

VIA族元素

夜未央

2025 年 7 月 5 日

1 氧及其化合物

1.1 单质氧

我们所熟知的氧的单质是氧气和臭氧.

1.1.1 O₂

Substance O₂

氧气是无色气体,常压下在90.2 K时液化为淡蓝色的液体,在54.4 K时凝固为淡蓝色固体.

氧气微溶于水,在室温常压下的溶解度大约为10 mg/L.

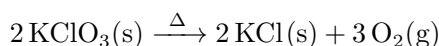
O₂的结构 O₂是少数几种具有偶数个电子而(在基态下)保持顺磁性的分子.基态O₂的分子轨道表示式为

$$KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p})^4(\pi_{2p}^*)^2$$

需要注意的是,O₂尽管是特殊的,但它并没有发生s-p混杂.

O₂的制备 制备氧气主要通过含氧化合物的分解¹.实验室一般采取如下方法:

1 热分解KClO₃.分解的反应方程式为



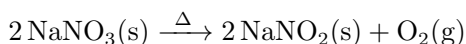
这一反应需要400 ~ 500°C的温度.如果加入MnO₂作为催化剂,则温度可以降低到150°C,但产物中会不可避免地出现少量ClO₂.

2 热分解KMnO₄.分解的反应方程式为

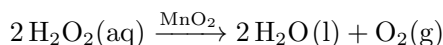


如果所用的KMnO₄足够纯,那么这种办法可以生成非常纯净的O₂.

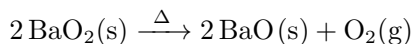
3 硝酸盐的热分解.以NaNO₃为例,分解的反应方程式为



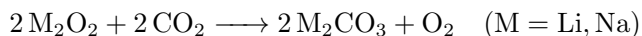
4 过氧化物的分解.典型的有H₂O₂在MnO₂催化下的分解



或者金属的过氧化物的热分解,如



5 碱金属过氧化物与CO₂反应.Na₂O₂与CO₂的反应以前被用于潜水员,消防员等的供氧设备中,而宇航密封舱则考虑到重量因素采用Li₂O₂.反应的方程式如下:



这一反应的好处是既产生O₂,又消耗CO₂.

¹虽然更经济的方法是直接购买氧气罐.在工业上,通过液化的方法分离空气中的各组分已经是一项成熟的技术.

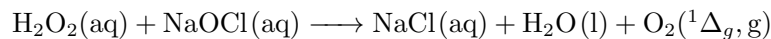
单线态O₂ 基态的O₂又称作**三线态氧**,记作 $^3\Sigma_g^-$.

O₂的第一激发态又称作**单线态氧**,其中两个电子成对地占据一个 π_{2p}^* 轨道,记作 $^1\Delta_g$.O₂的第二激发态中,两个电子自旋反平行地分占 π_{2p}^* 轨道,记作 $^1\Sigma_g^+$.

单线态O₂与基态O₂的能量差为 $94.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.由于单线态氧向基态的跃迁是自旋禁阻的,因此气相中的单线态氧的寿命较长,大约在54 ~ 86 ms左右.

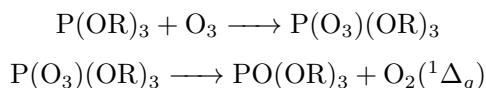
单线态氧需要特殊的方法制备.

1 最简单的方法是H₂O₂与NaOCl的反应:



如果将Cl₂通入较浓的NaOH与H₂O₂的混合液中,可以看到闪烁的红光.这是由于单线态氧向基态跃迁所致.

2 在有机溶剂中,也可以采用亚磷酸酯和O₃在低温下形成加合物后分解的方式制备单线态O₂:



单线态氧在有机化学中有着重要的应用.作为烯烃的等电子体,它可以发生ene反应,环加成反应等周环反应.

固态O₂的结构 固态O₂具有多种不同的晶型.

1 α -O₂

浅蓝色晶体,属于单斜晶系,正常大气压下生成于23.8 K以下.

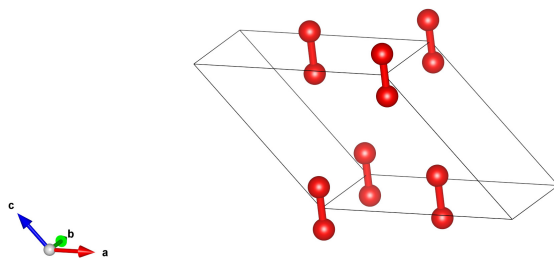


图 1: α -O₂的晶体结构示意图

2 β -O₂

淡蓝色至粉红色晶体,属于三方晶系,正常大气压下生成于43.8 K以下.

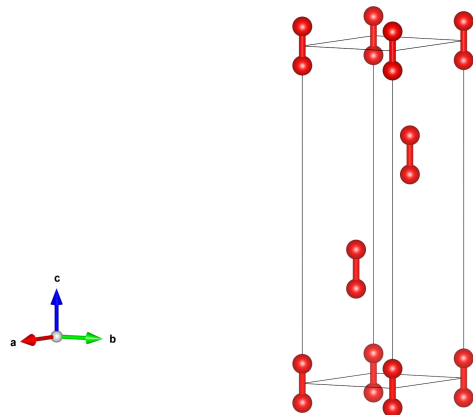
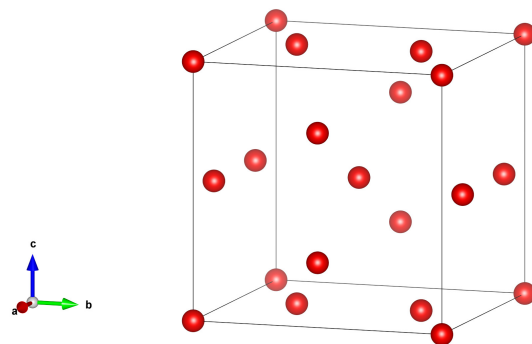


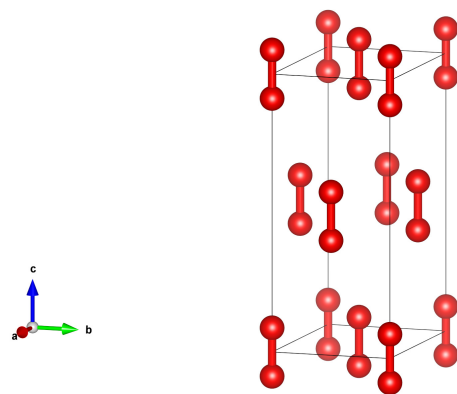
图 2: β -O₂的晶体结构示意图

3 γ -O₂

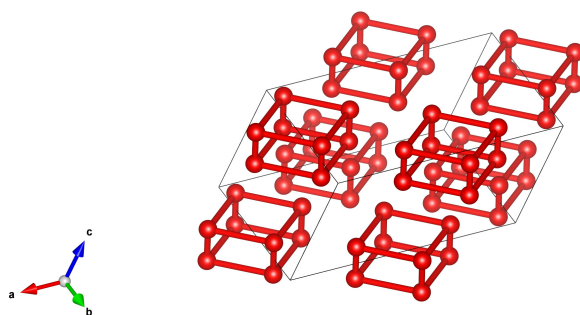
淡蓝色晶体,属于立方晶系,正常大气压下生成于54.4 K以下.

图 3: γ -O₂的晶体结构示意图4 δ -O₂

橙色晶体,属于正交晶系,室温时生成于9 GPa以上.

图 4: δ -O₂的晶体结构示意图5 ϵ -O₂

深红色至黑色晶体,属于单斜晶系,室温时生成于9 GPa以上. ϵ -O₂又被称作**红氧**,其中含有O₂的四聚体O₈.

图 5: ϵ -O₂的晶体结构示意图

可以看到,O₈是由四个O₂作用形成的菱面体簇合分子,这与S₈有明显区别.

1.1.2 O₃

Substance O₃

O₃俗称臭氧,室温下为淡蓝色气体,有淡淡的鱼腥味.常压下在161.2 K时液化为深蓝色液体,在80.6 K时凝固为紫黑色固体².

O₃的结构 O₃为折线形分子,中心O原子为sp²杂化,键角为116.8°.O₃的HOMO轨道系数最大处在两端的O原子上,这与其共振式中两端O原子带形式负电荷也相符合.

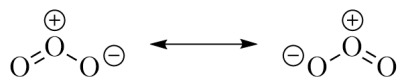
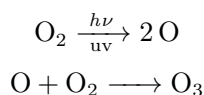


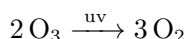
图 6: O₃的共振式

自然界中的O₃ 自然界中的O₃主要来源于以下途径:



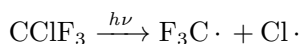
即O₂在光照作用下分解生成O原子,O原子再与O₂化合形成O₃.

