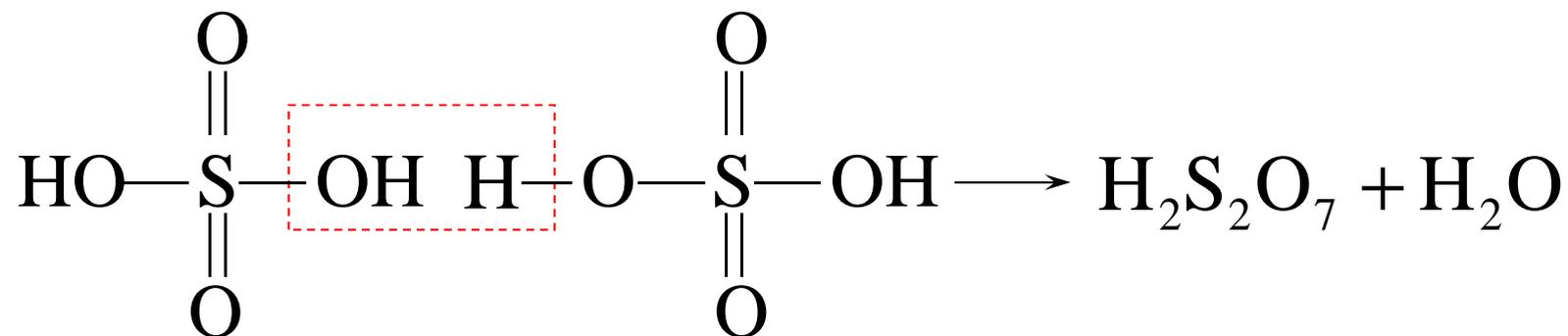
ü 硫酸盐种类繁多，大多数易溶于水，常见的难溶盐有如  $\text{BaSO}_4$  (重晶石)， $\text{PbSO}_4$ ，微溶的 $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{CaSO}_4$ 等。

ü 形成水合晶体是硫酸盐的一个特征，例如  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (胆矾)， $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (绿矾或黑矾)， $\text{Al}_2(\text{SO})_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 等。芒硝和它的无水盐  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (工业上叫元明粉) 广泛用于化学工业原料以及玻璃工业、造纸工业和洗涤剂工业。

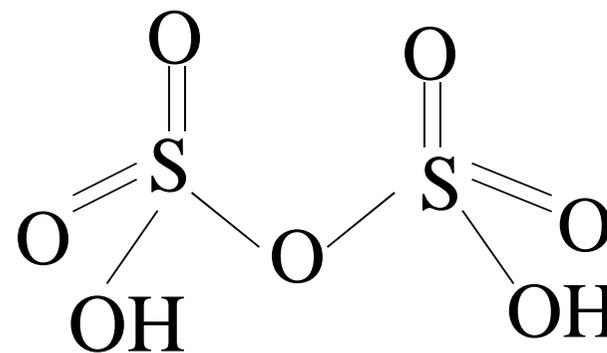
### 3) 焦硫酸及其盐



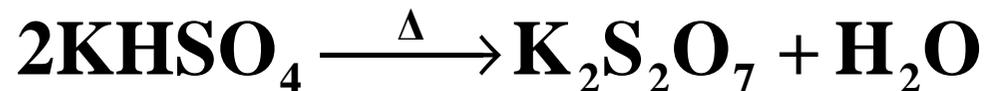
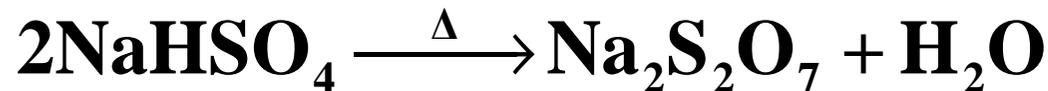
冷却发烟硫酸时，可以析出焦硫酸晶体



