

# VIA族元素

夜未央

2025 年 7 月 20 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 O<sub>2</sub>

#### Substance O<sub>2</sub>

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.

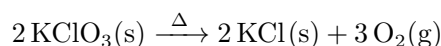
**O<sub>2</sub>的结构** O<sub>2</sub>是少数几种具有偶数个电子而(在基态下)保持顺磁性的分子.基态O<sub>2</sub>的分子轨道表示式为

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

需要注意的是,O<sub>2</sub>尽管是特殊的,但它并没有发生s-p混杂.

**O<sub>2</sub>的制备** 制备氧气主要通过含氧化合物的分解<sup>1</sup>.实验室一般采用如下方法:

1 热分解KClO<sub>3</sub>.分解的反应方程式为



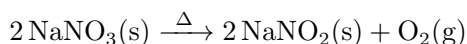
这一反应需要400 ~ 500°C的温度.如果加入MnO<sub>2</sub>作为催化剂,则温度可以降低到150°C,但产物中会不可避免地出现少量ClO<sub>2</sub>.

2 热分解KMnO<sub>4</sub>.分解的反应方程式为

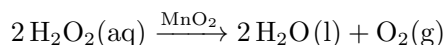


如果所用的KMnO<sub>4</sub>足够纯,那么这种办法可以生成非常纯净的O<sub>2</sub>.

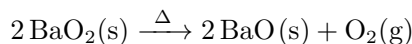
3 硝酸盐的热分解.以NaNO<sub>3</sub>为例,分解的反应方程式为



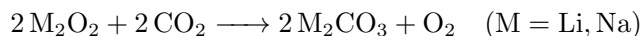
4 过氧化物的分解.典型的有H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>在MnO<sub>2</sub>催化下的分解



或者金属的过氧化物的热分解,如



5 碱金属过氧化物与CO<sub>2</sub>反应.Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>与CO<sub>2</sub>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Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.反应的方程式如下:



这一反应的好处是既产生O<sub>2</sub>,又消耗CO<sub>2</sub>.

<sup>1</sup>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O<sub>2</sub>** 基态的O<sub>2</sub>又称作**三线态氧**,记作 $^3\Sigma_g^-$ .

O<sub>2</sub>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 $\pi_{2p}^*$ 轨道,记作 $^1\Delta_g$ .O<sub>2</sub>的第二激发态中,两个电子自旋反平行地分占 $\pi_{2p}^*$ 轨道,记作 $^1\Sigma_g^+$ .

单线态O<sub>2</sub>与基态O<sub>2</sub>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.

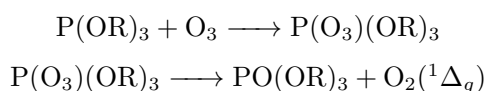
单线态氧需要特殊的方法制备.

1 最简单的方法是H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>与NaOCl的反应:



如果将Cl<sub>2</sub>通入较浓的NaOH与H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的混合液中,可以看到闪烁的红光.这是由于两分子单线态氧相互作用后向基态跃迁所致.

2 在有机溶剂中,也可以采用亚磷酸酯和O<sub>3</sub>在低温下形成加合物后分解的方式制备单线态O<sub>2</sub>:



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O<sub>2</sub>的结构** 固态O<sub>2</sub>具有多种不同的晶型.

1  $\alpha$ -O<sub>2</sub>

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.

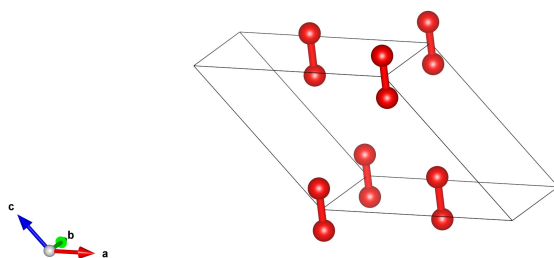


图 1:  $\alpha$ -O<sub>2</sub>的晶体结构示意图

2  $\beta$ -O<sub>2</sub>

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.

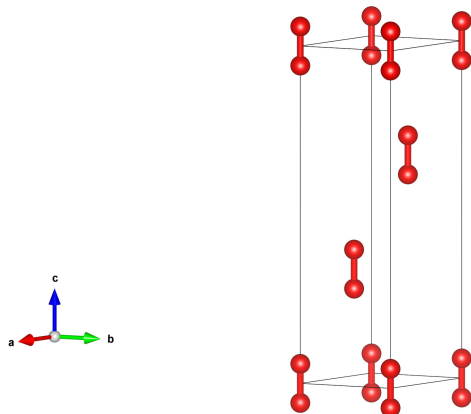


图 2:  $\beta$ -O<sub>2</sub>的晶体结构示意图

### 3 $\gamma$ -O<sub>2</sub>

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.

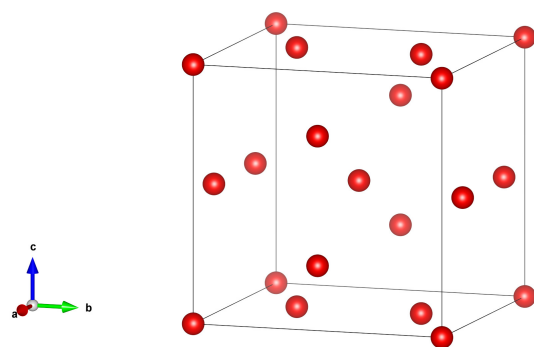


图 3:  $\gamma$ -O<sub>2</sub>的晶体结构示意图

### 4 $\delta$ -O<sub>2</sub>

橙色晶体,属于正交晶系,室温时生成于9 GPa以上.

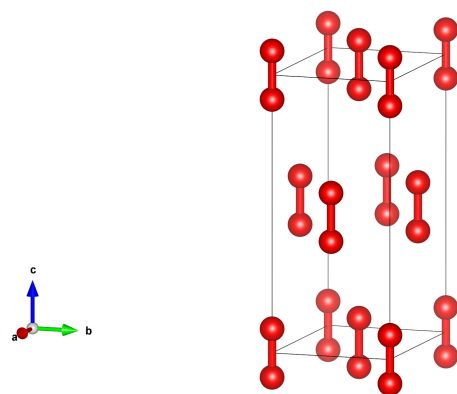


图 4:  $\delta$ -O<sub>2</sub>的晶体结构示意图

### 5 $\epsilon$ -O<sub>2</sub>

深红色至黑色晶体,属于单斜晶系,室温时生成于9 GPa以上. $\epsilon$ -O<sub>2</sub>又被称作红氧,其中含有O<sub>2</sub>的四聚体O<sub>8</sub>.

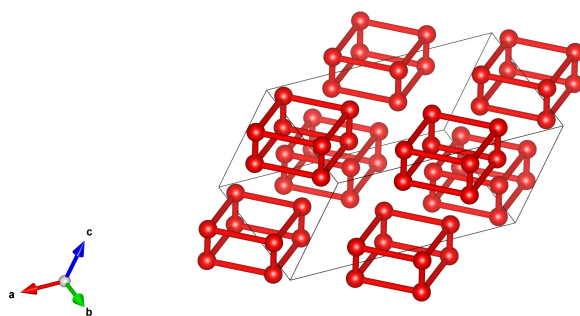


图 5:  $\epsilon$ -O<sub>2</sub>的晶体结构示意图

可以看到,O<sub>8</sub>是由四个O<sub>2</sub>作用形成的菱面体簇合分子,这与S<sub>8</sub>有明显区别.

### 1.1.2 O<sub>3</sub>

#### Substance O<sub>3</sub>

O<sub>3</sub>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<sup>2</sup>.

**O<sub>3</sub>的结构** O<sub>3</sub>为折线形分子,中心O原子为sp<sup>2</sup>杂化,键角为116.8°.O<sub>3</sub>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.