除了O₃在光谱的红端500 ~ 700 nm处的强烈吸收使其显现蓝色以外,我们关心得更多的,O₃的另一个重要吸收区域位于紫外220 ~ 290 nm处,O₃吸收这一波长的光后重新分解形成O₂:

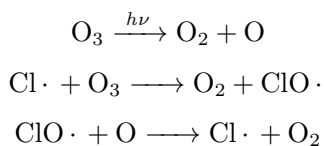


大气中的臭氧层正是因此而将太阳辐射中的紫外线吸收,保护了地球表面居民们免遭强烈辐射.

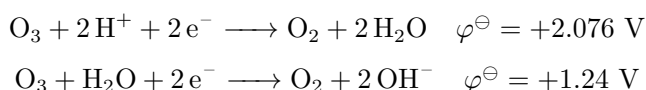
然而,以氟利昂CClF₃为代表的物质对臭氧层有巨大破坏.它们性质稳定,进入大气后则被紫外光照射而生成Cl·:



而Cl·可以催化O₃的分解:

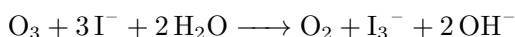


O₃的反应 O₃具有强氧化性,其标准电极电势数据如下:



需要注意的是,O₃作为氧化剂,还原产物一般为O₂.

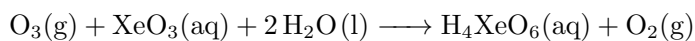
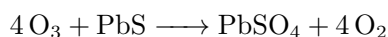
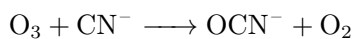
测定O₃/O₂混合气体中O₃的含量可以通过碘量法.在硼酸缓冲液中,O₃与I⁻发生如下反应



然后用Na₂S₂O₃进行反滴定即可.注意氧化产物为I₃⁻,而没有进一步被氧化.这可能是动力学因素导致的.

O₃作为氧化剂的其它典型反应列举如下:

²值得注意的是,O₃和I₂是唯二的紫黑色固体单质.



等等.

关于 O_3 的另一类重要反应,即形成臭氧化物 MO_3 的反应,我们留到后面再叙.

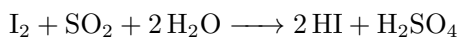
1.2 -2氧化态:水

Substance H_2O

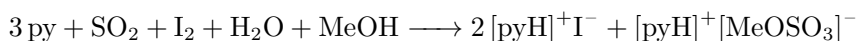
水的化学式为 H_2O ,在常温下是无色无味的液体.在标准大气压下,水的沸点是373.15 K,凝固点是273.15 K.

1.2.1 滴定微量 H_2O 的方法

我们先来介绍测定微量水的方法—Karl Fischer法.这一方法的原理是 I_2 氧化 SO_2 时需要定量的水参与反应:



然而,实际条件下需要加入碱使得反应进行得完全.一般选用吡啶和甲醇作为辅助试剂,此时 I_2 与 H_2O 的计量比为1 : 1,反应方程式为



滴定时,将试样加入甲醇溶液中,然后用含有 I_2 , SO_2 和吡啶的甲醇溶液(即Fischer试剂)进行滴定.过量的Fischer试剂显示棕色,可以作为判断终点的依据.

需要注意的是,这一方法的计量比很容易被混淆³.

1.2.2 水的电离与水合质子

我们已经知道水可以进行自耦电离:



除了 H_3O^+ 以外,还有多种多样的水合质子 $\text{H}_{2n+1}\text{O}_n^+$.它们的结构如下.

1 H_3O^+ .作为 NH_3 的等电子体, H_3O^+ 也是三角锥型的离子.它存在于 $[\text{H}_3\text{O}][\text{SbF}_6]$, $[\text{H}_3\text{O}][\text{HSO}_4]$ 等多种晶体中.

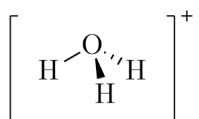


图 7: H_3O^+ 的结构

2 H_5O_2^+ .它存在于多种晶体中,既有交错式,也有重叠式.

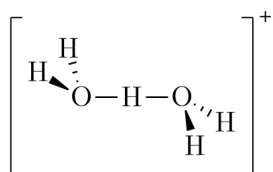
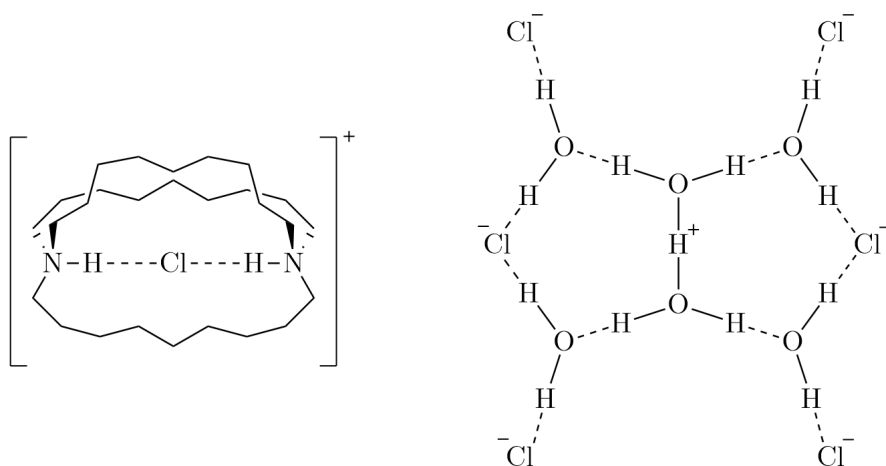


图 8: H_5O_2^+ 的结构

³Fischer当年发明这一方法时就弄错了计量比,直到后来才被纠正.

3 H_7O_3^+ 和 H_9O_4^+ .图 9: H_7O_3^+ 和 H_9O_4^+ 的结构

4 $\text{H}_{13}\text{O}_6^+$.它最初被发现于笼状阳离子 $[(\text{C}_9\text{H}_{18})_3(\text{NH})_2\text{Cl}]^+$ 在盐酸溶液析出的结晶中.该固体中的 $\text{H}_{13}\text{O}_6^+$ 被周围的 Cl^- 离子所稳定.下面是该笼状阳离子结构和水合氢离子的结构.

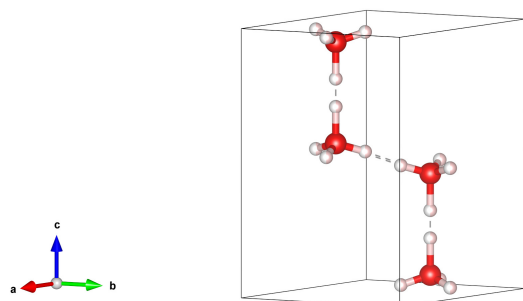
图 10: $[(\text{C}_9\text{H}_{18})_3(\text{NH})_2\text{Cl}]^+$ 和 $\text{H}_{13}\text{O}_6^+$ 的结构

1.2.3 各种晶型的冰

我们现在来介绍各种晶型的冰.

1 冰- I_h

冰- I_h 是冰的最常见的晶型,其晶体结构示意图如下.

图 11: 冰- I_h 的晶体结构

冰- I_h 中,O做六方密堆积,每两个O之间有一个H原子.所有H都是统计分布的,它与某一边的O形成化学键,与另一边的O形成氢键.

一个值得考虑的问题是冰- I_h 的残余熵.我们可以推导如下.

Derivation.

考虑到六方冰中O原子做六方密堆积排列,因此O的位置就固定不动.

由于固态的冰中存在氢键网络,每个O原子都通过氢键和周围四个O原子连接,因此我们需要做一个假设,即每个O原子周围都有两个H与其距离较远,另外两个与其距离较近.这对应着O形成两根O—H化学键和两根O··H氢键.

这样,我们只需要考虑H的位置即可.对于1 mol冰中的2 mol H原子,都有两种状态,即处于两个O原子之间离其中某个O原子更近的位置.这样的微观状态数一共有 2^{2N_A} 种.

考虑到O原子对H原子的位置,每个O原子周围恰好有两个H靠近,两个H远离.这样的概率为

$$P_O = \frac{C_4^2}{2^4} = \frac{3}{8}$$

于是总的微观状态数为

$$\Omega = 2^{2N_A} \cdot (P_O)^{N_A} = \left(\frac{3}{2}\right)^{N_A}$$

于是

$$S = k_B \ln \Omega = R \ln \frac{3}{2} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \approx 3.37 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

冰- I_h 的氢键网络使得其密度小于水.当冰- I_h 融化时,约有 $\frac{1}{4}$ 的氢键被破坏,并且这一比例将随着温度升高而持续增大,从而使得 H_2O 分子相互靠近,密度增大.另一方面,温度升高将使得分子热运动加剧,从而使密度减小.这两个效应的净结果是 H_2O 的密度在 3.98°C 时达到最大.

2 冰- I_c

冰- I_c 的结构与冰- I_h 十分相近,区别只在于冰- I_c 中的O原子做立方最密堆积,而H分布的方式则相同.

1.3 -1氧化态

在O的-1氧化态中最重要的化合物就是过氧化氢.其余的过氧化物,处于内容的连续性的考虑,放在1.2.4中进行介绍.