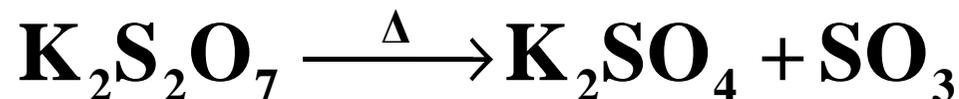
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 为无色晶体，  
吸水性、腐蚀性、氧化性  
比 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 更强。



加热固体碱金属酸式硫酸盐可制得焦硫酸盐：



焦硫酸盐高温下分解生成  $\text{SO}_3$ ，利用这一性质可将矿物中的某些组分转为可溶性硫酸盐：



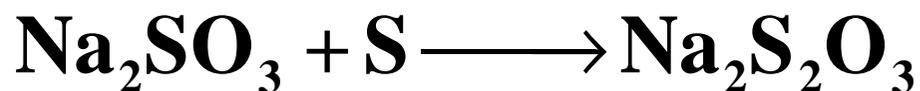
焦硫酸盐在无机合成上的一个重要用途是与一些难熔的碱性金属氧化物(如  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ， $\text{Al}_2\text{O}_3$ ， $\text{TiO}_2$ 等)共熔生成可溶性的硫酸盐。



## 4) 硫代硫酸及其盐

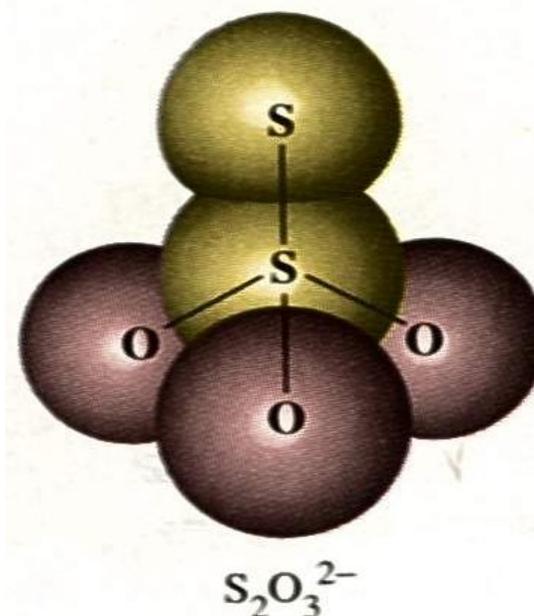
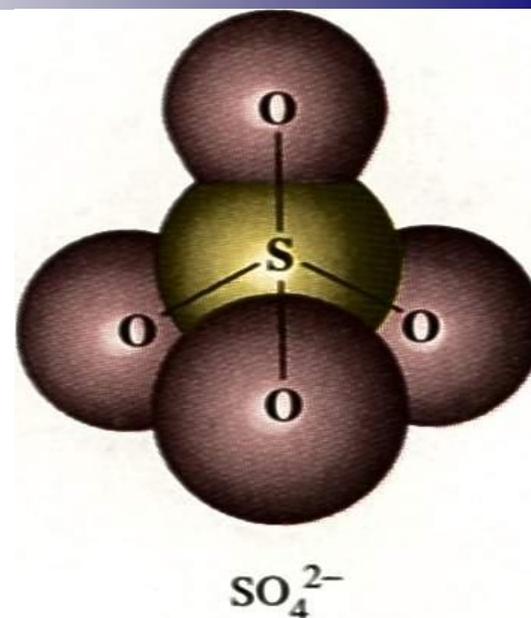
**结构：**硫代硫酸根可看成 $\text{SO}_4^{2-}$ 中的一个氧原子被硫原子所代替并与 $\text{SO}_4^{2-}$ 相似具有四面体构型。

