

VIA族元素

夜未央

2025 年 6 月 28 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.

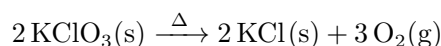
O₂的结构 O₂是少数几种具有偶数个电子而(在基态下)保持顺磁性的分子.基态O₂的分子轨道表示式为

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

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



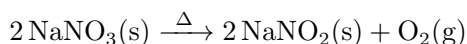
这一反应需要400 ~ 500°C的温度.如果加入MnO₂作为催化剂,则温度可以降低到150°C,但产物中会不可避免地出现少量ClO₂.

2 热分解KMnO₄.分解的反应方程式为

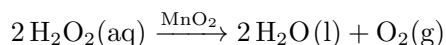


如果所用的KMnO₄足够纯,那么这种办法可以生成非常纯净的O₂.

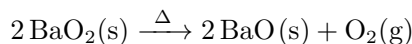
3 硝酸盐的热分解.以NaNO₃为例,分解的反应方程式为



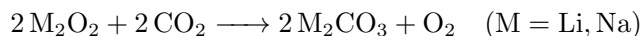
4 过氧化物的分解.典型的有H₂O₂在MnO₂催化下的分解



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.

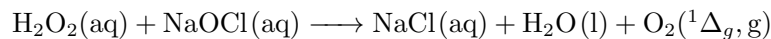
单线态O₂ 基态的O₂又称作**三线态氧**,记作 $^3\Sigma_g^-$.

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.

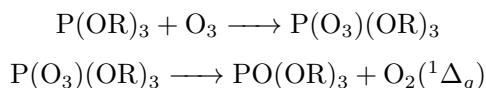
单线态氧需要特殊的方法制备.

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.

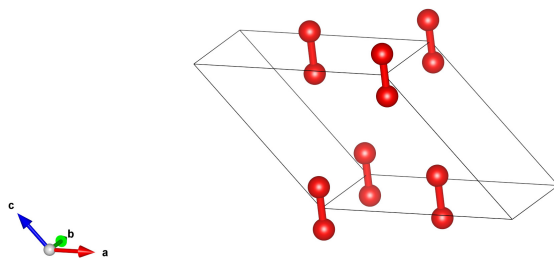


图 1: α -O₂的晶体结构示意图

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.

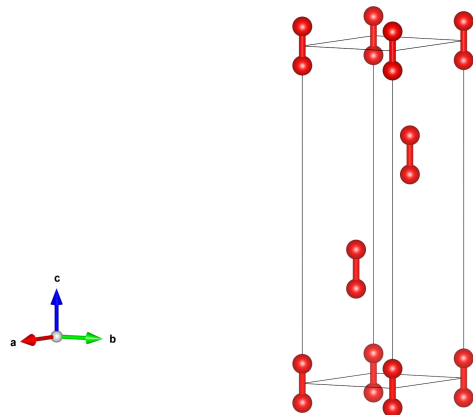
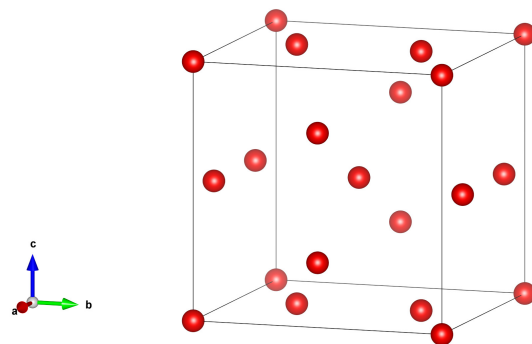