Substance H_2O_2

过氧化氢,化学式为 H_2O_2 .纯净的 H_2O_2 为几乎无色(带有非常浅的蓝色)的液体. H_2O_2 可以与 H_2O 任意比例地互溶,这是由于两者形成氢键的缘故.实验室中常用的是3%~30%的过氧化氢水溶液,称为双氧水.

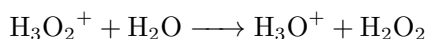
1.3.1 H_2O_2 的酸碱性

H_2O_2 是比 H_2O 稍强的酸:



这可能是由于O的吸电子效应所致.另一方面, HOO^- 是比 HO^- 更好的亲核试剂,因为两个O原子的孤对电子排斥使得HOMO能量升高.

也正因为O的吸电子效应, H_2O_2 的碱性比 H_2O 弱得多.下面这一反应

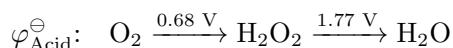


的平衡常数估计在 10^6 以上.

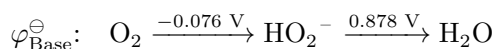
液氨能与 H_2O_2 反应生成白色的 NH_4OOH 固体,其中含有 NH_4^+ 和 OOH^- 离子,但熔融时似乎只存在由氢键联系的 NH_3 和 H_2O_2 分子.这导致其熔点只有 25°C ,明显低于一般的离子化合物.

1.3.2 H₂O₂的氧化还原性

在酸性条件下,H₂O₂是很好的氧化剂,但在强氧化剂存在时也可以作为还原剂.

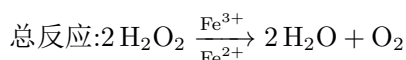
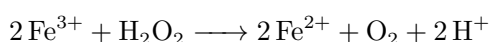
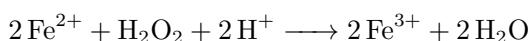


而在碱性条件下,H₂O₂是中等的氧化剂.



无论是作为氧化剂还是还原剂,H₂O₂在水溶液体系中都不会引入杂质.因此,H₂O₂是实验室中常用的氧化剂.

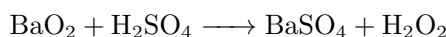
从标准电极电势看,H₂O₂容易发生歧化.这在由催化剂的存在下进行地十分迅速.事实上,这一分解反应的催化剂大多是那些处于氧化态时可以氧化H₂O₂,处于还原态时可以被H₂O₂氧化的物质.我们以Fe³⁺/Fe²⁺电对为例,催化反应的方程式为



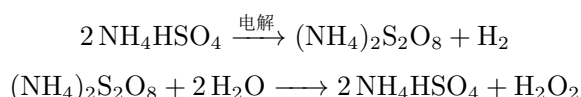
因此,在酸性溶液中还原电势处于0.68 V和1.77 V之间的物质理论上均可催化这一反应.各种过渡金属离子,例如Fe²⁺, Mn²⁺, Cr³⁺的存在都会加速这一反应.此外,光照或加热也可以促使H₂O₂分解.因此需要将其存放在棕色瓶中在避光阴凉处保存,并加入稳定剂(常用的有Na₂SnO₃, Na₄P₂O₇和8-羟基喹啉等).

1.3.3 H₂O₂的制备

J.L.Thenard于1818年首次通过酸化BaO₂的方式后减压蒸除H₂O的方式制得了H₂O₂.



后来,人们采用电解-水解法制备H₂O₂.



但以上两种方法都已被乙基蒽醌法所取代.这一方法采用乙基蒽醌和Pd作为催化剂,由H₂和O₂直接合成H₂O₂,具体反应过程如下.

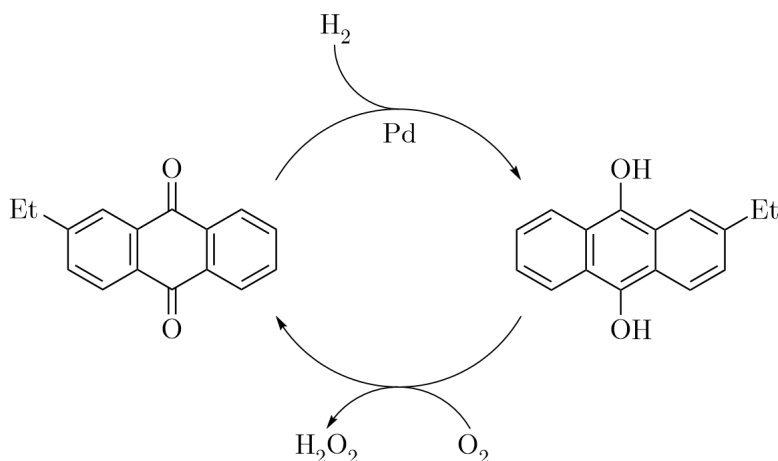


图 12: 乙基蒽醌法制备H₂O₂

工业上采取此方法大量地合成H₂O₂.

1.4 正氧化态:氧的氟化物

由于氧的高电负性,几乎只有在与氟形成共价键时才显正价.典型的物质有 OF_2 , HOF 和 O_2F_2 等.

Substance OF_2

OF_2 是一种无色,剧毒的气体,可以冷凝为淡黄色的液体.纯净的 OF_2 对热稳定,直到 200°C 才开始分解.

Substance HOF

HOF 是一种白色固体,于 -117°C 熔化为淡黄色液体. HOF 在室温下迅速地分解为 HF 和 O_2 .

Substance O_2F_2

OF_2 是一种黄色固体,于 -154°C 熔化为淡黄色液体. O_2F_2 极不稳定,甚至在 -160°C 就以每日约4%的速度分解.

1.4.1 氧的氟化物的结构

不出所料地, OF_2 和 HOF 均为折线形分子.它们的键角数据如下(作为对比,这里一并放上 H_2O 的键角数据):

$$\text{OF}_2 \quad \angle(\text{F}-\text{O}-\text{F}) = 103^\circ$$

$$\text{HOF} \quad \angle(\text{H}-\text{O}-\text{F}) = 97^\circ$$

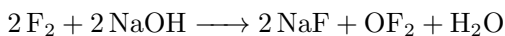
$$\text{H}_2\text{O} \quad \angle(\text{H}-\text{O}-\text{H}) = 104.5^\circ$$

HOF 的键角明显比另外两者更小⁴.这一点可以用配体紧密堆积模型⁵(LCP模型)进行解释.LCP模型认为具有两个或多个不同配体的分子中,配位原子间距等于或接近相应配体半径之和.对于 HOF 而言, $\text{H}-\text{O}$ 键明显短于 $\text{F}-\text{O}$ 键,这意味着键角需要更小以满足 H 与 F 之间距离为配体半径之和的条件⁶.

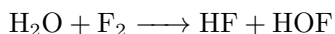
O_2F_2 和 H_2O_2 的结构相似.值得注意的是, O_2F_2 中的 $\text{O}-\text{O}$ 键长为121.7 pm,明显小于 H_2O_2 中的147.5 pm;而 O_2F_2 中的 $\text{O}-\text{F}$ 键长为157.5 pm,明显大于 OF_2 中的140.5 pm.这可能是由于氧原子的孤对电子对 $\sigma^*(\text{O}-\text{F})$ 轨道的超共轭效应削弱 $\text{O}-\text{F}$ 键而增强 $\text{O}-\text{O}$ 键所致.

1.4.2 氧的氟化物的合成

OF_2 是上述三种化合物中最稳定的,其制备方式也比较简单,将 F_2 通入 NaOH 溶液即可:



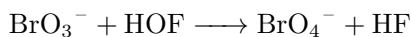
没有证据表明 OF_2 能与水反应生成 HOF ,因此 OF_2 严格意义上不能称作次氟酸酐. HOF 需要于低温下 F_2 与 H_2O 反应得到(最初是在 N_2 气氛中将 F_2 缓慢通过碎冰的表面而少量得到的):



而 O_2F_2 则需要通过对 O_2 和 F_2 的混合气体低压放电得到.

1.4.3 HOF 的反应

HOF 具有强烈的氧化性.典型的反应如下.



鉴于 F_2 能氧化 BrO_3^- 为 BrO_4^- ,这很可能就是反应体系中发生的主要反应之一.

⁴一种扯淡的解释是 H 和 F 之间的经典吸引作用.

⁵R.J. Gillespie, Coord. Chem. Rev. 197 (2000) 51, [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00199-X](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00199-X),

⁶关于LCP模型的更多应用,应该会在后面再提到.

1.5 复杂价态的含氧阴离子

1.5.1 过氧化物

我们主要讨论碱金属的过氧化物.它们都可以视作 H_2O_2 的盐,其中含有过氧根阴离子 O_2^{2-} .除了 Li_2O_2 以外,其它碱金属的过氧化物都有着较好的热稳定性.

Substance Li_2O_2

过氧化锂,化学式为 Li_2O_2 ,外观为白色晶型固体. Li_2O_2 的热稳定性尚可,在 195°C 以上开始分解为 Li_2O .

工业上制备 Li_2O_2 是让 LiOH 与 H_2O_2 反应后减压脱水而得.