**制备：**沸腾亚硫酸钠加入硫粉。



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

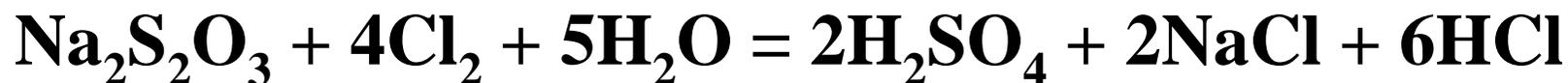
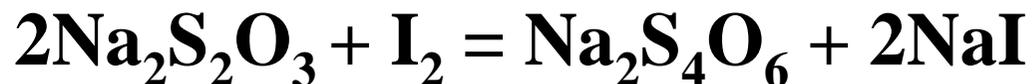
**硫代硫酸盐：**  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，海波，大苏打。



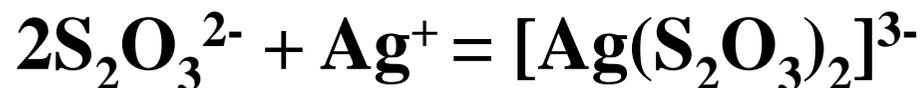
**性质：** 硫代硫酸钠( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )又称**海波**或**大苏打**。  
在中性、碱性溶液中很稳定，**酸性溶液迅速分解：**



硫代硫酸钠是一种中等强度的还原剂，典型反应：



硫代硫酸根有很强的配位能力

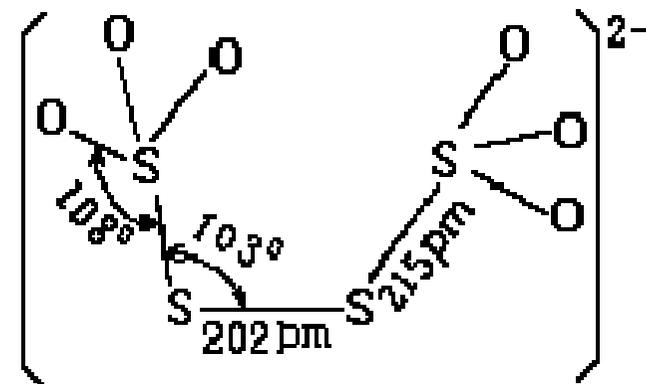
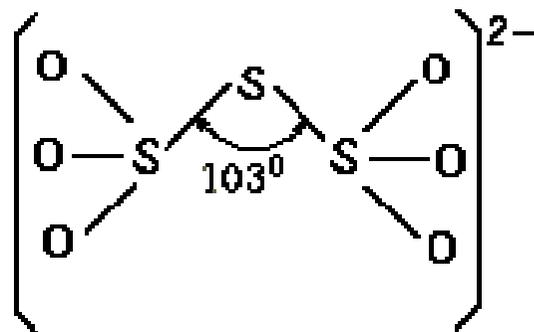
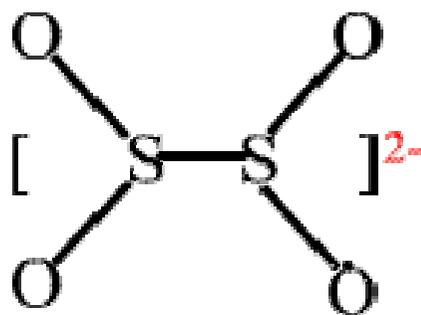
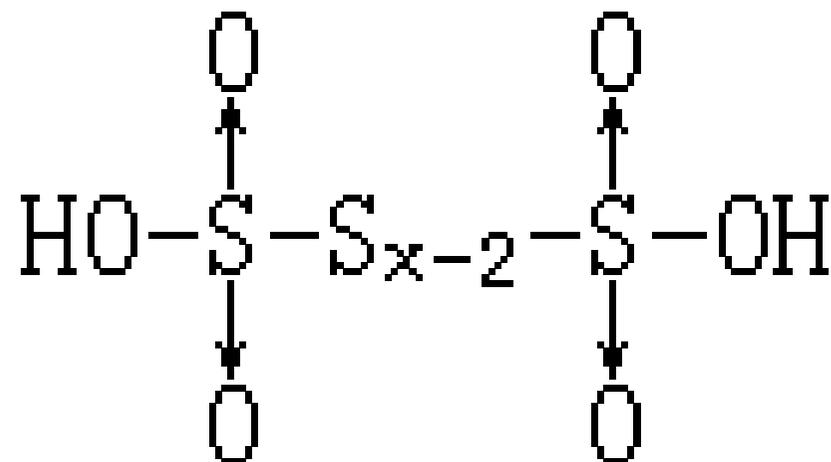


