

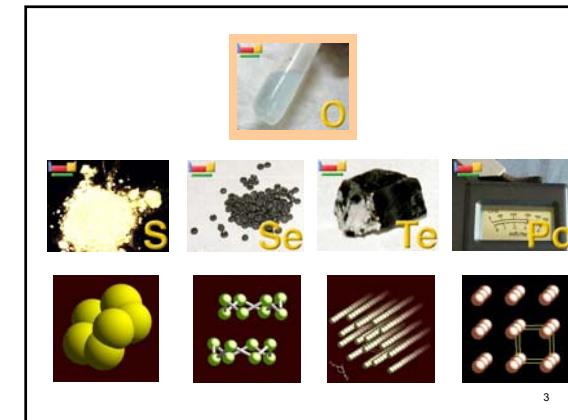
**第13章 氧族元素
(Oxygen family elements)**

§ 1 氧族元素的通性
§ 2 氧及其化合物
§ 3 硫及其化合物
§ 4 硒、碲的化合物

§ 1 氧族元素的通性

一、概述

氧族 元 素	O(氧)	S(硫)	Se(硒)	Te(碲)	Po(钋)
非金属	非金属	准金属	准金属	放射性 元素	
存 在	单质或矿物	共生于重金属硫化物中			
价层电 子构型	$2s^22p^4$	$3s^23p^4$	$4s^24p^4$	$5s^25p^4$	$6s^26p^4$
电负性	3.44	2.58	2.55	2.10	2.00
氧化值	-2, -1	±2, 4, 6	±2, 4, 6	2, 4, 6	2, 6
晶 体	分子 晶体	分子 晶体	红硒(分子晶体) 灰硒(链状晶体)	链状 晶体	金属 晶体



二、氧族元素的存在

- 氧是地球上含量最多的元素，它是燃烧和呼吸不可缺少的气体。
- 硫在史前就为人们所知，炼丹术的方士们称它为“黄芽”，印度梵文“鲜黄色”。

黄铁矿(FeS_2)	方铅矿(PbS)
朱砂矿(HgS)	闪锌矿(ZnS)
黄铜矿(CuFeS_2)	石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
重晶石(BaSO_4)	芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

- 硒和碲是分散的稀有元素，典型的半导体材料。硒最特殊的性质是在光照射下导电性可提高近千倍，是光导材料，可制光电管；碲仅有一种螺旋型链状结构的晶形，它的毒性较大。
- 钋为放射性元素，居里夫人为纪念她的祖国波兰而取名，半衰期为 138.38 天。

§ 2 氧及其化合物

单质氧有两种同素异形体 $\begin{cases} \text{O}_2 \\ \text{O}_3 \end{cases}$

一、氧分子 (O_2)

$\text{O}_2 \quad \text{O}_2^- \quad \text{O}_2^{2-} \quad \text{O}_2^+$

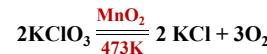
$\text{O}_2: [\text{He}_2](\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_y}^*)^1(\pi_{2p_z}^*)^1$

性质：无色无味的气体，在水中的溶解度很小。

用途：医疗急救、高空飞行等，氧的工业用途主要是炼钢，生产 1 吨钢约需消耗 1 吨氧。

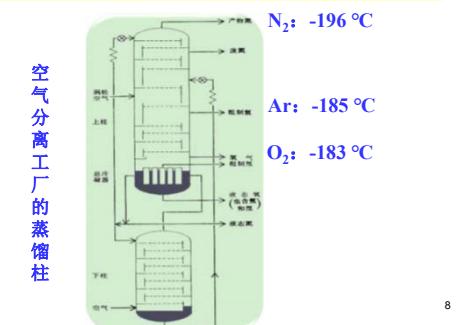
制备方法：**1、化学法**

- ♪ 金属氧化物加热分解: $2 \text{HgO} \xrightarrow{\Delta} 2 \text{Hg} + \text{O}_2$
- ♪ 过氧化物加热分解: $2 \text{BaO}_2 \xrightarrow{\Delta} 2 \text{BaO} + \text{O}_2$
- ♪ 加热分解 NaNO_3 : $2\text{NaNO}_3 \xrightarrow{\Delta} 2 \text{NaNO}_2 + \text{O}_2$
- ♪ 催化加热分解 KClO_3 (常用):



7

2、物理法(工业制法): 空气深冷精馏(气体液化技术, 利用沸点差异)和可望成为工业生产的膜分离技术, 它们总是同时得到 O_2 和 N_2 。

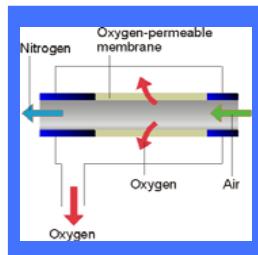


8

在常压下, 氧气和氮气的沸点分别约为 -183°C , -196°C 。干燥空气在加压、降温时, _____先液化。液态空气蒸发时, _____先汽化, 留下的是_____。

答案: 氧气, 氮气, 氧气

9

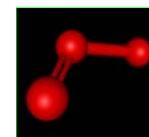


氮—氧膜分离器示意图

10

二、臭氧 (Ozone)