Substance Na_2O_2

过氧化钠,化学式为 Na_2O_2 ,外观为浅黄色粉末状固体. Na_2O_2 是 Na 在过量 O_2 下燃烧的最终产物,直到约 675°C 以上才开始分解.

正如上面所说,直接对 Na_2O 氧化就可以制备 Na_2O_2 .用这种方法制备 K_2O_2 , Rb_2O_2 和 Cs_2O_2 则较为困难,因为它们很容易被继续氧化为超氧化物.

过氧化物在工业上作为漂白剂和强氧化剂使用.

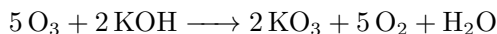
1.5.2 超氧化物

超氧化物 MO_2 含有顺磁性的超氧根阴离子 O_2^- .只有较大的阳离子(K^+ , Rb^+ , Cs^+)形成的超氧化物才是较稳定的,对应的碱金属在足量空气中燃烧的产物即为超氧化物.而 Na 和 Li 的超氧化物则需要在低温条件下合成.这再一次说明了极化作用对离子化合物稳定性的影响.

1.5.3 臭氧化物

臭氧化物 MO_3 中含有顺磁性的 O_3^- .它们都是红棕色固体,其稳定性以 $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na}$ 的顺序降低,而尚且没有制备出 LiO_3 .

制备 MO_3 的最佳方法是将 O_3 与干燥的 MOH 粉末作用,再用液氨萃取其中的 MO_3 .以 KO_3 为例,反应的方程式如下:



这一反应的计量系数比较古怪,是同位素标记所得出的结果.

2 硫及其化合物

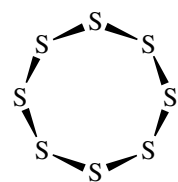
2.1 单质硫

2.1.1 S_8 : α -正交硫, β -单斜硫和 γ -单斜硫

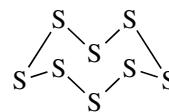
Substance 正交 α - S_8

硫最常见的,也是热力学上最稳定的单质为正交 α - S_8 (简称正交硫).这是一种黄色固体,具有优良的绝缘性和绝热性.

正交硫中含有 D_{4d} 点群的 S_8 分子,其结构颇像皇冠.



(a) S_8 分子的俯视图



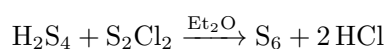
(b) S_8 分子的侧视图

图 13: S_8 分子的立体结构

加热 α - S_8 至 95.3°C 可使其转变为 β -单斜 S_8 .将硫熔融后缓慢冷却可以得到 γ -单斜 S_8 .这两种晶型中都由 S_8 分子组成,区别只在于排列方式不同.

2.1.2 S_6 : ϵ -硫

ϵ -硫由 S_6 分子构成,其颜色为橙红色,分子构象与环己烷的椅式六元环一致.这种同素异形体可以由下面的反应制得:



2.1.3 S的小分子: S_2 与 S_3

低压高温的硫蒸汽中存在 S_2 与 S_3 分子. S_3 分子呈现樱桃红色,结构与 O_3 类似. S_2 分子呈现紫色,结构与 O_2 类似.

2.2 -2氧化态

2.2.1 H_2S

我们照例从氢化物开始.

Substance H_2S

硫化氢,化学式为 H_2S ,是无色的具有恶臭的剧毒气体. H_2S 在空气中燃烧时发出浅蓝色的火焰. H_2S 易溶于水,室温下在纯水中的溶解度大约为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

H_2S 是较弱的酸,并且是一种中等强度的还原剂.将 H_2S 溶液置于空气中,溶液将缓慢地变浑浊,其中生成了S单质沉淀.

2.2.2 金属元素的硫化物

自然界有许多重要矿物以及金属元素的矿石是硫化物,这些矿石最重要的用途是自其中冶炼出金属.这些矿物中比较重要的列举如下:

名称	理想化学式	名称	理想化学式	名称	理想化学式
辉钼矿	MoS ₂	方铅矿	PbS	雄黄	As ₄ S ₄
雌黄	As ₂ S ₃	黄铁矿	FeS ₂	白铁矿	FeS ₂
辉锑矿	Sb ₂ S ₃	黄铜矿	CuFeS ₂	砷黄铁矿	FeAsS
辉铜矿	Cu ₂ S	闪锌矿	ZnS	朱砂	HgS

所有硫化物矿中以黄铁矿丰度最大,这也是硫单质的主要来源.这些硫化物的性质将在对应元素的章节提及.

2.3 多硫阴离子

多硫阴离子 S_n^{2-} ($n = 2, 3, 4, 5$)可以由 S^{2-} 与S单质反应得到.这些离子为黄色,并且颜色随着 n 的增加而加深.有关多硫离子,值得提到的一点是石硫合剂.它是 $Ca(OH)_2$ 与S单质反应得到的,通常以红黄色水溶液的形式用作病虫害防治.

另一个有趣的配合物,也是无机化合物中鲜有的具有手性的例子,是 Pt^{IV} 与 S_5^{2-} 的配离子.它的结构如下所示.

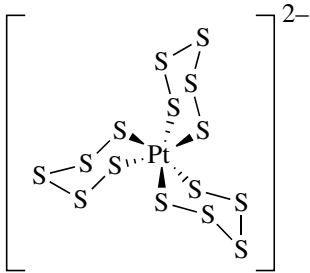


图 14: PtS_{15}^{2-} 的结构

2.4 +4氧化态

2.4.1 SO₂

SO₂是硫的常见氧化物.

Substance **SO₂**

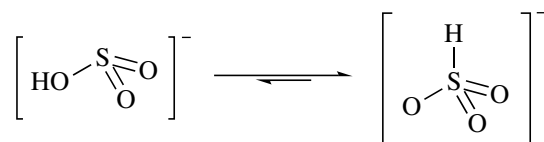
二氧化硫,化学式为SO₂,是无色,有窒息性臭味的有毒气体.SO₂的熔点为-75.5°C,沸点为-10.0°C.SO₂气体易溶于水.

工业上大规模制备SO₂是由硫或H₂S在空气中燃烧,或煅烧黄铁矿.SO₂也是一种常见的大气污染物.工业上生产的SO₂主要用来制备硫酸其他如漂白,杀菌,食物保存,冷冻或作为非水溶剂等.

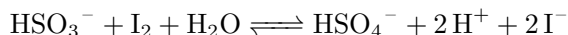
2.4.2 亚硫酸及其盐

亚硫酸仅存在于低浓度的SO₂水溶液中,难以作为纯物质被单独分离.亚硫酸盐则稳定得多,各种阳离子都能与它们形成稳定的盐.

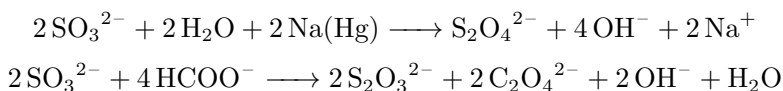
亚硫酸氢根HSO₃⁻有两种互变异构体.占主要的那种是具有C_{3v}对称性的HSO₃⁻而非HOSO₂⁻.

图 15: HSO_3^- 的两种互变异构体的结构

HSO_3^- 和 SO_3^{2-} 为中等强度的还原剂. 它们与 I_2 能发生定量的反应:

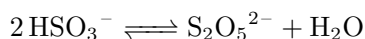


在强还原剂的存在下, 它也能被还原:

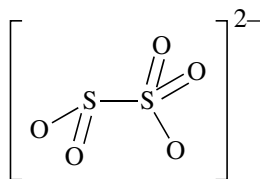


2.4.3 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$

与 H_2SO_3 一样, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 也没有得到纯的化合物. $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ 的盐可以容易地由亚硫酸氢盐浓缩制得:



与 HSO_3^- 一样, $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ 的结构也不同寻常, 其中的两个 S 并不等价, 而是由一根 S-S 键相连.

图 16: $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ 的结构

2.5 +6氧化态

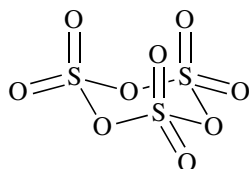
2.5.1 SO_3

SO_3 也是硫的常见氧化物.

Substance SO_3

三氧化硫, 化学式为 SO_3 , 是无色针状固体或液体, 有刺激性气味. SO_3 的熔点为 16.9°C , 沸点为 45°C , 极易溶于水.

气态的 SO_3 为平面型分子. 液态的 SO_3 主要为其三聚体 S_3O_9 , 其结构如下.

图 17: SO_3 的三聚体的结构

固态 SO_3 有两种晶型, 一种是由 S_3O_9 构成的 $\gamma\text{-SO}_3$; 当微量水存在时, 可以结晶为针状的 $\beta\text{-SO}_3$, 其中含有长链聚合物 $\text{HO}(\text{SO}_3)_n\text{H}$. 另一种更稳定的晶型 $\alpha\text{-SO}_3$ 中有复杂的交联结构⁷.