有效的配位体（用于定影液中Ag的回收）

**解毒：** 卤素、氰化物及重金属中毒时可用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 解毒，它可将卤素还原为卤离子，能与重金属配位；与KCN解毒原理是： $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{KCN} \rightarrow \text{N}_2\text{SO}_3 + \text{KSCN}$

## 5) 连多硫酸

连多硫酸的通式为 $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ ,  
 $x=3\sim 6$ 。根据分子中硫原  
子的总数,可把它们命名为  
连二硫酸 $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 、连三硫酸  
 $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ 、连四硫酸 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 等。



## 性质:

连多硫酸根中都有硫链。游离的连多硫酸不稳定，迅速分解。连多硫酸的酸式盐不存在。



连二硫酸不易被氧化而其它连多硫酸则易被氧化:



连二硫酸不与硫结合产生较高的连多硫酸，其它连多硫酸则可以： $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6 + \text{S} = \text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$

连二硫酸是一种强酸，它较连多硫酸稳定，浓溶液或加热时才慢慢分解：



连二硫酸的水溶液即使煮沸也不分解。

## 连二亚硫酸盐: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

又称**保险粉**。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 是一种白色固体，在空气中极易被氧化，加热至402K即分解：



二元中强酸

遇水分解:  $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_3$



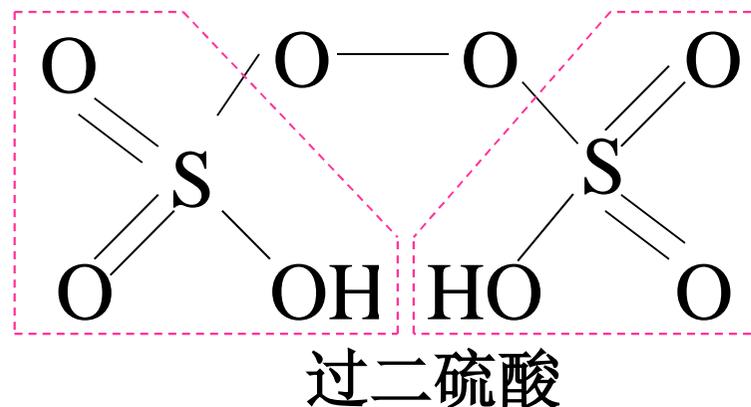
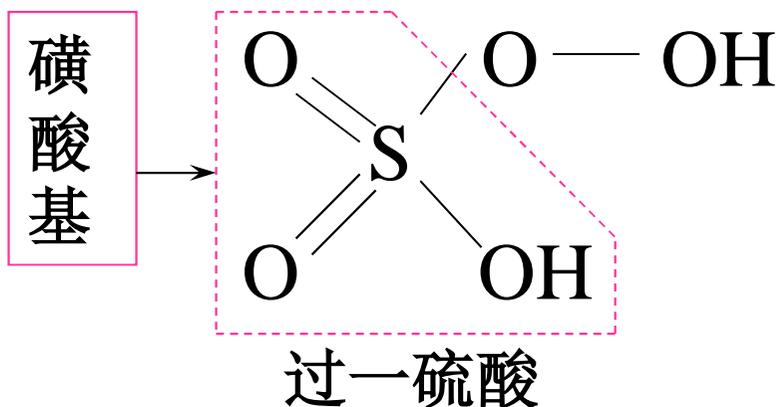
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 是一个很强的还原剂，其水溶液可被空气中的氧氧化，因此利用此反应在气体分析中用来吸收氧气：