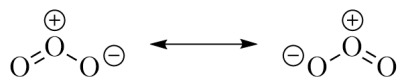
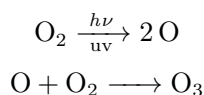


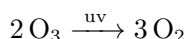
图 6: O<sub>3</sub>的共振式

**自然界中的O<sub>3</sub>** 自然界中的O<sub>3</sub>主要来源于以下途径:



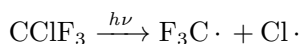
即O<sub>2</sub>在光照作用下分解生成O原子,O原子再与O<sub>2</sub>化合形成O<sub>3</sub>.

除了O<sub>3</sub>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,O<sub>3</sub>的另一个重要吸收区域位于紫外220 ~ 290 nm处,O<sub>3</sub>吸收这一波长的光后重新分解形成O<sub>2</sub>:

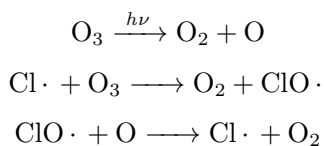


大气中的臭氧层正是因此而将太阳辐射中的紫外线吸收,保护了地球表面居民们免遭强烈辐射.

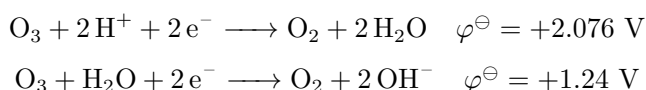
然而,以氟利昂CClF<sub>3</sub>为代表的物质对臭氧层有巨大破坏.它们性质稳定,进入大气后则被紫外光照射而生成Cl·:



而Cl·可以催化O<sub>3</sub>的分解:

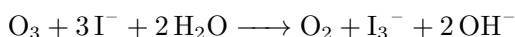


**O<sub>3</sub>的反应** O<sub>3</sub>具有强氧化性,其标准电极电势数据如下:



需要注意的是,O<sub>3</sub>作为氧化剂,还原产物一般为O<sub>2</sub>.

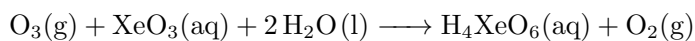
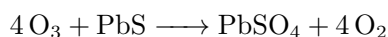
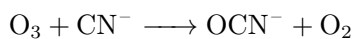
测定O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>混合气体中O<sub>3</sub>的含量可以通过碘量法.在硼酸缓冲液中,O<sub>3</sub>与I<sup>-</sup>发生如下反应



然后用Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>进行反滴定即可.注意氧化产物为I<sub>3</sub><sup>-</sup>,而没有进一步被氧化.这可能是动力学因素导致的.

O<sub>3</sub>作为氧化剂的其它典型反应列举如下:

<sup>2</sup>值得注意的是,O<sub>3</sub>和I<sub>2</sub>是唯二的紫黑色固体单质.



等等.

关于 $\text{O}_3$ 的另一类重要反应,即形成臭氧化物 $\text{MO}_3$ 的反应,我们留到后面再叙.

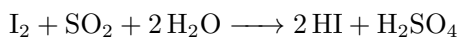
## 1.2 -2氧化态:水

### Substance $\text{H}_2\text{O}$

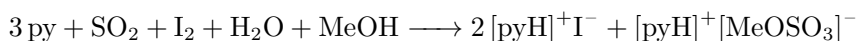
水的化学式为 $\text{H}_2\text{O}$ ,在常温下是无色无味的液体.在标准大气压下,水的沸点是373.15 K,凝固点是273.15 K.

### 1.2.1 滴定微量 $\text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{I}_2$ 氧化 $\text{SO}_2$ 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 $\text{I}_2$ 与 $\text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{I}_2$ , $\text{SO}_2$ 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<sup>3</sup>.

### 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 $\text{H}_3\text{O}^+$ 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  $\text{H}_3\text{O}^+$ .作为 $\text{NH}_3$ 的等电子体, $\text{H}_3\text{O}^+$ 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.

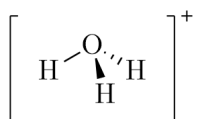


图 7:  $\text{H}_3\text{O}^+$  的结构

2  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ .它存在于多种晶体中,既有交错式,也有重叠式.

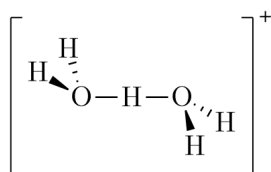
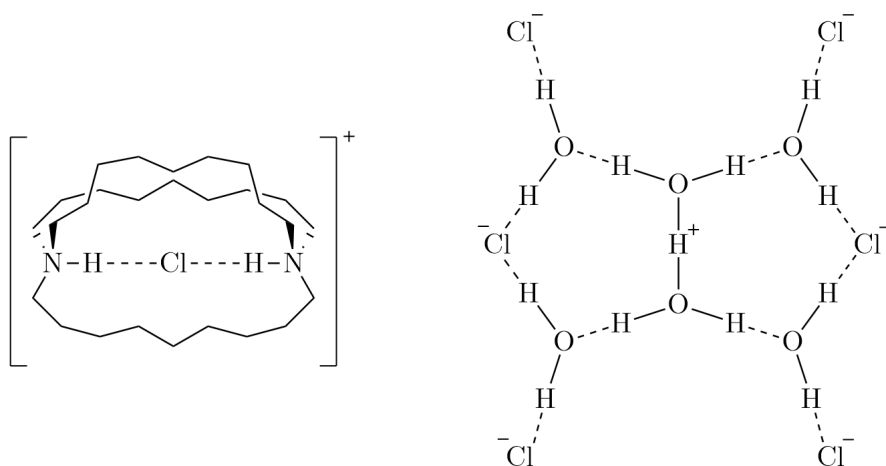


图 8:  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  的结构

<sup>3</sup>Fischer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  $\text{H}_7\text{O}_3^+$ 和 $\text{H}_9\text{O}_4^+$ .图 9:  $\text{H}_7\text{O}_3^+$ 和 $\text{H}_9\text{O}_4^+$ 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 $\text{Cl}^-$ 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.

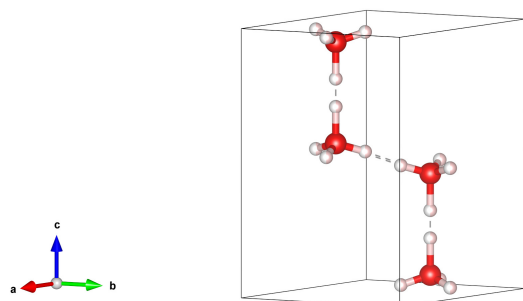
图 10:  $[(\text{C}_9\text{H}_{18})_3(\text{NH})_2\text{Cl}]^+$ 和 $\text{H}_{13}\text{O}_6^+$ 的结构

## 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 $\text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{H}_2\text{O}$ 的密度在 $3.98^\circ\text{C}$ 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  $\text{H}_2\text{O}_2$** 

过氧化氢,化学式为 $\text{H}_2\text{O}_2$ .纯净的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 为几乎无色(带有非常浅的蓝色)的液体. $\text{H}_2\text{O}_2$ 可以与 $\text{H}_2\text{O}$ 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.

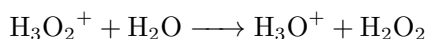
**1.3.1  $\text{H}_2\text{O}_2$ 的酸性**

$\text{H}_2\text{O}_2$ 是比 $\text{H}_2\text{O}$ 稍强的酸:



这可能是由于O的吸电子效应所致.另一方面, $\text{HOO}^-$ 是比 $\text{HO}^-$ 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, $\text{H}_2\text{O}_2$ 的碱性比 $\text{H}_2\text{O}$ 弱得多.下面这一反应



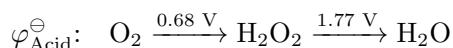
的平衡常数估计在 $10^6$ 以上.