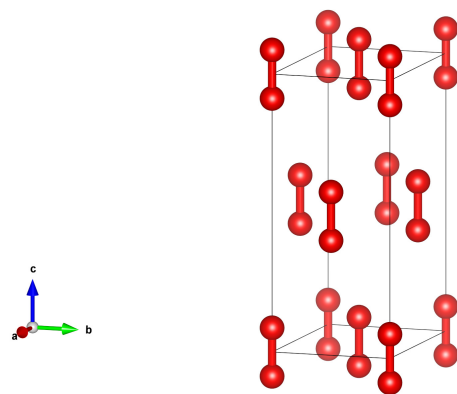
图 2: β -O₂的晶体结构示意图

3 γ -O₂

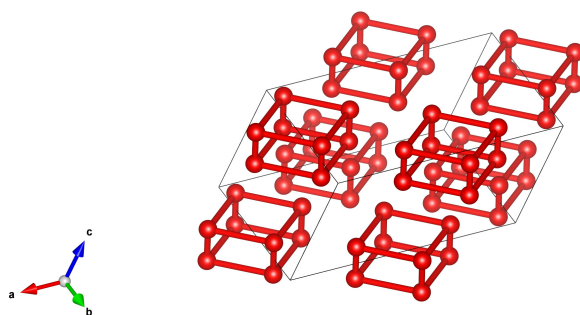
淡蓝色晶体,属于立方晶系,正常大气压下生成于54.4 K以下.

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.

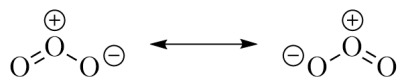
图 5: ϵ -O₂的晶体结构示意图

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.

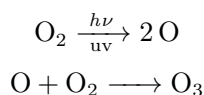
1.1.2 O₃*Substance O₃*

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.

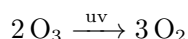
图 6: O₃的共振式

自然界中的O₃ 自然界中的O₃主要来源于以下途径:



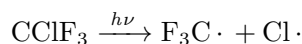
即O₂在光照作用下分解生成O原子,O原子再与O₂化合形成O₃.

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:

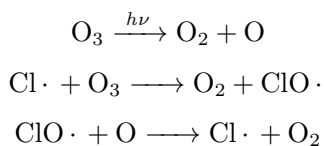


大气中的臭氧层正是因此而将太阳辐射中的紫外线吸收,保护了地球表面居民们免遭强烈辐射.

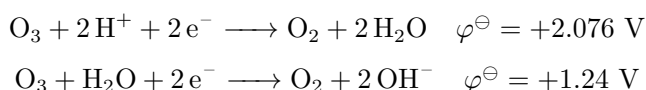
然而,以氟利昂CClF₃为代表的物质对臭氧层有巨大破坏.它们性质稳定,进入大气后则被紫外光照射而生成Cl·:



而Cl·可以催化O₃的分解:

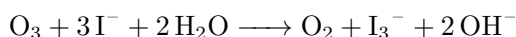


O₃的反应 O₃具有强氧化性,其标准电极电势数据如下:



需要注意的是,O₃作为氧化剂,还原产物一般为O₂.

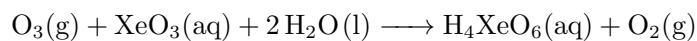
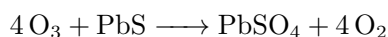
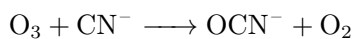
测定O₃/O₂混合气体中O₃的含量可以通过碘量法.在硼酸缓冲液中,O₃与I⁻发生如下反应



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.

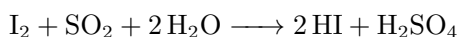
1.2 氧的化合物

1.2.1 -2氧化态:水

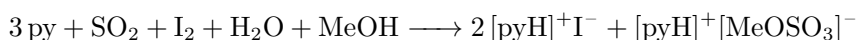
Substance H_2O

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.

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.

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.

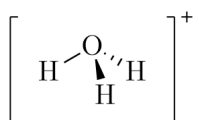


图 7: H_3O^+ 的结构

2 H_5O_2^+ .它存在于多种晶体中,既有交错式,也有重叠式.

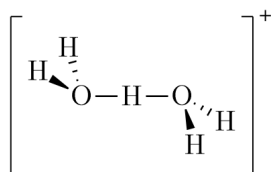


图 8: H_5O_2^+ 的结构

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.