## 6) 过硫酸及其盐

过硫酸可以看成是过氧化氢中氢原子被 $\text{HSO}_3^-$ 取代的产物。 $\text{HO}\cdot\text{OH}$ 中一个H被 $\text{HSO}_3^-$ 取代后得 $\text{HO}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ 即过一硫酸；另一个H也被 $\text{HSO}_3^-$ 取代后，得 $\text{HSO}_3\text{OO}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ ，即过二硫酸。

过氧化氢: **H-O-O-H**



性质:

常见:  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

强氧化剂:



-用于钢铁分析中测定锰含量

稳定性差:



## p 硫酸含氧酸结构小结

### 硫的含氧酸的结构特征 p500表15-4

硫酸

硫代硫酸

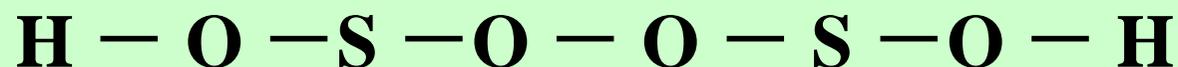
焦硫酸



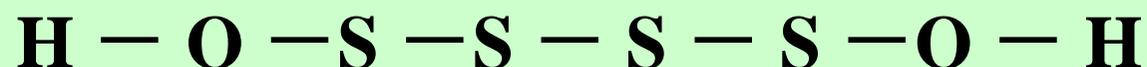
过一硫酸



过二硫酸



连多硫酸



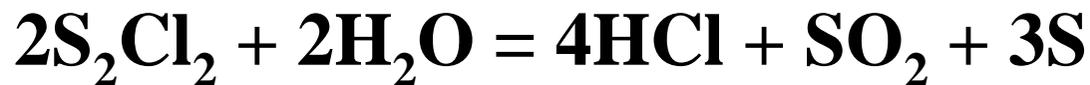
亚硫酸

连二亚硫酸

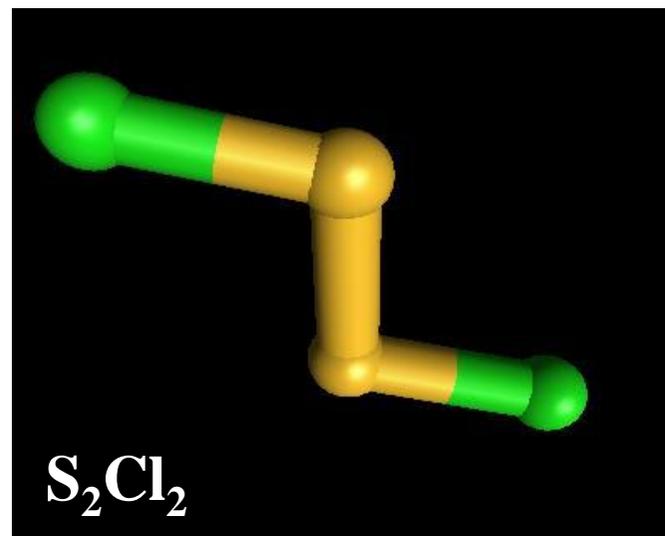
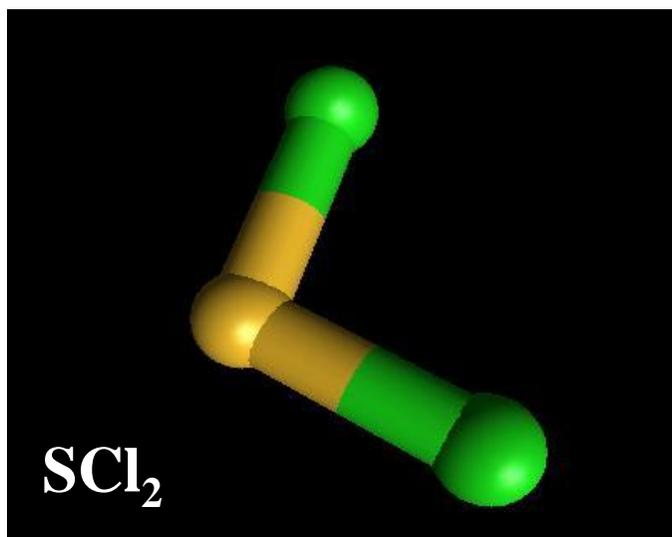
## § 15.3.4 硫的其它化合物