液氨能与 $\text{H}_2\text{O}_2$ 反应生成白色的 $\text{NH}_4\text{OOH}$ 固体,其中含有 $\text{NH}_4^+$ 和 $\text{OOH}^-$ 离子,但熔融时似乎只存在由氢键联系的 $\text{NH}_3$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ 分子.这导致其熔点只有 $25^\circ\text{C}$ ,明显低于一般的离子化合物.

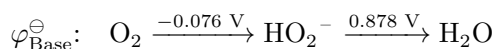


### 1.3.2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的氧化还原性

在酸性条件下,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>是很好的氧化剂,但在强氧化剂存在时也可以作为还原剂.

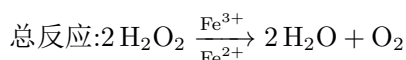
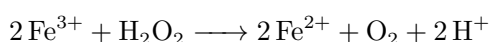
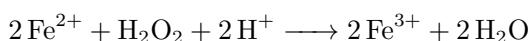


而在碱性条件下,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>是中等的氧化剂.



无论是作为氧化剂还是还原剂,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>在水溶液体系中都不会引入杂质.因此,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>是实验室中常用的氧化剂.

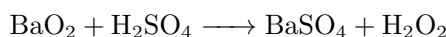
从标准电极电势看,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>容易发生歧化.这在由催化剂的存在下进行地十分迅速.事实上,这一分解反应的催化剂大多是那些处于氧化态时可以氧化H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,处于还原态时可以被H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化的物质.我们以Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>电对为例,催化反应的方程式为



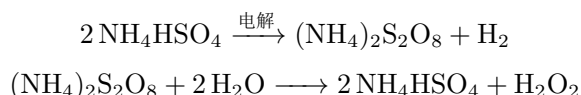
因此,在酸性溶液中还原电势处于0.68 V和1.77 V之间的物质理论上均可催化这一反应.各种过渡金属离子,例如Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>的存在都会加速这一反应.此外,光照或加热也可以促使H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解.因此需要将其存放在棕色瓶中在避光阴凉处保存,并加入稳定剂(常用的有Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>, Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>和8-羟基喹啉等).

### 1.3.3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的制备

J.L.Thenard于1818年首次通过酸化BaO<sub>2</sub>的方式后减压蒸除H<sub>2</sub>O的方式制得了H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



后来,人们采用电解-水解法制备H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



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H<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>直接合成H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,具体反应过程如下.

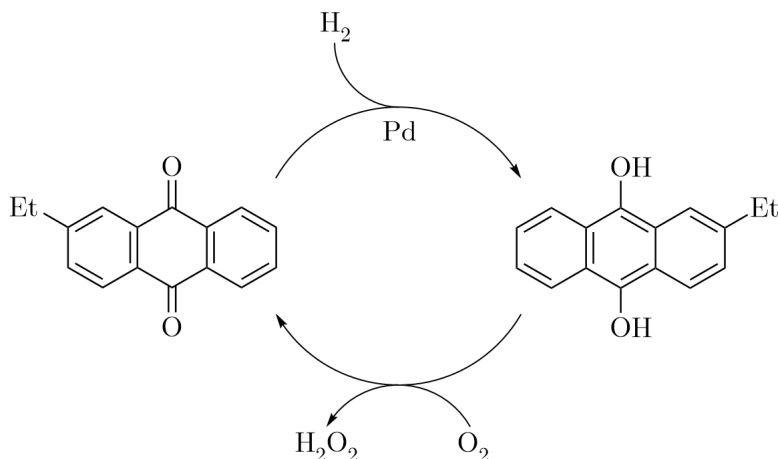


图 12: 乙基蒽醌法制备H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

工业上采取此方法大量地合成H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

## 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 $\text{OF}_2$ , $\text{HOF}$ 和 $\text{O}_2\text{F}_2$ 等.

### Substance $\text{OF}_2$

$\text{OF}_2$ 是一种无色,剧毒的气体,可以冷凝为淡黄色的液体.纯净的 $\text{OF}_2$ 对热稳定,直到 $200^\circ\text{C}$ 才开始分解.

### Substance $\text{HOF}$

$\text{HOF}$ 是一种白色固体,于 $-117^\circ\text{C}$ 熔化为淡黄色液体. $\text{HOF}$ 在室温下迅速地分解为 $\text{HF}$ 和 $\text{O}_2$ .

### Substance $\text{O}_2\text{F}_2$

$\text{O}_2\text{F}_2$ 是一种黄色固体,于 $-154^\circ\text{C}$ 熔化为淡黄色液体. $\text{O}_2\text{F}_2$ 极不稳定,甚至在 $-160^\circ\text{C}$ 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, $\text{OF}_2$ 和 $\text{HOF}$ 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 $\text{H}_2\text{O}$ 的键角数据):

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

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

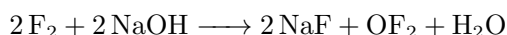
$$\text{H}_2\text{O} \quad \angle(\text{H}-\text{O}-\text{H}) = 104.5^\circ$$

$\text{HOF}$ 的键角明显比另外两者更小<sup>4</sup>.这一点可以用配体紧密堆积模型<sup>5</sup>(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 $\text{HOF}$ 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 $\text{H}$ 与 $\text{F}$ 之间距离为配体半径之和的条件<sup>6</sup>.

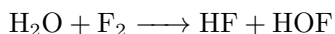
$\text{O}_2\text{F}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的结构相似.值得注意的是, $\text{O}_2\text{F}_2$ 中的 $\text{O}-\text{O}$ 键长为121.7 pm,明显小于 $\text{H}_2\text{O}_2$ 中的147.5 pm;而 $\text{O}_2\text{F}_2$ 中的 $\text{O}-\text{F}$ 键长为157.5 pm,明显大于 $\text{OF}_2$ 中的140.5 pm.这可能是由于氧原子的孤对电子对 $\sigma^*(\text{O}-\text{F})$ 轨道的超共轭效应削弱 $\text{O}-\text{F}$ 键而增强 $\text{O}-\text{O}$ 键所致.

### 1.4.2 氧的氟化物的合成

$\text{OF}_2$ 是上述三种化合物中最稳定的,其制备方式也比较简单,将 $\text{F}_2$ 通入 $\text{NaOH}$ 溶液即可:



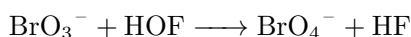
没有证据表明 $\text{OF}_2$ 能与水反应生成 $\text{HOF}$ ,因此 $\text{OF}_2$ 严格意义上不能称作次氟酸酐. $\text{HOF}$ 需要于低温下 $\text{F}_2$ 与 $\text{H}_2\text{O}$ 反应得到(最初是在 $\text{N}_2$ 气氛中将 $\text{F}_2$ 缓慢通过碎冰的表面而少量得到的):



而 $\text{O}_2\text{F}_2$ 则需要通过对 $\text{O}_2$ 和 $\text{F}_2$ 的混合气体低压放电得到.

### 1.4.3 $\text{HOF}$ 的反应

$\text{HOF}$ 具有强烈的氧化性.典型的反应如下.



鉴于 $\text{F}_2$ 能氧化 $\text{BrO}_3^-$ 为 $\text{BrO}_4^-$ ,这很可能就是反应体系中发生的主要反应之一.

<sup>4</sup>一种扯淡的解释是 $\text{H}$ 和 $\text{F}$ 之间的静电吸引作用.

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

<sup>6</sup>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 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的盐,其中含有过氧根阴离子 $\text{O}_2^{2-}$ .除了 $\text{Li}_2\text{O}_2$ 以外,其它碱金属的过氧化物都有着较好的热稳定性.

#### *Substance* $\text{Li}_2\text{O}_2$

过氧化锂,化学式为 $\text{Li}_2\text{O}_2$ ,外观为白色晶型固体. $\text{Li}_2\text{O}_2$ 的热稳定性尚可,在 $195^\circ\text{C}$ 以上开始分解为 $\text{Li}_2\text{O}$ .

工业上制备 $\text{Li}_2\text{O}_2$ 是让 $\text{LiOH}$ 与 $\text{H}_2\text{O}_2$ 反应后减压脱水而得.