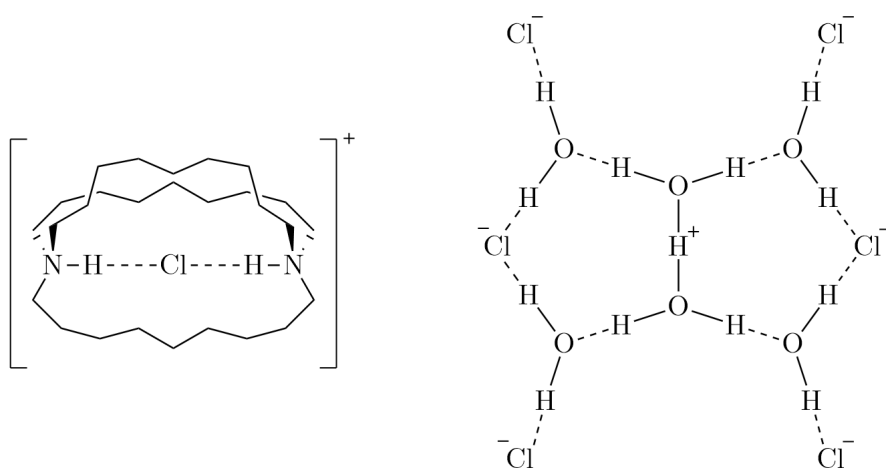


图 10: $[(\text{C}_9\text{H}_{18})_3(\text{NH})_2\text{Cl}]^+$ 和 $\text{H}_{13}\text{O}_6^+$ 的结构

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.

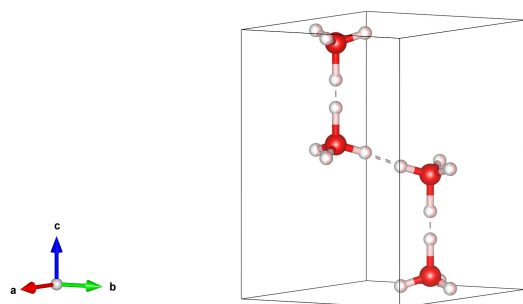


图 11: 冰- I_h 的晶体结构

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.

1.2.2 -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

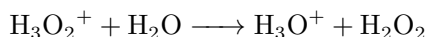
过氧化氢,化学式为 H_2O_2 .纯净的 H_2O_2 为几乎无色(带有非常浅的蓝色)的液体. H_2O_2 可以与 H_2O 任意比例地互溶,这是由于两者形成氢键的缘故.实验室中常用的是3%~30%的过氧化氢水溶液,称为双氧水.

H_2O_2 的酸性 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.

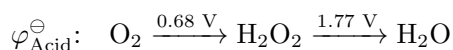
也正因为O的吸电子效应, H_2O_2 的碱性比 H_2O 弱得多.下面这一反应



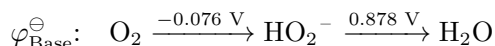
的平衡常数估计在 10^6 以上.

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.

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.

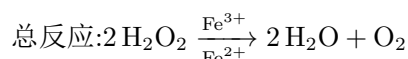
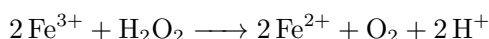
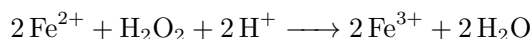


而在碱性条件下,H₂O₂是中等的氧化剂.



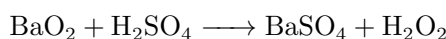
无论是作为氧化剂还是还原剂,H₂O₂在水溶液体系中都不会引入杂质.因此,H₂O₂是实验室中常用的氧化剂.