### 1: 二氯化二硫( $S_2Cl_2$ )

将干燥氯气通入熔融硫可制得 $S_2Cl_2$ ，它是一种橙黄色有恶臭的液体，通水很容易水解：



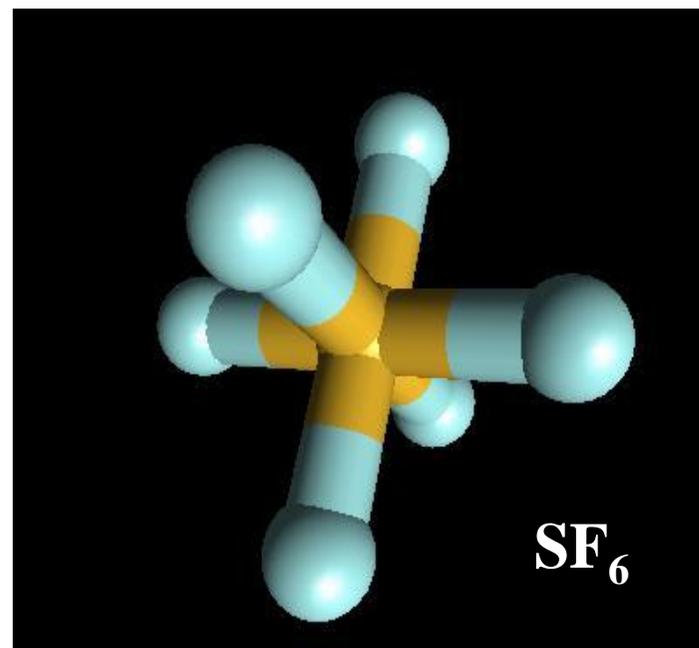
在橡胶硫化时， $S_2Cl_2$ 是硫的溶剂。



## 2: 六氟化硫 ( $\text{SF}_6$ )

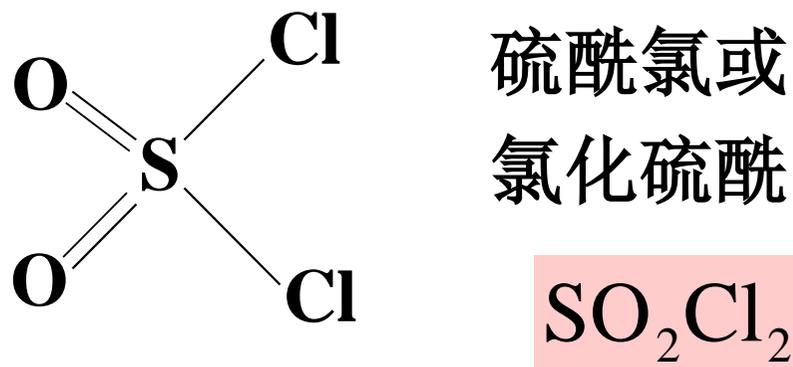
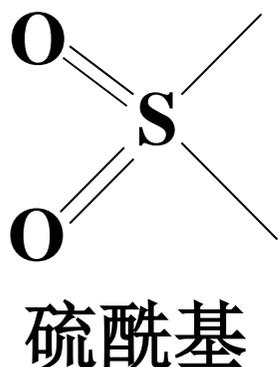
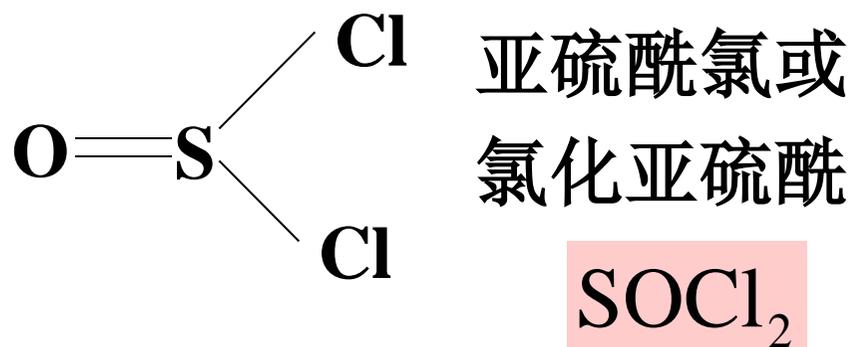
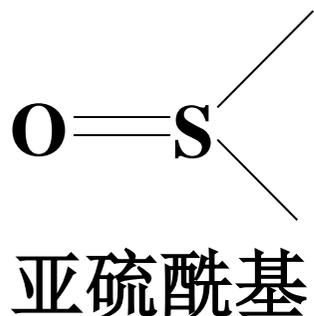
硫与氟激烈反应生成 $\text{SF}_6$ 。它是无色、无臭的气体，极不活泼，不与水、酸反应，甚至与熔融的碱也不反应。 $\text{SF}_6$ 的不活泼性可能是S-F键的强度较大， $\text{SF}_6$ 分子的对称性强和中心硫原子的配位数达到饱和等因素综合的结果，显然也有动力学的因素。

$\text{SF}_6$  的结构： $\text{sp}^3\text{d}^2$  杂化、正八面体。



### 3: 卤磺酸 含氧酸中的羟基被卤素取代后的衍生物。

硫酰卤和亚硫酰卤：硫含氧酸中-OH被卤素取代



卤磺酸：部分-OH被卤素取代