⁷ 同一温度下这三种晶型的蒸气压大小顺序为 $\alpha < \beta < \gamma$, 因此加热 $\alpha\text{-SO}_3$ 至熔化时会导致其蒸气压突然升高, 巨大的压力可以冲破加热它的玻璃管. 这一现象称为 α 爆炸.

工业上制备 SO_3 通常在催化剂(例如 V_2O_5)的存在下氧化 SO_2 得到;随后一般被通入98.3%硫酸中吸收,这就是工业制硫酸的方法.

2.5.2 SO_4

这种化合物中含有过氧键,实际上可以写作 $\text{SO}_2(\text{O}_2)$.

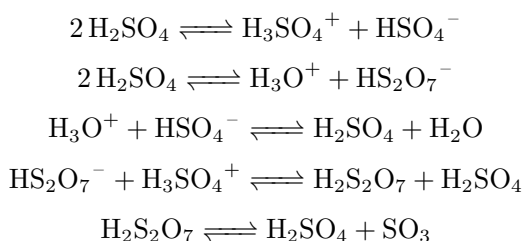
2.5.3 H_2SO_4

硫酸是一种重要的物质.

Substance H_2SO_4

硫酸,化学式为 H_2SO_4 .无水硫酸为无色粘稠的液体,与水以任意比例混溶,混合过程放出大量的热.

在无水硫酸中存在一系列平衡:



因此,无水硫酸中事实上至少含有七种组分.这也经常被用于考察平衡计算.无水硫酸的许多性质也是由这些物种造成的.

大多数物质在无水 H_2SO_4 中都作为碱存在.少数物质,例如 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, HSO_3F 等可以作为酸将 H_2SO_4 质子化.另一个特殊的例子是硼酸溶于无水硫酸形成的四硫酸氢硼酸:



需要说明的是,如果某一反应在浓硫酸体系生成 H_2O ,那么最好将其写作 H_3OHSO_4 或 $\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{SO}_4$ 的形式.

稀硫酸的性质,主要是 SO_4^{2-} 和 H^+ 的性质.这部分内容已经在高中化学中学过,这里就不作介绍了.

2.5.4 H_2SO_5 与 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$

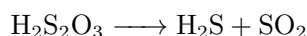
无水过一硫酸 H_2SO_5 (亦被称作Caro酸)可由无水过氧化氢和氯磺酸反应值得,然而此物质少有用处,主要作为电解法制备 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 及其盐的副产物而出现.

过二硫酸 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为无色固体,可以以任意比例混溶于水中;熔点为 65°C ,熔化时分解. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 是过二硫酸的两种最重要的盐,它们都易溶于水(但 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶解得十分缓慢).这些盐比酸更容易制备,它们都已实现工业化生产,其法是由相应的硫酸盐进行阳极氧化.

过二硫酸及其盐常被用作强氧化剂.除去少数物质,例如 F_2 , $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$, O 和 OH 等,电对 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{HSO}_4^-$ 的电极电势比其它水溶液中的电对都要高.

2.6 硫代硫酸及其盐

游离的硫代硫酸遇水即发生迅速而复杂的分解⁸.一种典型的分解方式为

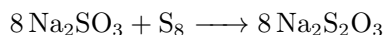


⁸这也是碘量法需要控制溶液pH在近中性的原因

硫代硫酸盐则相对稳定得多,可以由 HS^- 与 HSO_3^- 反应制得:



也可以由 SO_3^{2-} 与硫单质的反应制得:

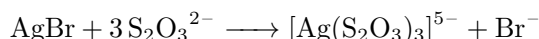


$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的结构与 SO_4^{2-} 极为相似,只是把其中一个端基O替换为S即可.

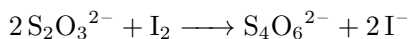
Substance $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

海波/大苏打,即五水合硫代硫酸钠,化学式为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,是一种无色晶体,熔点 48.5°C ,易溶于水.

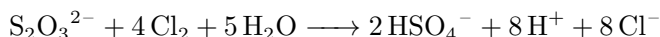
海波在照相业⁹中用作定影剂,用于溶解未反应的 AgBr ,反应的方程式为



此外,硫代硫酸钠是一种中等强度的还原剂. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 与 I_2 定量地发生反应,这是碘量法的理论基础:



更强的氧化剂可以将其直接氧化为 S^{VI} :

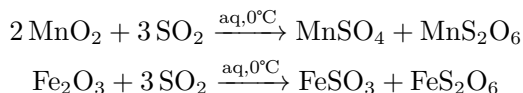


Br_2 的氧化性介于 I_2 和 Cl_2 之间,根据不同条件, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 可作为单电子或八电子还原剂.用也 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和 Br_2 的浓溶液进行滴定,然后将两种溶液各稀释100倍再进行滴定,将发现 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的滴定度正好增加为8倍.

2.7 连硫酸及其盐

2.7.1 连二硫酸及其盐

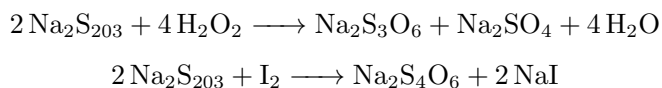
连二硫酸盐通常可由亚硫酸盐进行氧化制得.工业上由水合 MnO_2 或 Fe_2O_3 的悬浊液对 SO_2 的水溶液进行氧化即得相应的连二硫酸盐:



通过复分解反应即可制备其它连二硫酸盐.

2.7.2 连多硫酸 $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$

连多硫酸及其盐具有悠久历史和系统的化学研究工作.1808年John Dalton将 H_2S 与 SO_2 水溶液作用的研究,其中含有各种连硫酸.1846年,H.W.F.Wackenroder对这类溶液又进行了系统的研究,因此该体系以他的名字命名.除了这种方法之外,各种连多硫酸盐还可以通过以下方法制备:

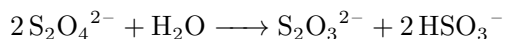


连五硫酸和连六硫酸盐的制备过程较复杂,这里就不再介绍了.

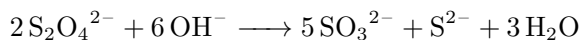
⁹ 尽管这一行业现在已经很少用这种古老的办法摄影了.

2.8 连二亚硫酸及其盐

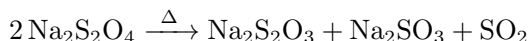
连二亚硫酸的无水盐是稳定的,但在酸性条件下将发生分解:



强碱性条件下亦将发生分解:



连二亚硫酸盐加热时也将发生分解,分解方式和酸性条件下的歧化类似:



$\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 具有明显的重叠式结构,并且S-S键明显偏长.事实上, $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 的水溶液中也有少量 $\text{SO}_2^{\bullet-}$ 存在.

用Zn粉等还原剂或电解还原 SO_3^{2-} 即可制得 $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$.连二亚硫酸盐在工业上广泛用作还原剂;它还可以还原各种重金属离子.这类反应较多地被用于净化污水.

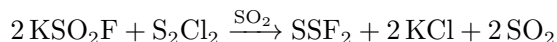
2.9 硫的卤化物与卤氧化物

2.9.1 硫的氟化物

硫的氟化物的性质和其它卤素的卤化物有一定程度的区别,因此分开讨论.

1 S_2F_2

硫和AgF在干燥的容器中氟化可以得到FSSF.在有碱金属氟化物存在时,这种物质容易异构化形成SSF₂.这是一个简单的键合异构的例子.当然,SSF₂本身也可以由SO₂溶剂中的KF与S₂Cl₂反应得到:



两者的结构示意图如下.



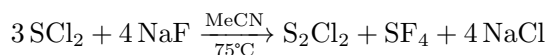
图 18: 两种 S_2F_2 的结构

2 SF_2

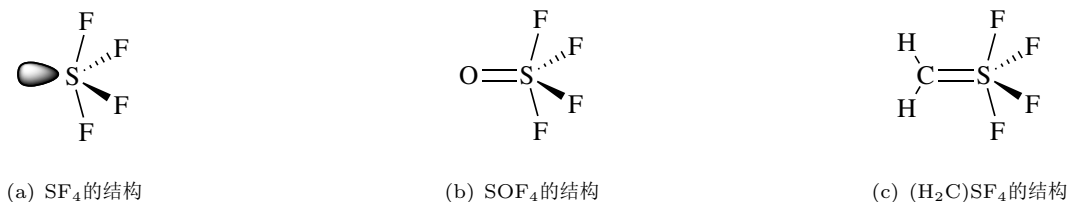
SF_2 的稳定性并不如与它相似的 H_2S 或 SCl_2 ,因而难以得到.这种化合物需要KF对 SCl_2 氟化后的一系列硫的氟化物中分离制得.

3 SF_4

相比前面几种物质, SF_4 是一种稳定得多的氟化物. SF_4 最好由下面的方法制备:



它具有经典的跷跷板结构,其中的四个F是不断流变的.有关 SF_4 的有趣的衍生结构是 $(\text{H}_2\text{C})\text{SF}_4$,它和 SOF_4 一样具有三角双锥结构,轴向的F向远离端基O或 CH_2 的方向偏移.值得注意的是, CH_2 中的两个H与轴向F共平面,这是由于 π 键对轨道方向的要求决定的,尽管此时看起来位阻更大.