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

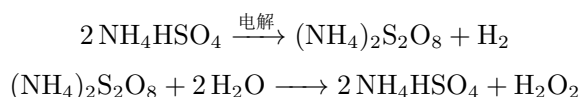


因此,在酸性溶液中还原电势处于0.68 V和1.77 V之间的物质理论上均可催化这一反应.各种过渡金属离子,例如Fe²⁺, Mn²⁺, Cr³⁺的存在都会加速这一反应.此外,光照或加热也可以促使H₂O₂分解.因此需要将其存放在棕色瓶中在避光阴凉处保存,并加入稳定剂(常用的有Na₂SnO₃, Na₄P₂O₇和8-羟基喹啉等).

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.

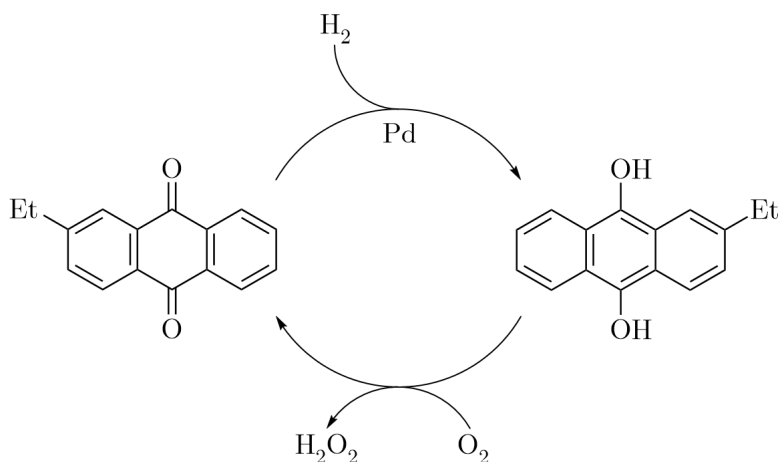


图 12: 乙基蒽醌法制备H₂O₂

工业上采取此方法大量地合成H₂O₂.

1.2.3 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.

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):

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

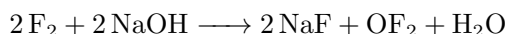
$$\text{HOF} \quad \angle(\text{H}-\text{O}-\text{F}) = 97^\circ$$

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

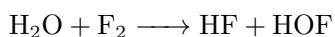
HOF 的键角明显比另外两者更小⁴.这一点可以用**配体紧密堆积模型**⁵(LCP模型)进行解释.LCP模型认为具有两个或多个不同配体的分子中,配位原子间距等于或接近相应配体半径之和.对于 HOF 而言, $\text{H}-\text{O}$ 键明显短于 $\text{F}-\text{O}$ 键,这意味着键角需要更小以满足 H 与 F 之间距离为配体半径之和的条件⁶.

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.

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:

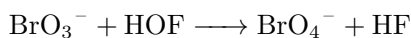


没有证据表明 OF_2 能与水反应生成 HOF ,因此 OF_2 严格意义上不能称作次氟酸酐. HOF 需要于低温下 F_2 与 H_2O 反应得到(最初是在 N_2 气氛中将 F_2 缓慢通过碎冰的表面而少量得到的):



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.

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.

1.2.4 复杂价态的含氧阴离子

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.

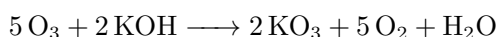
正如上面所说,直接对 Na_2O 氧化就可以制备 Na_2O_2 .用这种方法制备 K_2O_2 , Rb_2O_2 和 Cs_2O_2 则较为困难,因为它们很容易被继续氧化为超氧化物.

过氧化物在工业上作为漂白剂和强氧化剂使用.

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.

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

2.1.2 S_6 : ϵ -硫

2.1.3 硫的其它环状低聚物

2.2 硫的化合物

2.2.1 -2 氧化态

2.2.2 $+4$ 氧化态

2.2.3 $+6$ 氧化态

2.2.4 -1 氧化态

2.2.5 硫代硫酸及其盐

2.2.6 连硫酸及其盐

2.2.7 连二亚硫酸及其盐

2.2.8 $+1$ 氧化态

2.2.9 硫的氮化物

2.2.10 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.和单斜硫一样,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.