**p** 氟磺酸是一种无色粘稠的发烟性液体（b.p.436K），由液体 HF 和  $\text{SO}_3$  在氟磺酸溶液中制备,是最强的液态酸之一（比  $\text{H}_2\text{SO}_4$  还强）,主要用做无机和有机化学的氟化试剂、烷基化反应和聚合反应的催化剂,也用于抛光铅晶体玻璃.

**p** 氯磺酸为无色油状腐蚀性液体（b.p.428K）,由液体  $\text{SO}_3$  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  $\text{SO}_3\text{H}$  基团引入有机分子）.

**p** 氟磺酸是一种很重要的强酸性溶剂。当 $\text{SbF}_6$ (它是一种较强的路易斯酸)与 $\text{HSO}_3\text{F}$ 反应后,其产物是一种更强的酸称为超强酸或超酸;



**p** 超酸大多由强质子酸和强路易斯酸混合而成。定义是:比100% $\text{H}_2\text{SO}_4$ 更强的酸称为超强酸。 $\text{HSO}_3\text{F}-\text{SbF}_5$ 是一种典型超强酸,当两者的摩尔比为1:1时,它比100% $\text{H}_2\text{SO}_4$ 强一千亿倍,是一种极强质子化作用试剂。高氯酸比100% $\text{H}_2\text{SO}_4$ 强10倍属于超强酸,硝酸就不是超强酸。

**p** 超强酸的重要用途是它能向链烷烃供给质子,使其质子化产生碳正离子,而碳正离子是有机化学的一个新发展。



## § 15-4 硒和碲

Se:稳定的**灰硒**（晶态硒，是由曲折的无限长硒链( $\text{Se}_\infty$ )构成），无定型**黑硒**，可溶于二硫化碳（其分子由8个硒原子组成）。Te:**棕黑色**无定形碲和**银白色**晶形碲。在蒸气时，其分子组成为 $\text{Te}_2$ 。