图 19: SF_4 及其衍生物的结构

SF_4 遇潮气迅速分解,并立即水解生成 HF 和 SO_2 。尽管如此,在无机和有机合成中,它仍是具有高度选择性的强氟化剂,用途颇为广泛。

4 SF_6

六氟化硫 SF_6 可由硫在氟气氛中燃烧制得。它是无色,无臭,无味,无毒的气体¹⁰,无反应性和可燃性,也无溶解性。正由于它突出的稳定性和优良的绝缘性,广泛用作高压发电机和开关装置中的绝缘气体。

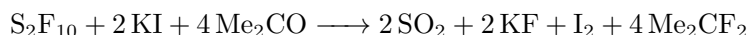
近年来的最新观点认为 SF_6 中的S并非VSEPR理论所认为的 $d^2\text{sp}^3$ 杂化,而是采取 sp 杂化与两个F成键,其余四个F则与S通过电性作用结合。经过平均化后,形成了正八面体的 SF_6 分子。

5 S_2F_{10}

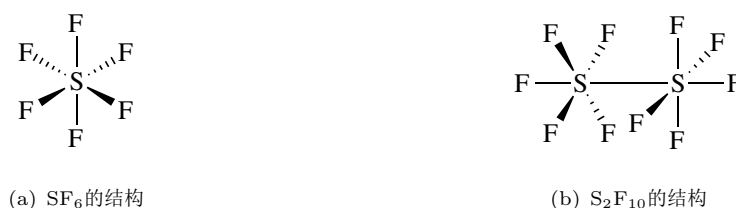
对硫的不完全氟化可以得到 S_2F_{10} 分子。它的结构可以看作是两个 SF_6 各自去掉一个F后两个S相连的结果。由于没有特别的轨道作用,为了避免位阻, S_2F_{10} 采取交错式结构,其中的S—S键也较长且弱。

S_2F_{10} 的反应性介于 SF_4 与 SF_6 之间。它不为水所水解,甚至不为稀酸或稀碱所水解,这一点和 SF_4 不同;它作为剧毒物质也不同于 SF_6 。 S_2F_{10} 在 15°C 时迅速发生歧化,分解生成 SF_4 和 SF_6 。

S_2F_{10} 可以在丙酮溶液中氧化KI而析出 I_2 。一个小把戏是还原产生的 SF_4 可以对丙酮进行氟化,因此反应的方程式应当为:



下面是 SF_6 和 S_2F_{10} 的结构。

图 20: SF_6 和 S_2F_{10} 的结构

2.9.2 硫的氯化物

在剩余的硫的卤化物中,我们主要讨论最常见的 SCl_2 和 S_2Cl_2 ,它们都是重要的化工产品。

Substance SCl_2

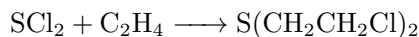
二氯化硫,化学式为 SCl_2 ,是有毒且有恶臭味的樱桃红色液体,易挥发,熔点为 -122°C ,沸点为 59°C 。

Substance S_2Cl_2

二氯化二硫,化学式为 S_2Cl_2 ,是有毒且有恶臭味的金黄色液体,熔点为 -76°C ,沸点为 138°C 。

¹⁰少量吸入 SF_6 可以让声音变得粗犷,这和吸入He使得声音变细正好相反。请勿自行尝试此实验,以避免窒息风险。

S_2Cl_2 在热力学上比 SCl_2 更稳定.因此,如果某一反应应当生成硫的氯化物,在没有其它提示的情况下你可以优先考虑 S_2Cl_2 的生成. SCl_2 最著名的反应是对乙烯的硫代氯化:



产物即臭名昭著的芥子气.

2.9.3 硫的氯氧化物

硫可以形成两个主要系列的卤氧化物,即 $S^{IV}OX_2$ 和 $S^{VI}O_2X_2$.我们主要介绍亚硫酰氯 $SOCl_2$ 和硫酰氯 SO_2Cl_2 .

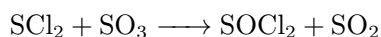
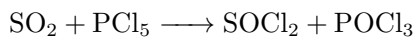
Substance $SOCl_2$

亚硫酰氯,化学式为 $SOCl_2$,是无色易挥发的液体,熔点为 $-101^\circ C$,沸点为 $76^\circ C$.

Substance SO_2Cl_2

硫酰氯,化学式为 SO_2Cl_2 ,也是无色易挥发的液体,熔点为 $-54^\circ C$,沸点为 $69^\circ C$.

$SOCl_2$ 可以由 SO_2 氯化得到,亦可以由 SCl_2 被 SO_3 氧化得到:



$SOCl_2$ 能与 H_2O 剧烈作用,,可以对容易水解的无机卤化物进行脱水.以 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 为例:



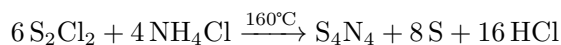
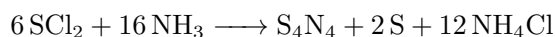
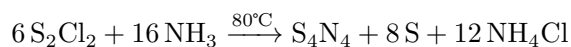
与DMSO一样, $SOCl_2$ 也可以作为溶剂使用.

工业上用活性炭或 $FeCl_3$ 为催化剂,将 SO_2 直接氯化就可以得到 SO_2Cl_2 .这也是一种有用的氯化试剂.

2.10 硫的氮化物

2.10.1 二元硫氮化合物

这类物质中最重要的是 S_4N_4 .这是一种橙黄色的晶体,在空气中稳定,但受到撞击或迅速加热时会发生爆炸.它可以通过下面几种方法制备:



S_4N_4 具有耐人寻味的结构.

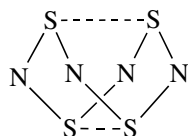
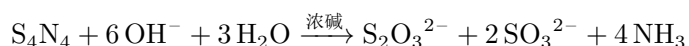
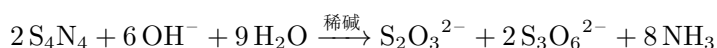


图 21: S_4N_4 的立体结构

S_4N_4 分子隶属 D_{2d} 点群, $S-N$ 键长小于单键键长,表明杂环中有一定的离域效应.跨环的 $S-S$ 有一定的成键作用.

S_4N_4 在碱中水解,水解产物与碱的浓度有关:



2.11 硫的多原子阳离子

为了保持连续性,这部分内容将和Se,Te的多原子阳离子一起介绍.

3 硒,碲及其化合物

3.1 硒,碲的单质

3.1.1 单质的结构

α 、 β 和 γ -Se 这三种硒单质均为红色晶体,属于单斜晶系.和正交 α -硫一样,这三种晶型都由 Se_8 分子构成,其结构与 S_8 分子相似.

灰硒 灰硒属于六方晶系,是Se在热力学上最稳定的单质.它的晶体结构比较特殊,是由周期为3的Se螺旋长链组成的.

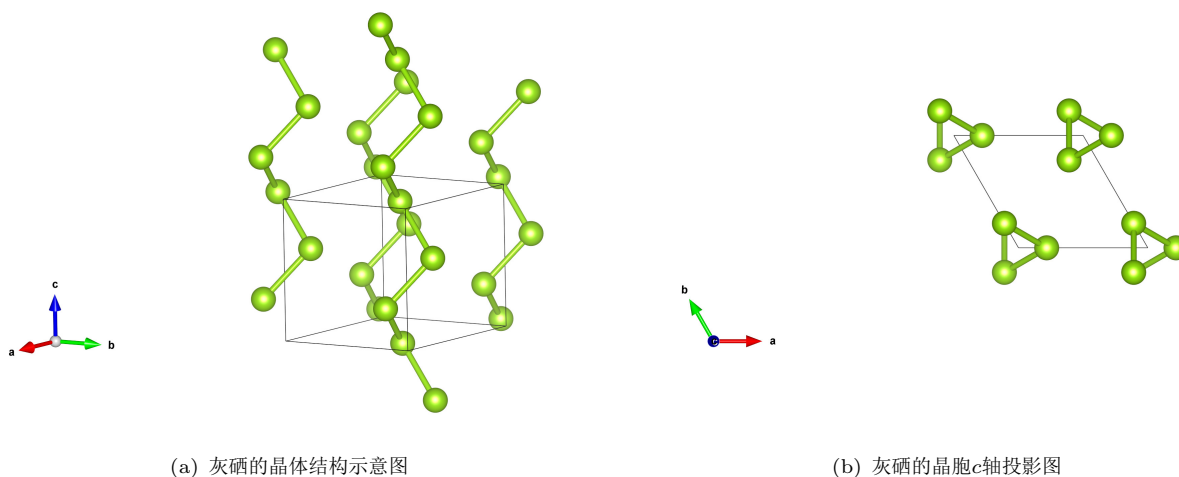


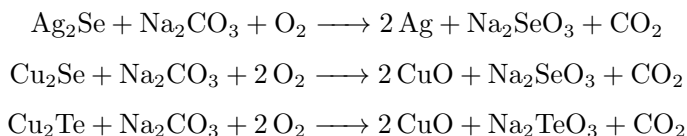
图 22: 灰硒的晶体结构

黑硒 这是常见的市售硒单质的元素形态,是蓝黑色有脆性的玻璃态固体,由熔融的Se迅速冷却得到.黑硒其中有着大小不同的 Se_n 环.