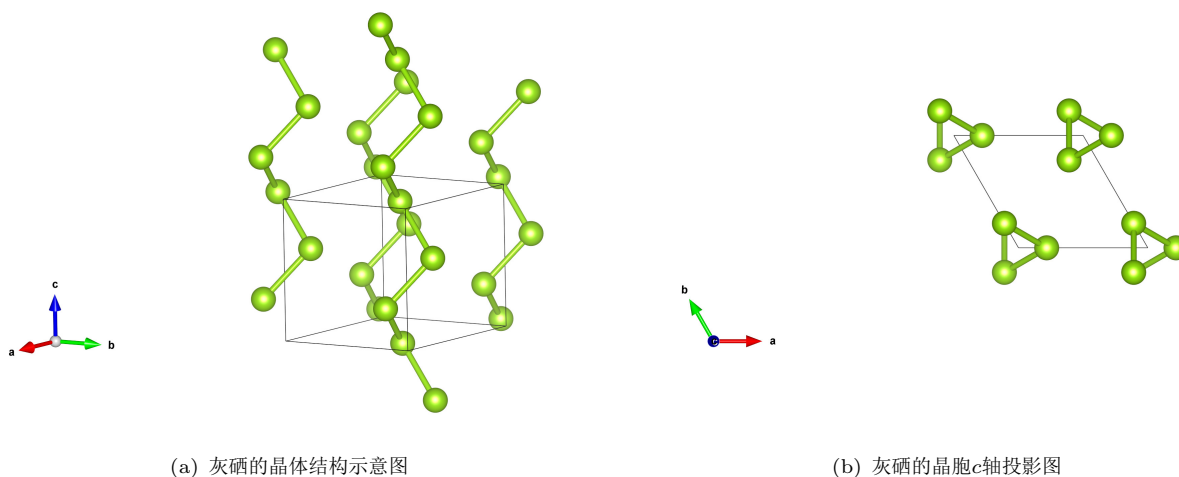


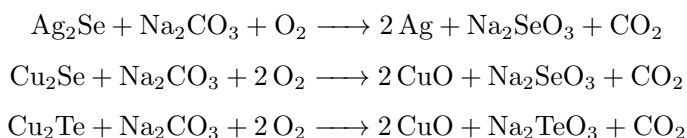
图 13: 灰硒的晶体结构

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

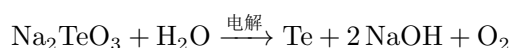
工业生产 电解精炼铜时的阳极泥是Se和Te的主要来源.典型的工序是加入 Na_2CO_3 并鼓入空气进行焙烧,产生对应的钠盐:



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.

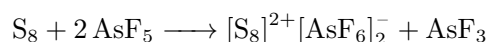
碲的产量比硒小得多,在工业中的应用也有限.

3.2 硒,碲的化合物

3.2.1 S, Se, Te的多原子阳离子

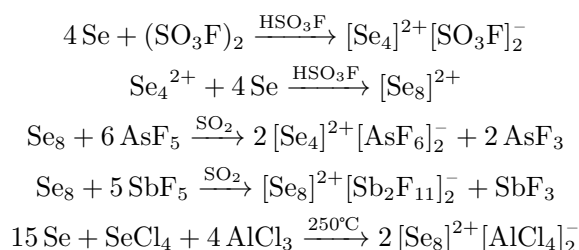
多硫阳离子 早在1804年,G.F.Bucholz发现将硫溶解在发烟硫酸中可得清澈透亮的溶液.随着发烟硫酸的强度和反应时间不同,溶液可呈黄色,深蓝色或红色(或其中间色).现已得知,在这些溶液中含有 S_n^{2+} 离子.

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+} .

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 $\text{Se}_{10}(\text{SbF}_6)_2$.

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.