#### *Substance* $\text{Na}_2\text{O}_2$

过氧化钠,化学式为 $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,外观为浅黄色粉末状固体. $\text{Na}_2\text{O}_2$ 是 $\text{Na}$ 在过量 $\text{O}_2$ 下燃烧的最终产物,直到约 $675^\circ\text{C}$ 以上才开始分解.

正如上面所说,直接对 $\text{Na}_2\text{O}$ 氧化就可以制备 $\text{Na}_2\text{O}_2$ .用这种方法制备 $\text{K}_2\text{O}_2$ , $\text{Rb}_2\text{O}_2$ 和 $\text{Cs}_2\text{O}_2$ 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.

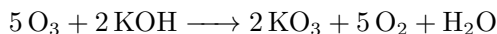
### 1.5.2 超氧化物

超氧化物 $\text{MO}_2$ 含有顺磁性的超氧根阴离子 $\text{O}_2^-$ .只有较大的阳离子( $\text{K}^+$ , $\text{Rb}^+$ , $\text{Cs}^+$ )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 $\text{Na}$ 和 $\text{Li}$ 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 $\text{MO}_3$ 中含有顺磁性的 $\text{O}_3^-$ .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 $\text{LiO}_3$ .

制备 $\text{MO}_3$ 的最佳方法是将 $\text{O}_3$ 与干燥的 $\text{MOH}$ 粉末作用,再用液氨萃取其中的 $\text{MO}_3$ .以 $\text{KO}_3$ 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

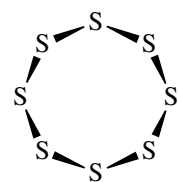
### 2.1 单质硫

#### 2.1.1 $S_8$ : $\alpha$ -正交硫, $\beta$ -单斜硫和 $\gamma$ -单斜硫

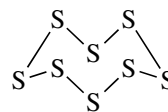
##### Substance 正交 $\alpha$ - $S_8$

硫最常见的,也是热力学上最稳定的单质为正交 $\alpha$ - $S_8$ (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



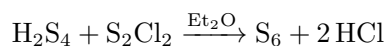
(b)  $S_8$ 分子的侧视图

图 13:  $S_8$ 分子的立体结构

加热 $\alpha$ - $S_8$ 至 $95.3^\circ\text{C}$ 可使其转变为 $\beta$ -单斜 $S_8$ .将硫熔融后缓慢冷却可以得到 $\gamma$ -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 $S_6$ : $\epsilon$ -硫

$\epsilon$ -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 $\text{O}_3$ 类似. $S_2$ 分子呈现紫色,结构与 $\text{O}_2$ 类似.

### 2.2 $-2$ 氧化态

#### 2.2.1 $\text{H}_2\text{S}$

我们照例从氢化物开始.

##### Substance $\text{H}_2\text{S}$

硫化氢,化学式为 $\text{H}_2\text{S}$ ,是无色的具有恶臭的剧毒气体. $\text{H}_2\text{S}$ 在空气中燃烧时发出浅蓝色的火焰. $\text{H}_2\text{S}$ 易溶于水,室温下在纯水中的溶解度<sup>7</sup>大约为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

$\text{H}_2\text{S}$ 是较弱的酸,并且是一种中等强度的还原剂.将 $\text{H}_2\text{S}$ 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.

<sup>7</sup>一般而言,气体的溶解度仅指该形态的饱和浓度,这与分析浓度是不同的.对于 $\text{H}_2\text{S}$ 而言,饱和时其浓度总是为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,与 $\text{HS}^-$ 或 $\text{S}^{2-}$ 的浓度无关.

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 <sub>2</sub>	方铅矿	PbS	雄黄	As <sub>4</sub> S <sub>4</sub>
雌黄	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	黄铁矿	FeS <sub>2</sub>	白铁矿	FeS <sub>2</sub>
辉锑矿	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	黄铜矿	CuFeS <sub>2</sub>	砷黄铁矿	FeAsS
辉铜矿	Cu <sub>2</sub> 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.

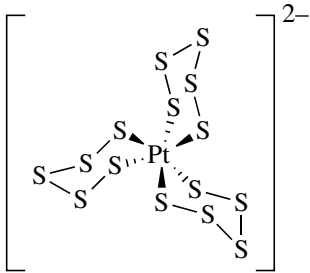


图 14:  $PtS_{15}^{2-}$  的结构

2.4 +4氧化态

2.4.1 SO<sub>2</sub>

SO<sub>2</sub>是硫的常见氧化物.

Substance **SO<sub>2</sub>**

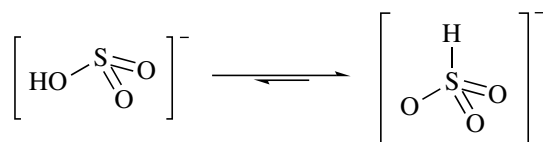
二氧化硫,化学式为SO<sub>2</sub>,是无色,有窒息性臭味的有毒气体.SO<sub>2</sub>的熔点为-75.5°C,沸点为-10.0°C.SO<sub>2</sub>气体易溶于水.

工业上大规模制备SO<sub>2</sub>是由硫或H<sub>2</sub>S在空气中燃烧,或煅烧黄铁矿.SO<sub>2</sub>也是一种常见的大气污染物.工业上生产的SO<sub>2</sub>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.

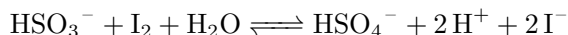
2.4.2 亚硫酸及其盐

亚硫酸仅存在于低浓度的SO<sub>2</sub>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.

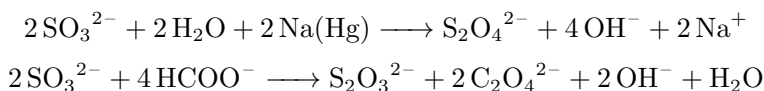
亚硫酸氢根 $HSO_3^-$ 有两种互变异构体.占主要的那种是具有 $C_{3v}$ 对称性的 $HSO_3^-$ 而非 $HOSO_2^-$ .

图 15:  $\text{HSO}_3^-$  的两种互变异构体的结构

$\text{HSO}_3^-$  和  $\text{SO}_3^{2-}$  为中等强度的还原剂.它们与  $\text{I}_2$  能发生定量的反应:

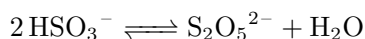


在强还原剂的存在下,它也能被还原:

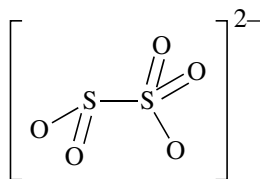


### 2.4.3 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$

与  $\text{H}_2\text{SO}_3$  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  $\text{HSO}_3^-$  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

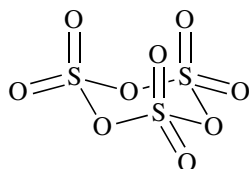
### 2.5.1 $\text{SO}_3$

$\text{SO}_3$  也是硫的常见氧化物.

#### Substance $\text{SO}_3$

三氧化硫,化学式为  $\text{SO}_3$ ,是无色针状固体或液体,有刺激性气味.  $\text{SO}_3$  的熔点为  $16.9^\circ\text{C}$ ,沸点为  $45^\circ\text{C}$ ,极易溶于水.

气态的  $\text{SO}_3$  为平面型分子.液态的  $\text{SO}_3$  主要为其三聚体  $\text{S}_3\text{O}_9$ ,其结构如下.

图 17:  $\text{SO}_3$  的三聚体的结构

固态  $\text{SO}_3$  有两种晶型,一种是由  $\text{S}_3\text{O}_9$  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<sup>8</sup>.

<sup>8</sup> 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  $\alpha$  爆炸.

工业上制备SO<sub>3</sub>通常在催化剂(例如V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)的存在下氧化SO<sub>2</sub>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<sub>4</sub>

这种化合物中含有过氧键,实际上可以写作SO<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>).注意,其中的S为三配位,并没有三元环,否则张力将太大.