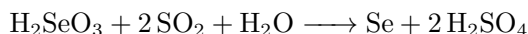
碲单质 碲仅有一种晶型,其结构与灰硒完全一致,也是由Te组成的螺旋长链构成.尽管Te链的尺寸明显大于Se链,但是两者链间的原子距离却几乎相等,这使得Se和Te可以任意地相互替代,形成连续过渡的固体化合物.

3.1.2 单质的生产与用途

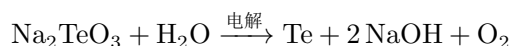
工业生产 电解精炼铜时的阳极泥是Se和Te的主要来源.典型的工序是加入 Na_2CO_3 并鼓入空气进行焙烧,产生对应的钠盐:



为了分离Se和Te,也可以不加 Na_2CO_3 ,让 SeO_2 自行挥发.不过,酸中和碱性亚硒酸盐和亚碲酸盐也可分离Se和Te;Te的水合二氧化物形成沉淀,使酸性较强的 H_2SeO_3 留在溶液中,再用 SO_2 还原:



将 $\text{TeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 用NaOH溶解后电解就可以得到Te单质:



用途 硒的主要用途是用作玻璃脱色剂,用红色中和 Fe^{2+} 的绿色.此外,硒还用做静电复印中的光导体.

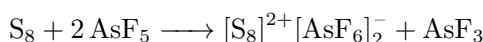
碲的产量比硒小得多,在工业中的应用也有限.

3.2 S, Se, Te的多原子阳离子

3.2.1 多硫阳离子

早在1804年,G.F.Bucholz发现将硫溶解在发烟硫酸中可得清澈透亮的溶液.随着发烟硫酸的强度和反应时间不同,溶液可呈黄色,深蓝色或红色(或其中间色).现已得知,在这些溶液中含有 S_n^{2+} 离子.

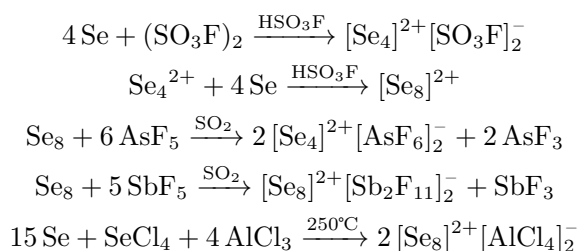
硫在惰性溶剂(如 SO_2)中极易被 SbF_5 或 AsF_5 定量氧化为深蓝色的 S_8^{2+} 离子,例如:



在前述黄色的溶液中含有 S_4^{2+} ,它具有平面正方形的环状结构,理论上具有芳香性.在前述红色的溶液中含有 S_{19}^{2+} .

3.2.2 多硒阳离子

硫溶于发烟硫酸中得亮色溶液,Se与Te也有类似的性质.对非水溶剂范围内的系统研究表明Se与Te多原子阳离子比S的同系物的电正性低,可以用种类更多的强酸制备.下面是Se可以发生的典型反应:

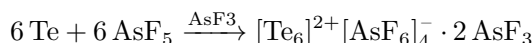


Se_4^{2+} 是黄色的,而 Se_8^{2+} 则是绿色的.后来,通过 SbF_5 与过量Se在 SO_2 中反应,又得到了深红色的 $\text{Se}_{10}(\text{SbF}_6)_2$.

3.2.3 多碲阳离子

用上述相似方法可以制备多原子Te阳离子.

Te_4^{2+} 是亮红色的,而 Te_8^{2+} 尚未得到.在 AsF_3 溶剂中用 AsF_5 氧化Te可以生成棕色的晶体 $[\text{Te}_6][\text{AsF}_6]_4 \cdot 2 \text{AsF}_3$:



Te_6^{4+} 是三棱柱型的阳离子簇.

3.2.4 S, Se, Te的多原子阳离子的结构

下面给出了前述几种阳离子的立体结构.

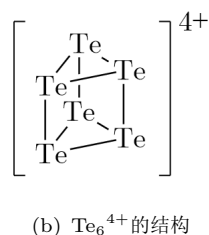
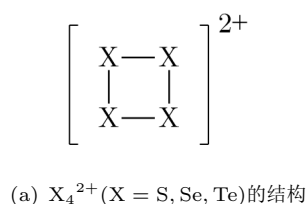


图 23: 部分S, Se, Te的多原子阳离子的结构

3.3 Se, Te的卤化物

3.3.1 Te的低卤化物

Te可以形成异常低价态卤化物.这些物质通常是长链结构,以Te单质本身具有的螺旋结构为基础.控制条件可以使Te与 Cl_2 化合成 Te_3Cl_2 ,这是一种长链分子,主链中每个两个Te原子,在第三个Te上加两个Cl原子而被氧化. Te_2I 具有船式六元Te环组成的带状一维结构. $\beta\text{-TeI}$ 的结构则与 Te_2I 有一定类似之处.



图 24: Te_2I 和 $\beta\text{-TeI}$ 的结构

3.3.2 Se, Te的四卤化物

SeF_4 具有与 SF_4 相似的结构.而 TeF_4 中的Te则通过桥连F原子形成了长链结构.

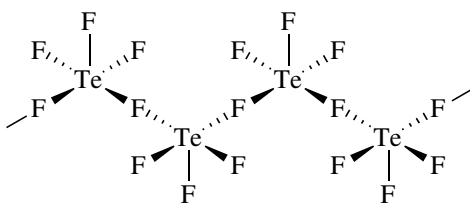


图 25: TeF_4 的长链结构

TeCl_4 的结构则值得探究.在正常情况下, TeCl_4 是由四聚体 $\text{Te}_4\text{Cl}_{16}$ 构成的,这一四聚体是一个立方体簇合物.它可以逐次失去Te形成 $\text{Te}_3\text{Cl}_{13}^-$, $\text{Te}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ 和 TeCl_6^{2-} .这些离子的结构都可以看作是由 $\text{Te}_4\text{Cl}_{16}$ 立方体衍生而来.

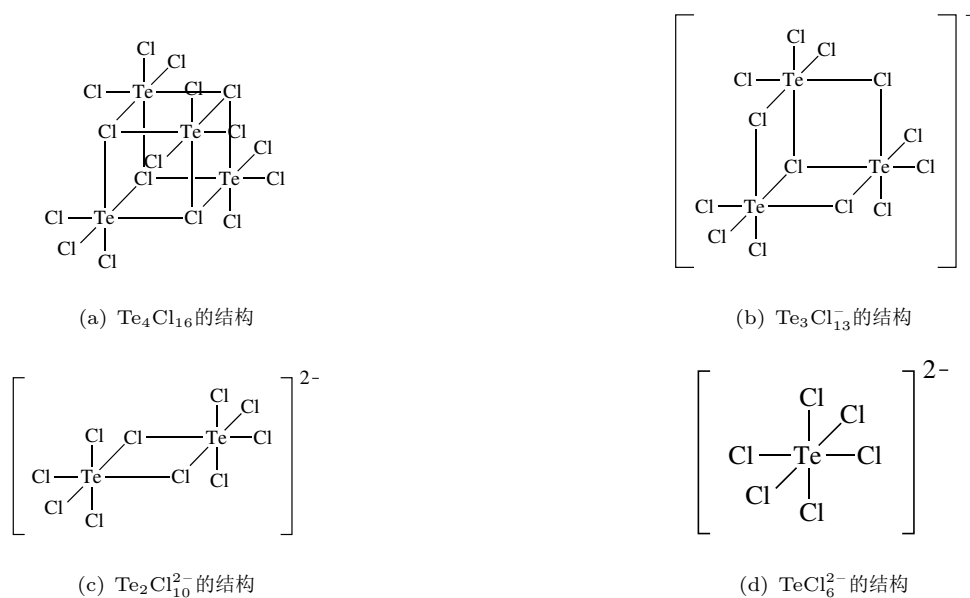


图 26: $\text{Te}_4\text{Cl}_{16}$ 及其衍生结构

当然,我们有更好的画法表示上面的离子.

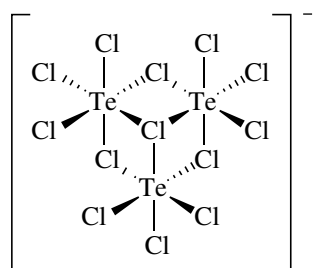
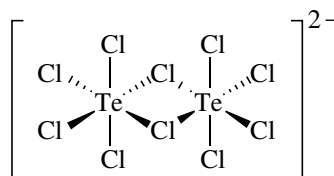
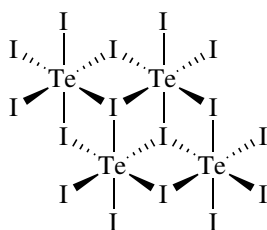
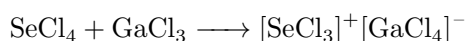
(a) $\text{Te}_3\text{Cl}_{13}^-$ 的结构(b) $\text{Te}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ 的结构

图 27: 更好的绘制方法

而 TeI_4 虽然也形成四聚体,但结构与 TeCl_4 亦有所不同.