## p Se和Te的两元氢化物

	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{H}_2\text{Se}$	$\text{H}_2\text{Te}$
毒性	毒	毒性更大	
稳定性	—————→		减弱
还原性	—————→		加强
酸性	—————→		增强

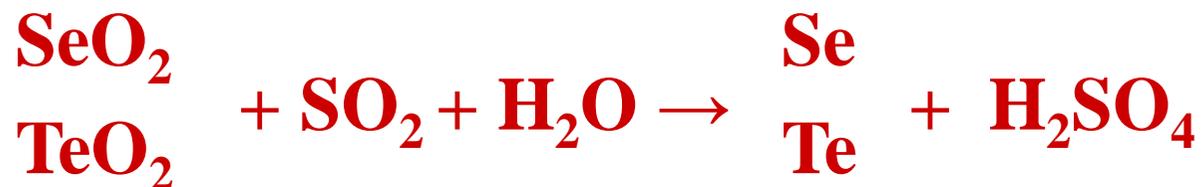
$\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$  和  $\text{H}_2\text{Te}$  的熔沸点依次升高, 呈规律性变化。这说明其分子间作用力依次增强。但是分子内部, 原子之间的作用力却依次减弱。故  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$  和  $\text{H}_2\text{Te}$  的水溶液的酸性依次增强。不过  $\text{H}_2\text{Se}$  和  $\text{H}_2\text{Te}$  与  $\text{H}_2\text{S}$  一样仍属于弱酸。 $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$  的还原性依次增强, 呈规律性变化。

## p Se和Te的含氧化合物

### 1. 氧化物

$\text{SO}_2$	$\text{SeO}_2$	$\text{TeO}_2$
无色气体	易挥发的白色固体	不挥发的白色固体
$\text{H}_2\text{SO}_3$	溶于水弱酸 $\text{H}_2\text{SeO}_3$	难溶于水
无纯酸	可得到结晶酸	溶于 $\text{NaOH}$ 中去成 $\text{Na}_2\text{TeO}_3$
	加 $\text{HNO}_3$ 得白色片状 $\text{H}_2\text{SeO}_3$	
还原性为主		氧化性为主

$\text{SeO}_2$ ,  $\text{TeO}_2$ 为中等强度氧化剂



## 2. 含氧酸

	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{SeO}_4$	$\text{H}_6\text{TeO}_6$
状态	液	液	白色固体，八面体结构 与 $\text{H}_5\text{IO}_6$ 相似
酸性	不挥发 属于强酸	不挥发、强酸 $K_2 = 1.1 \times 10^{-2}$	固体酸、弱酸 $K_1 = 2.09 \times 10^{-8}$ $K_2 = 6.46 \times 10^{-12}$

氧化性:  $\text{H}_2\text{SeO}_4 > \text{H}_6\text{TeO}_6 > \text{H}_2\text{SO}_4$  与VIII A中变化相似

$\text{H}_2\text{SeO}_4$ 可溶解Au:



## p Se和Te的生物作用

硒是1957年确定的生命必需微量元素。硒的许多重要生物功能来自含硒酶的抗氧化作用。正常人眼内含硒量很高,虹膜及晶状体含硒丰富,人视网膜含硒量为7ug,能起到保护作用。如果长期缺硒,因含硒的谷胱甘肽过氧化物酶减少,晶状体受到损害,就可能引发白内障。白内障患者晶体内含硒量只有正常人的1 / 6。过量硒也导致白内障。生物体能将Se积聚在体内,人血中含Se量为0.2ppm,海水中含Se为2ppm,比人体中含量高10倍。硒的浓度为0.04~0.1ppm时,对动物和人都有效益的,人体血液中含Se量较高或吃Se较丰富的食物地区,总的癌症死亡率要低。在我口黑龙江省克山县发现的克山病的与该地区土地缺Se、S、Mg等元素有关,可服亚硒酸钠治疗,有效且安全(为此荣获国际生物无机化学协会“施瓦茨奖”),但Se浓度超过4ppm时则是有毒的。