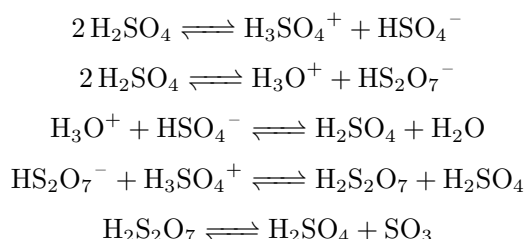
### 2.5.3 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

硫酸是一种重要的物质.

#### Substance H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

硫酸,化学式为H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中都作为碱存在.少数物质,例如H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,HSO<sub>3</sub>F等可以作为酸将H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>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<sub>2</sub>O,那么最好将其写作H<sub>3</sub>OHSO<sub>4</sub>或H<sub>2</sub>O·nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的形式.

稀硫酸的性质,主要是SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和H<sup>+</sup>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<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>与H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

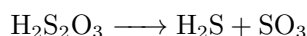
无水过一硫酸H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>(亦被称作Caro酸)可由无水过氧化氢和氯磺酸反应值得,然而此物质少有用处,主要作为电解法制备H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>及其盐的副产物而出现.

过二硫酸H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>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.(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>和K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>是过二硫酸的两种最重要的盐,它们都易溶于水(但K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>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<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,O和OH等,电对S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>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<sup>9</sup>.一种典型的分解方式为

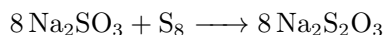


<sup>9</sup>这也是碘量法需要控制溶液pH在近中性的原因

硫代硫酸盐则相对稳定得多,可以由 $\text{HS}^-$ 与 $\text{HSO}_3^-$ 反应制得:



也可以由 $\text{SO}_3^{2-}$ 与硫单质的反应制得:

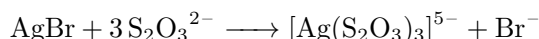


$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的结构与 $\text{SO}_4^{2-}$ 极为相似,只是把其中一个端基O替换为S即可.

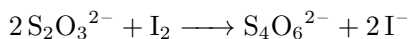
#### Substance $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

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 $48.5^\circ\text{C}$ ,易溶于水.

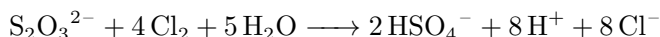
海波在照相业<sup>10</sup>中用作定影剂,用于溶解未反应的 $\text{AgBr}$ ,反应的方程式为



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 $\text{I}_2$ 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 $\text{S}^{\text{VI}}$ :

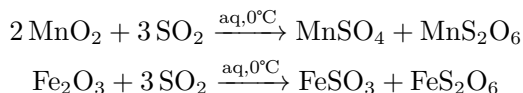


$\text{Br}_2$ 的氧化性介于 $\text{I}_2$ 和 $\text{Cl}_2$ 之间,根据不同条件, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 可作为单电子或八电子还原剂.用也 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和 $\text{Br}_2$ 的浓溶液进行滴定,然后将两种溶液各稀释100倍再进行滴定,将发现 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的滴定度正好增加为8倍.

## 2.7 连硫酸及其盐

### 2.7.1 连二硫酸及其盐

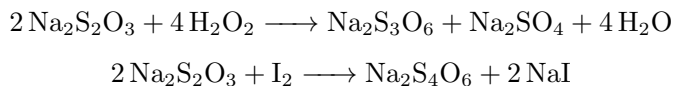
连二硫酸盐通常可由亚硫酸盐进行氧化制得.工业上由水合 $\text{MnO}_2$ 或 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的悬浊液对 $\text{SO}_2$ 的水溶液进行氧化即得相应的连二硫酸盐:



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 $\text{H}_2\text{S}$ 与 $\text{SO}_2$ 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:



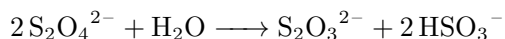
连五硫酸和连六硫酸盐的制备过程较复杂,这里就不再介绍了.

<sup>10</sup> 尽管这一行业现在已经很少用这种古老的办法摄影了.

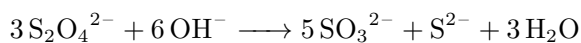


## 2.8 连二亚硫酸及其盐

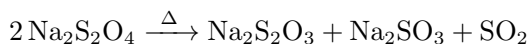
连二亚硫酸的无水盐是稳定的,但在酸性条件下将发生分解:



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:

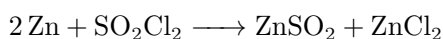


$\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  具有明显的重叠式结构,并且S-S键明显偏长.事实上, $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  的水溶液中也有少量 $\text{SO}_2^{\bullet-}$  存在.

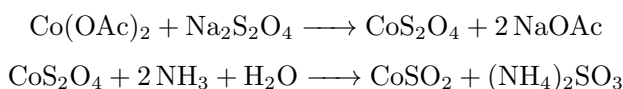
用Zn粉等还原剂或电解还原 $\text{SO}_3^{2-}$  即可制得 $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ .连二亚硫酸盐在工业上广泛用作还原剂;它还可以还原各种重金属离子.这类反应较多地被用于净化污水.

## 2.9 次硫酸及其盐

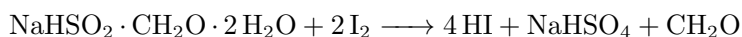
次硫酸盐 $\text{H}_2\text{SO}_2$ 极不稳定,只能以盐的形式存在.用锌作用于 $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ 的乙醚溶液,可制得次硫酸锌:



将 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 溶液反应,然后加入过量的 $\text{NH}_3$ ,即可得到棕色的次硫酸钴晶体:



甲醛次硫酸氢钠 $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 就是俗称的雕白粉,具有很强的还原性,例如将 $\text{I}_2$ 还原为 $\text{I}^-$ :



甲醛次硫酸氢钠在印染工业中常用作拔染剂,在制糖工业中则常作为漂白剂.

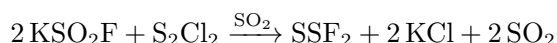
## 2.10 硫的卤化物与卤氧化物

### 2.10.1 硫的氟化物

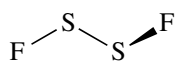
硫的氟化物的性质和其它卤素的卤化物有一定程度的区别,因此分开讨论.

#### 1 $\text{S}_2\text{F}_2$

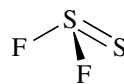
硫和 $\text{AgF}$ 在干燥的容器中氟化可以得到 $\text{FSSF}$ .在有碱金属氟化物存在时,这种物质容易异构化形成 $\text{SSF}_2$ .这是一个简单的键合异构的例子.当然, $\text{SSF}_2$ 本身也可以由 $\text{SO}_2$ 溶剂中的 $\text{KF}$ 与 $\text{S}_2\text{Cl}_2$ 反应得到:



两者的结构示意图如下.



(a)  $\text{FSSF}$ 的结构



(b)  $\text{SSF}_2$ 的结构

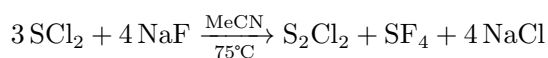
图 18: 两种 $\text{S}_2\text{F}_2$ 的结构

## 2 SF<sub>2</sub>

SF<sub>2</sub>的稳定性并不如与它相似的H<sub>2</sub>S或SCl<sub>2</sub>,因而难以得到.这种化合物需要KF对SCl<sub>2</sub>氟化后的一系列硫的氟化物中分离制得.

## 3 SF<sub>4</sub>

相比前面几种物质,SF<sub>4</sub>是一种稳定得多的氟化物.SF<sub>4</sub>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<sub>4</sub>的有趣的衍生结构是(H<sub>2</sub>C)SF<sub>4</sub>,它和SOF<sub>4</sub>一样具有三角双锥结构,轴向的F向远离端基O或CH<sub>2</sub>的方向偏移.值得注意的是,CH<sub>2</sub>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.