图 28: Te_4I_{16} 的结构

在有强Lewis酸存在的情形下,这些卤化物都可以形成对应的阳离子盐,例如:



等等.

3.3.3 Se, Te的六卤化物

已知六卤化物仅有无色气态氟化物 SeF_6 与 TeF_6 ,以及挥发性液体 TeClF_5 与 TeBrF_5 .

3.4 Se, Te的-2价化合物

Substance H_2Se

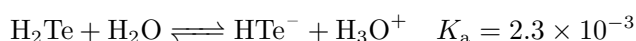
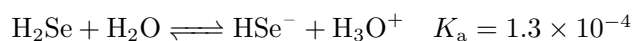
硒化氢,化学式为 H_2Se ,是无色,有恶臭,有毒的气体,可溶于水,溶解度与 H_2S 相近.

Substance H_2Te

碲化氢,化学式为 H_2Te ,是无色,有恶臭,有毒的气体,可溶于水,溶解度与 H_2S 相近.

H_2Se (与 H_2O 及 H_2S 相似)可用相应的单质在 350°C 以上直接化合制得,但由于 H_2Te 对热的不稳定性,因此不能用这种方法制得.两者也可以由各自与Al的化合物水解得到. TiCl_3 在缓冲溶液中还原 Na_2TeO_3 也可以制得 H_2Te .

H_2Se 和 H_2Te 均为弱酸.它们的第一级电离常数分别如下:



可见酸性按照 $\text{H}_2\text{S} < \text{H}_2\text{Se} < \text{H}_2\text{Te}$ 的顺序逐渐增大.

3.5 Se, Te的+4价化合物:氧化物和含氧酸

3.5.1 氧化物

我们先来讨论这两种元素的+4价氧化物.

Substance SeO_2

二氧化硒,化学式为 SeO_2 ,白色固体,密封时在 340°C 熔化为黄色液体. SeO_2 极易溶于水形成亚硒酸 H_2SeO_3 .

在热力学上, SeO_2 相较 SO_2 和 TeO_2 氧化性更强,容易被 NH_3 , N_2H_4 或 SO_2 的水溶液还原成单质Se.在有机化学中,它也可以作为氧化剂制备醇.

固态 SeO_2 是以 $\{\text{SeO}_3\}$ 角锥体共用O原子形成的长链结构,示意如下.

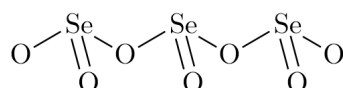
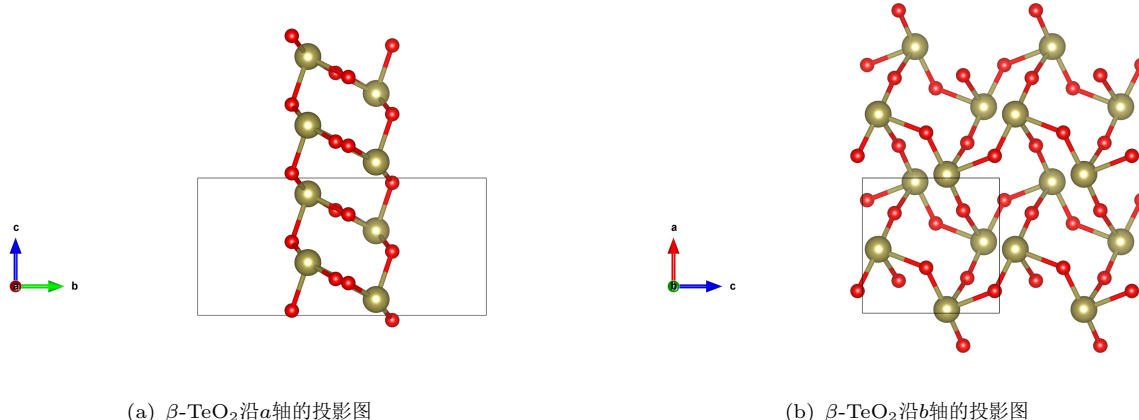


图 29: 固态 SeO_2 的长链结构

Substance TeO_2

二氧化碲,化学式为 TeO_2 .固体具有两种晶型:黄色的黄碲矿 $\beta\text{-TeO}_2$ 和白色的副黄碲矿 $\alpha\text{-TeO}_2$. TeO_2 在 733°C 熔化为红色液体. TeO_2 极易溶于水形成亚碲酸 H_2TeO_3 .

自然界中的 TeO_2 以 $\beta\text{-TeO}_2$ 的形式存在,其中有复杂的二维层状结构,如下图所示.



(a) $\beta\text{-TeO}_2$ 沿 a 轴的投影图

(b) $\beta\text{-TeO}_2$ 沿 b 轴的投影图

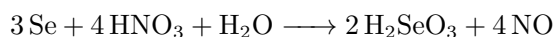
图 30: $\beta\text{-TeO}_2$ 的晶体结构

而 $\alpha\text{-TeO}_2$ 则在实验室中合成,为似金红石结构.

3.5.2 含氧酸

与对应的氧化物相比,两种元素的+4价含氧酸,亚硒酸 H_2SeO_3 和亚碲酸 H_2TeO_3 ,则显得有些乏善可陈.两者均为白色的晶型固体,容易脱水成对应的氧化物.

H_2SeO_3 最佳的制备方法是 SeO_2 水溶液缓慢结晶,或者用稀 HNO_3 氧化Se粉而得到:



而 H_2TeO_3 则可以由碲的四卤化物水解得到.

H_2SeO_3 和 H_2TeO_3 都是二元中强酸.

3.6 Se, Te的+6价化合物:氧化物和含氧酸

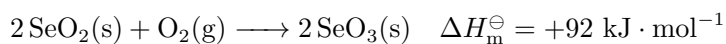
3.6.1 氧化物

SeO_3 和 TeO_3 具有比较明显的区别.

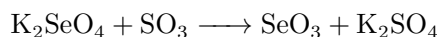
Substance SeO_3

三氧化硒,化学式为 SeO_3 ,是白色吸湿性的固体,在 118°C 熔融,容易升华,在 165°C 以上分解.

由于次级周期性的缘故,将Se氧化到+6价是困难的.对于S,Se和Te而言,只有 SeO_2 被氧化为 SeO_3 吸热:



因此,最好通过 K_2SeO_4 与 SO_3 的反应制备 SeO_3 :



固态的 SeO_3 以环状四聚体 Se_4O_{12} 的形式存在,其结构示意图如下.

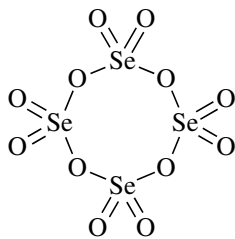


图 31: 环状四聚体 Se_4O_{12} 的结构

Substance TeO_3

三氧化碲,化学式为 TeO_3 .固体具有两种晶型:橙黄色的 $\alpha\text{-TeO}_3$ 和灰色的 $\beta\text{-TeO}_3$.

与 SeO_3 不同, TeO_3 不与水作用,自身反应性也较差.

3.6.2 含氧酸

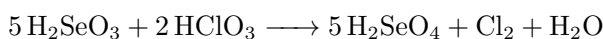
同样地,+6价的Se和Te的含氧酸也具有比较明显的区别.

Substance H_2SeO_4

硒酸,化学式为 H_2SeO_4 .无水 H_2SeO_4 同浓硫酸的物理性质相似,有强烈的吸湿性,在水中的溶解度很大.

H_2SeO_4 在很多方面与 H_2SO_4 相似: H_2SeO_4 的 $K_{\text{a}1}$ 很大,而 $K_{\text{a}2} = 1.2 \times 10^{-2}$ 亦与 H_2SO_4 相近;硒酸盐与硫酸盐相似,这二类盐都生成一系列矾类; Se^{VI} 也能生成多聚的酸 $\text{H}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ 等.但与 H_2SO_4 不同的是, H_2SeO_4 是很强的氧化剂,甚至能溶解Au,Pd等惰性金属.

可以通过各类氧化剂氧化 H_2SeO_3 制备 H_2SeO_4 ,例如:



等等.

Te^{VI} 的含氧酸主要是原碲酸 H_6TeO_6 .

Substance **H₆TeO₆**

原碲酸,化学式为H₆TeO₆,白色固体,熔点136°C.

原碲酸的晶体结构是由正八面体的Te(OH)₆分子构成,在溶液中也是如此.与H₂SO₄或H₂SeO₄不同,H₆TeO₆是弱酸,其 $K_{a1} = 2 \times 10^{-8}$.

H₆TeO₆可以由氧化剂氧化Te或TeO₂制备.同时,H₆TeO₆也是一种中等强度的氧化剂.