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 14: 部分S, Se, Te的多原子阳离子的结构

3.2.2 Se, Te的卤化物

Te的低卤化物 Te可以形成异常的低价态卤化物.这些物质通常都是长链结构,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 15: Te_2I 和 $\beta\text{-TeI}$ 的结构

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.

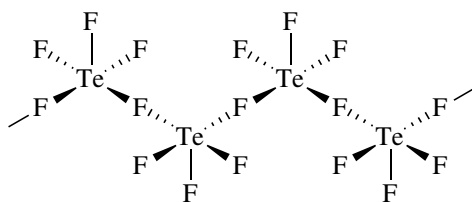


图 16: TeF_4 的长链结构

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.

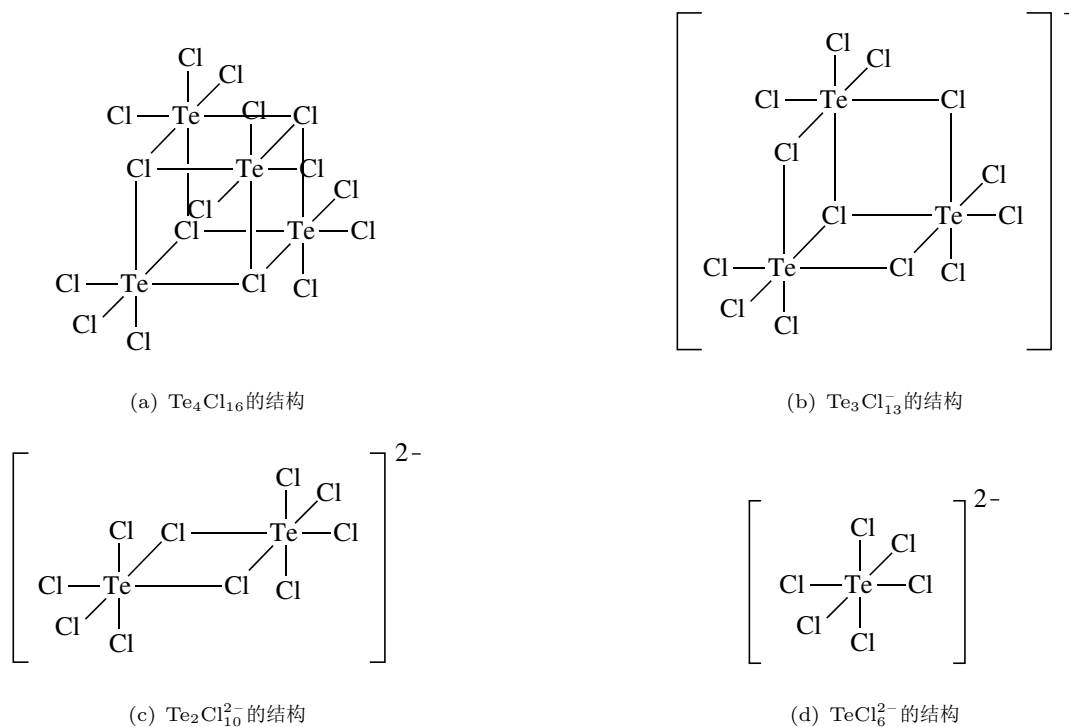


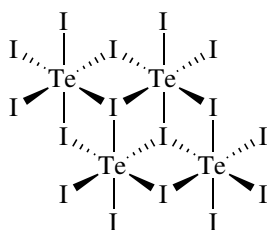
图 17: $\text{Te}_4\text{Cl}_{16}$ 及其衍生结构

当然,我们有更好的画法表示上面的离子.

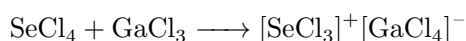


图 18: 更好的绘制方法

而 TeI_4 虽然也形成四聚体,但结构与 TeCl_4 亦有所不同.

图 19: 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.

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 .