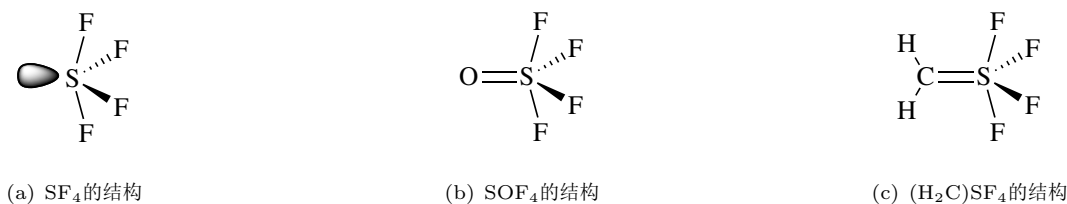


图 19: SF<sub>4</sub>及其衍生物的结构

SF<sub>4</sub>遇潮气迅速分解,并立即水解生成HF和SO<sub>2</sub>.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<sub>6</sub>

六氟化硫SF<sub>6</sub>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<sup>11</sup>,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.

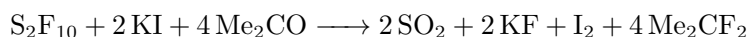
近年来的最新观点认为SF<sub>6</sub>中的S并非VSEPR理论所认为的d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup>杂化,而是采取sp杂化与两个F成键,其余四个F则与S通过电性作用结合.经过平均化后,形成了正八面体的SF<sub>6</sub>分子.

## 5 S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>

对硫的不完全氟化可以得到S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>分子.它的结构可以看作是两个SF<sub>6</sub>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<sub>2</sub>F<sub>10</sub>采取交错式结构,其中的S-S键也较长且弱.

S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>的反应性介于SF<sub>4</sub>与SF<sub>6</sub>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<sub>4</sub>不同;它作为剧毒物质也不同于SF<sub>6</sub>.S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>在15°C时迅速发生歧化,分解生成SF<sub>4</sub>和SF<sub>6</sub>.

S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>可以在丙酮溶液中氧化KI而析出I<sub>2</sub>.一个小把戏是还原产生的SF<sub>4</sub>可以对丙酮进行氟化,因此反应的方程式应当为:



下面是SF<sub>6</sub>和S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>的结构.



图 20: SF<sub>6</sub>和S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>的结构

<sup>11</sup>少量吸入SF<sub>6</sub>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.

### 2.10.2 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 $\text{SCl}_2$ 和 $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,它们都是重要的化工产品.

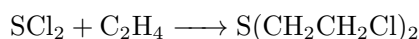
#### *Substance* $\text{SCl}_2$

二氯化硫,化学式为 $\text{SCl}_2$ ,是有毒且有恶臭味的樱桃红色液体,易挥发,熔点为 $-122^\circ\text{C}$ ,沸点为 $59^\circ\text{C}$ .

#### *Substance* $\text{S}_2\text{Cl}_2$

二氯化二硫,化学式为 $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,是有毒且有恶臭味的金黄色液体,熔点为 $-76^\circ\text{C}$ ,沸点为 $138^\circ\text{C}$ .

$\text{S}_2\text{Cl}_2$ 在热力学上比 $\text{SCl}_2$ 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 $\text{S}_2\text{Cl}_2$ 的生成. $\text{SCl}_2$ 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.

### 2.10.3 硫的氯氧化物

硫可以形成两个主要系列的卤氧化物,即 $\text{S}^{\text{IV}}\text{OX}_2$ 和 $\text{S}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{X}_2$ .我们主要介绍亚硫酰氯 $\text{SOCl}_2$ 和硫酰氯 $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ .

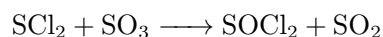
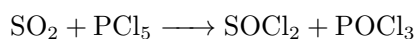
#### *Substance* $\text{SOCl}_2$

亚硫酰氯,化学式为 $\text{SOCl}_2$ ,是无色易挥发的液体,熔点为 $-101^\circ\text{C}$ ,沸点为 $76^\circ\text{C}$ .

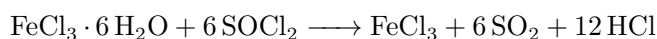
#### *Substance* $\text{SO}_2\text{Cl}_2$

硫酰氯,化学式为 $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,也是无色易挥发的液体,熔点为 $-54^\circ\text{C}$ ,沸点为 $69^\circ\text{C}$ .

$\text{SOCl}_2$ 可以由 $\text{SO}_2$ 氯化得到,亦可以由 $\text{SCl}_2$ 被 $\text{SO}_3$ 氧化得到:



$\text{SOCl}_2$ 能与 $\text{H}_2\text{O}$ 剧烈作用,,可以对容易水解的无机卤化物进行脱水.以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为例:



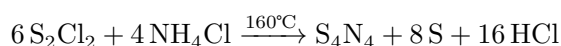
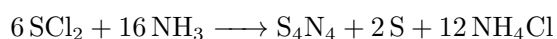
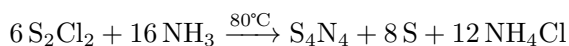
与DMSO一样, $\text{SOCl}_2$ 也可以作为溶剂使用.

工业上用活性炭或 $\text{FeCl}_3$ 为催化剂,将 $\text{SO}_2$ 直接氯化就可以得到 $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ .这也是一种有用的氯化试剂.

## 2.11 硫的氮化物

### 2.11.1 二元硫氮化合物

这类物质中最重要的是 $\text{S}_4\text{N}_4$ .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.

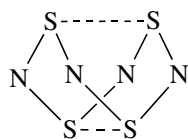
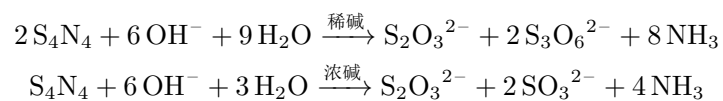


图 21:  $S_4N_4$ 的立体结构

$S_4N_4$ 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:



## 2.12 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

$\alpha$ 、 $\beta$ 和 $\gamma$ -Se 这三种硒单质均为红色晶体,属于单斜晶系.和正交 $\alpha$ -硫一样,这三种晶型都由 $\text{Se}_8$ 分子构成,其结构与 $\text{S}_8$ 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.

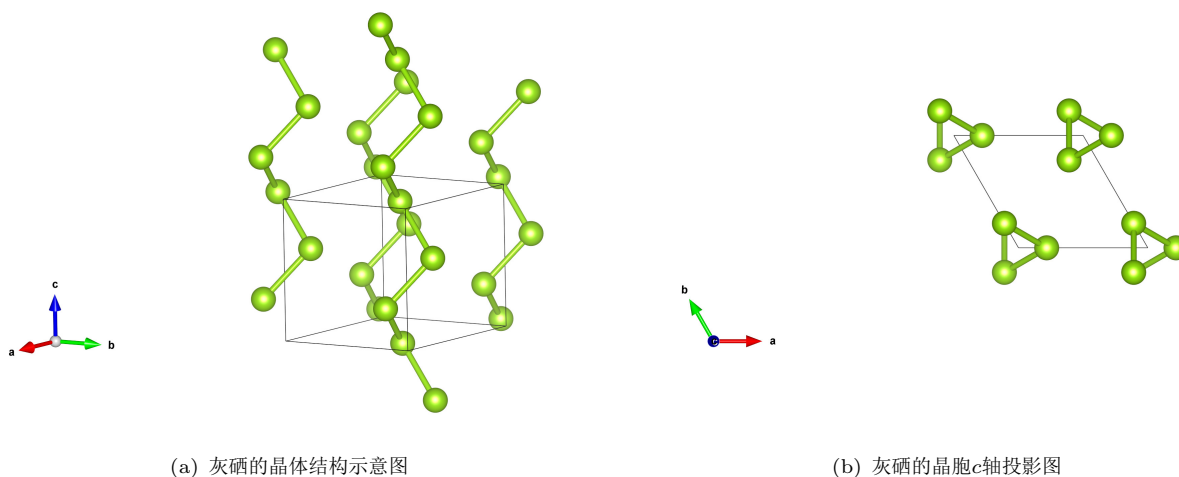


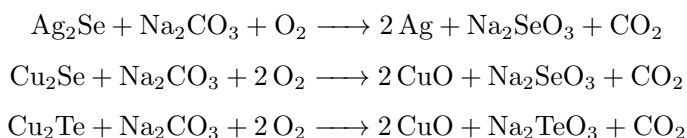
图 22: 灰硒的晶体结构

**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 $\text{Se}_n$ 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

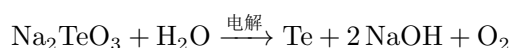
**工业生产** 电解精炼铜时的阳极泥是Se和Te的主要来源.典型的工序是加入 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 并鼓入空气进行焙烧,产生对应的钠盐:



为了分离Se和Te,也可以不加 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,让 $\text{SeO}_2$ 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 $\text{H}_2\text{SeO}_3$ 留在溶液中,再用 $\text{SO}_2$ 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 $\text{Fe}^{2+}$ 的绿色.此外,硒还用做静电复印中的光导体.

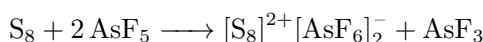
碲的产量比硒小得多,在工业中的应用也有限.

## 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 $\text{S}_n^{2+}$ 离子.

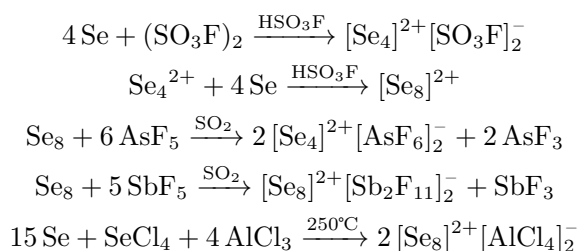
硫在惰性溶剂(如 $\text{SO}_2$ )中极易被 $\text{SbF}_5$ 或 $\text{AsF}_5$ 定量氧化为深蓝色的 $\text{S}_8^{2+}$ 离子,例如:



在前述黄色的溶液中含有 $\text{S}_4^{2+}$ ,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 $\text{S}_{19}^{2+}$ .

### 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.由于Se和Te的电负性更低,原子体积更大,因此承受正电荷的能力也更强,相应的离子也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:



$\text{Se}_4^{2+}$ 是黄色的,而 $\text{Se}_8^{2+}$ 则是绿色的.后来,通过 $\text{SbF}_5$ 与过量Se在 $\text{SO}_2$ 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.

$\text{Te}_4^{2+}$ 是亮红色的,而 $\text{Te}_8^{2+}$ 尚未得到.在 $\text{AsF}_3$ 溶剂中用 $\text{AsF}_5$ 氧化Te可以生成棕色的晶体 $[\text{Te}_6][\text{AsF}_6]_4 \cdot 2 \text{AsF}_3$ :



$\text{Te}_6^{4+}$ 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 $\text{Cl}_2$ 化合成 $\text{Te}_3\text{Cl}_2$ ,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. $\text{Te}_2\text{I}$ 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 $\text{Te}_2\text{I}$ 有一定类似之处.



图 24:  $\text{Te}_2\text{I}$ 和 $\beta\text{-TeI}$ 的结构

#### 3.3.2 Se, Te的四卤化物

$\text{SeF}_4$ 具有与 $\text{SF}_4$ 相似的结构.而 $\text{TeF}_4$ 中的Te则通过桥连F原子形成了长链结构.

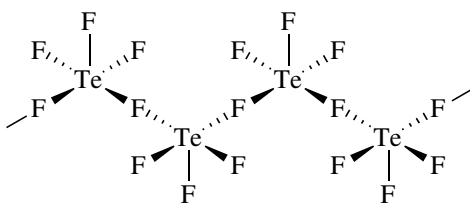


图 25:  $\text{TeF}_4$ 的长链结构

$\text{TeCl}_4$ 的结构则值得探究.在正常情况下, $\text{TeCl}_4$ 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 $\text{TeCl}_6^{2-}$ .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.

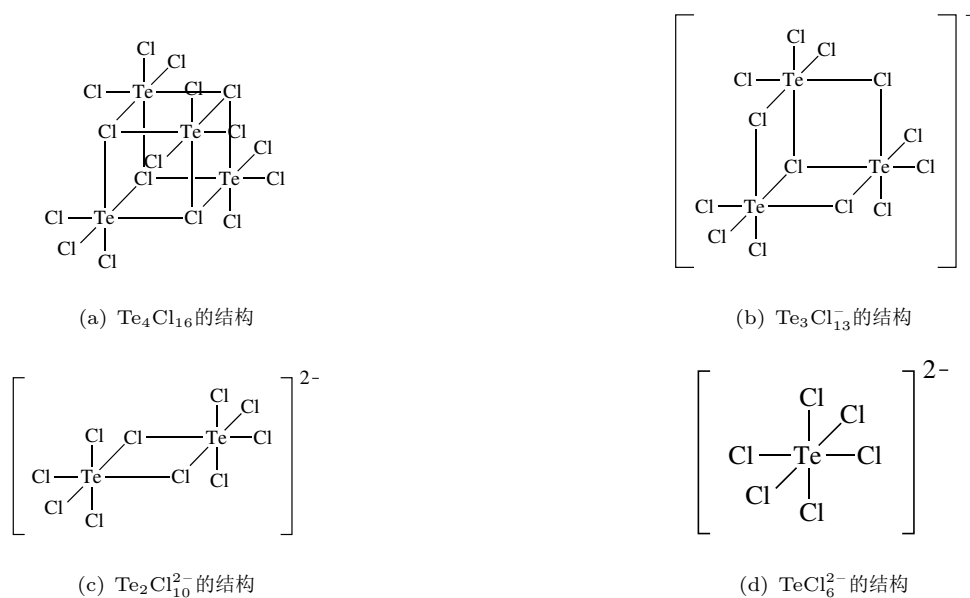


图 26:  $\text{Te}_4\text{Cl}_{16}$ 及其衍生结构

当然,我们有更好的画法表示上面的离子.

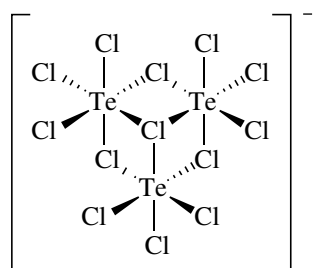
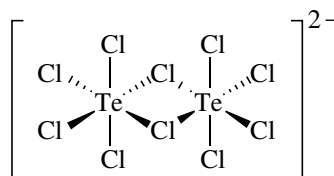
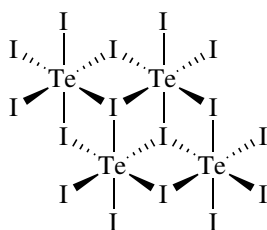
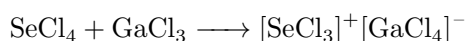
(a)  $\text{Te}_3\text{Cl}_{13}^-$  的结构(b)  $\text{Te}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$  的结构

图 27: 更好的绘制方法

而 $\text{TeI}_4$ 虽然也形成四聚体,但结构与 $\text{TeCl}_4$ 亦有所不同.

图 28:  $\text{Te}_4\text{I}_{16}$  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 $\text{SeF}_6$ 与 $\text{TeF}_6$ ,以及挥发性液体 $\text{TeClF}_5$ 与 $\text{TeBrF}_5$ .