3.2.3 Se, Te的-2价化合物

Substance H_2Se

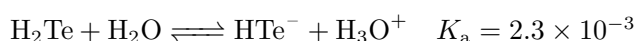
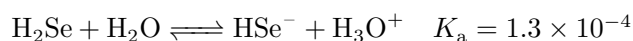
硒化氢,化学式为 H_2Se ,是无色,有恶臭,有毒的气体,可溶于水,溶解度与 H_2S 相近.

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.

3.2.4 Se, Te的+4价化合物:氧化物和含氧酸

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.

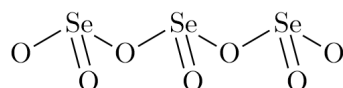
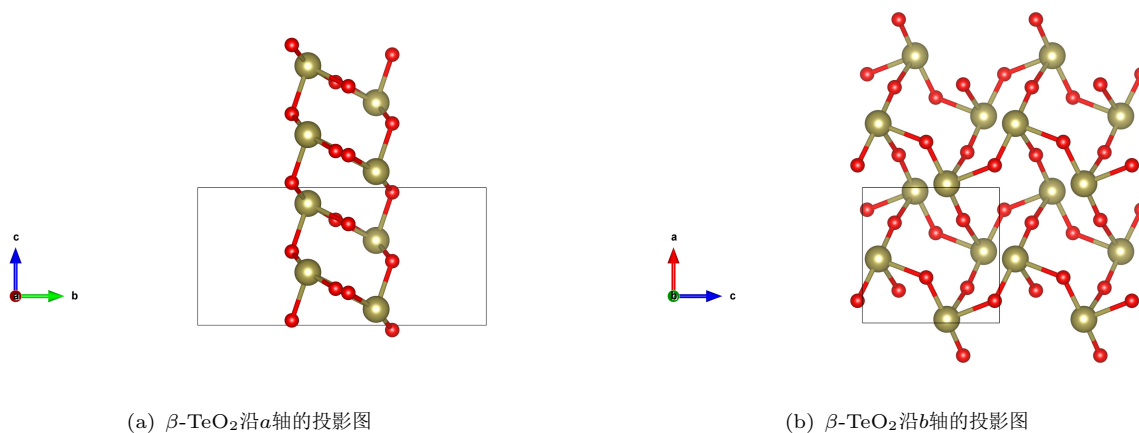


图 20: 固态 SeO_2 的长链结构

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

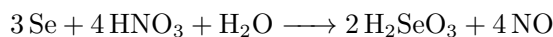
(b) $\beta\text{-TeO}_2$ 沿 b 轴的投影图

图 21: $\beta\text{-TeO}_2$ 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.

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.

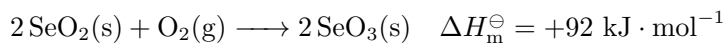
3.2.5 Se, Te的+6价化合物:氧化物和含氧酸

氧化物 SeO_3 和 TeO_3 具有比较明显的区别.

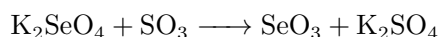
Substance SeO_3

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.

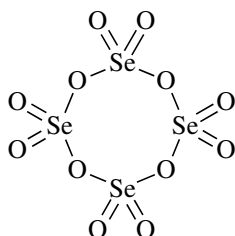


图 22: 环状四聚体 Se_4O_{12} 的结构

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.

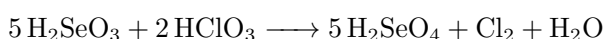
含氧酸 同样地,+6价的Se和Te的含氧酸也具有比较明显的区别.

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 H_6TeO_6

原碲酸,化学式为 H_6TeO_6 ,白色固体,熔点 136°C .

原碲酸的晶体结构是由正八面体的 $\text{Te}(\text{OH})_6$ 分子构成,在溶液中也是如此.与 H_2SO_4 或 H_2SeO_4 不同, H_6TeO_6 是弱酸,其 $K_{\text{a}1} = 2 \times 10^{-8}$.

H_6TeO_6 可以由氧化剂氧化Te或 TeO_2 制备.同时, H_6TeO_6 也是一种中等强度的氧化剂.