## 3.4 Se, Te的-2价化合物

### Substance $\text{H}_2\text{Se}$

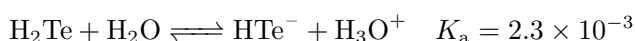
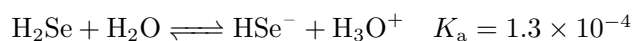
硒化氢,化学式为 $\text{H}_2\text{Se}$ ,是无色,有恶臭,有毒的气体,可溶于水,溶解度与 $\text{H}_2\text{S}$ 相近.

### Substance $\text{H}_2\text{Te}$

碲化氢,化学式为 $\text{H}_2\text{Te}$ ,是无色,有恶臭,有毒的气体,可溶于水,溶解度与 $\text{H}_2\text{S}$ 相近.

$\text{H}_2\text{Se}$ (与 $\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{H}_2\text{S}$ 相似)可用相应的单质在 $350^\circ\text{C}$ 以上直接化合制得,但由于 $\text{H}_2\text{Te}$ 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. $\text{TiCl}_3$ 在缓冲溶液中还原 $\text{Na}_2\text{TeO}_3$ 也可以制得 $\text{H}_2\text{Te}$ .

$\text{H}_2\text{Se}$ 和 $\text{H}_2\text{Te}$ 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 $\text{SeO}_2$

二氧化硒,化学式为 $\text{SeO}_2$ ,白色固体,密封时在 $340^\circ\text{C}$ 熔化为黄色液体. $\text{SeO}_2$ 极易溶于水形成亚硒酸 $\text{H}_2\text{SeO}_3$ .

在热力学上, $\text{SeO}_2$ 相较 $\text{SO}_2$ 和 $\text{TeO}_2$ 氧化性更强,容易被 $\text{NH}_3$ , $\text{N}_2\text{H}_4$ 或 $\text{SO}_2$ 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 $\text{SeO}_2$ 是以 $\{\text{SeO}_3\}$ 角锥体共用O原子形成的长链结构,示意如下.

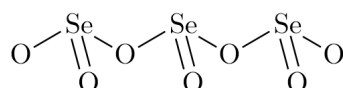
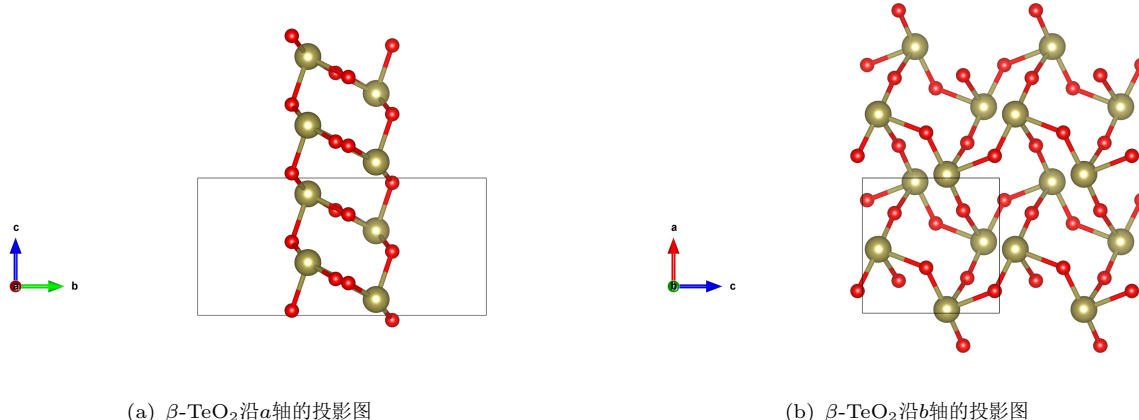


图 29: 固态 $\text{SeO}_2$ 的长链结构

##### Substance $\text{TeO}_2$

二氧化碲,化学式为 $\text{TeO}_2$ .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 $\alpha\text{-TeO}_2$ . $\text{TeO}_2$ 在 $733^\circ\text{C}$ 熔化为红色液体. $\text{TeO}_2$ 极易溶于水形成亚碲酸 $\text{H}_2\text{TeO}_3$ .

自然界中的 $\text{TeO}_2$ 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

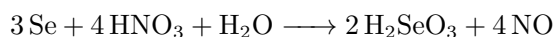
图 30:  $\beta\text{-TeO}_2$ 的晶体结构

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 $\text{H}_2\text{SeO}_3$ 和亚碲酸 $\text{H}_2\text{TeO}_3$ ,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.

$\text{H}_2\text{SeO}_3$ 最佳的制备方法是 $\text{SeO}_2$ 水溶液缓慢结晶,或者用稀 $\text{HNO}_3$ 氧化Se粉而得到:



而 $\text{H}_2\text{TeO}_3$ 则可以由碲的四卤化物水解得到.

$\text{H}_2\text{SeO}_3$ 和 $\text{H}_2\text{TeO}_3$ 都是二元中强酸.

### 3.6 Se, Te的+6价化合物:氧化物和含氧酸

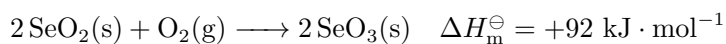
#### 3.6.1 氧化物

$\text{SeO}_3$ 和 $\text{TeO}_3$ 具有比较明显的区别.

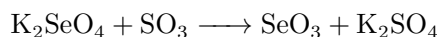
##### Substance $\text{SeO}_3$

三氧化硒,化学式为 $\text{SeO}_3$ ,是白色吸湿性的固体,在 $118^\circ\text{C}$ 熔融,容易升华,在 $165^\circ\text{C}$ 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 $\text{SeO}_2$ 被氧化为 $\text{SeO}_3$ 吸热:



因此,最好通过 $\text{K}_2\text{SeO}_4$ 与 $\text{SO}_3$ 的反应制备 $\text{SeO}_3$ :



固态的 $\text{SeO}_3$ 以环状四聚体 $\text{Se}_4\text{O}_{12}$ 的形式存在,其结构示意图如下.

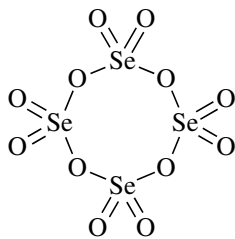


图 31: 环状四聚体 $\text{Se}_4\text{O}_{12}$ 的结构

##### Substance $\text{TeO}_3$

三氧化碲,化学式为 $\text{TeO}_3$ .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 $\text{SeO}_3$ 不同, $\text{TeO}_3$ 不与水作用,自身反应性也较差.

#### 3.6.2 含氧酸

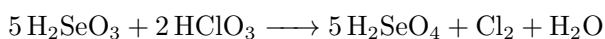
同样地,+6价的Se和Te的含氧酸也具有比较明显的区别.

##### Substance $\text{H}_2\text{SeO}_4$

硒酸,化学式为 $\text{H}_2\text{SeO}_4$ .无水 $\text{H}_2\text{SeO}_4$ 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.

$\text{H}_2\text{SeO}_4$ 在很多方面与 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 相似: $\text{H}_2\text{SeO}_4$ 的 $K_{\text{a}1}$ 很大,而 $K_{\text{a}2} = 1.2 \times 10^{-2}$ 亦与 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 相近;硒酸盐与硫酸盐相似,这二类盐都生成一系列矾类; $\text{Se}^{\text{VI}}$ 也能生成多聚的酸 $\text{H}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ 等.但与 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 不同的是, $\text{H}_2\text{SeO}_4$ 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 $\text{H}_2\text{SeO}_3$ 制备 $\text{H}_2\text{SeO}_4$ ,例如:



等等.

$\text{Te}^{\text{VI}}$ 的含氧酸主要是原碲酸 $\text{H}_6\text{TeO}_6$ .

*Substance* **H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub>**

原碲酸,化学式为H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub>,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)<sub>6</sub>分子构成,在溶液中也是如此.与H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>或H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>不同,H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub>是弱酸,其 $K_{a1} = 2 \times 10^{-8}$ .

H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub>可以由氧化剂氧化Te或TeO<sub>2</sub>制备.同时,H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub>也是一种中等强度的氧化剂.