有鱼腥味的淡蓝色气体。

**1、产生**

A blue gas, dark blue liquid;
Pungent smell;
Cover the Earth (3mm)

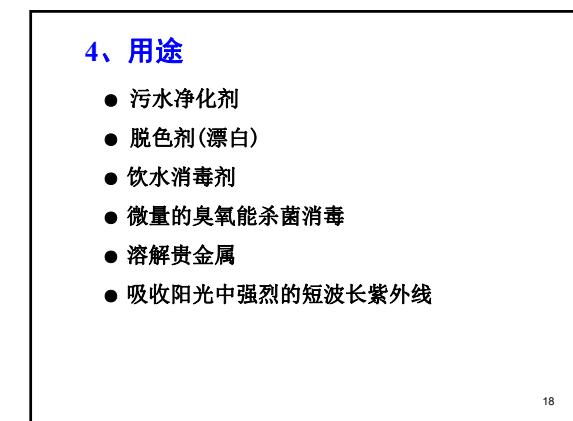
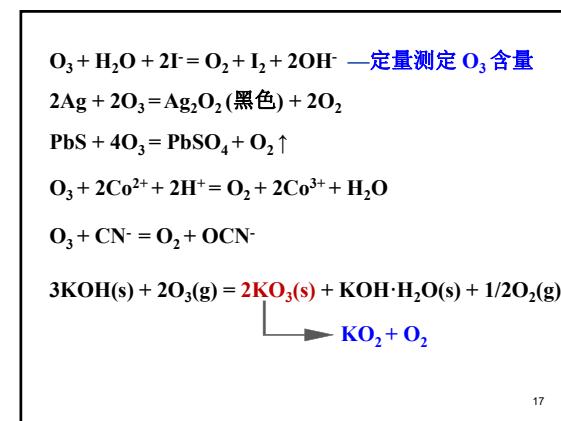
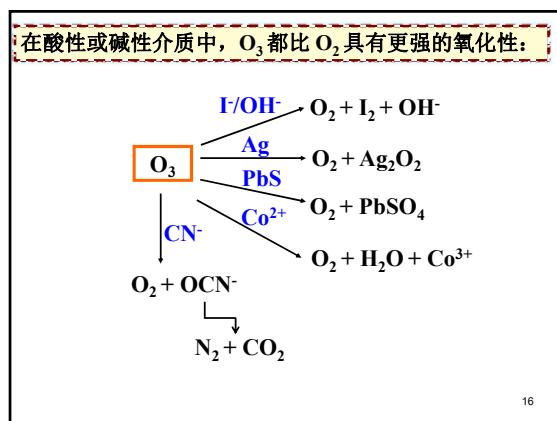
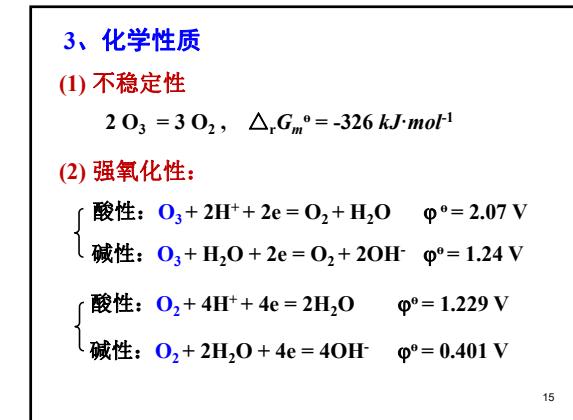
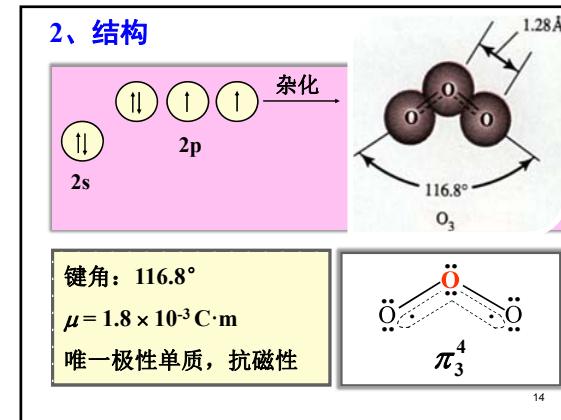
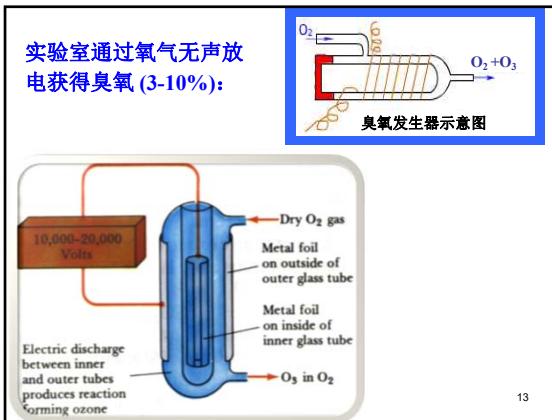


11

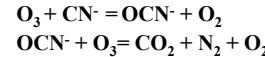
雷雨时空气中的氧受电火花的作用产生少量臭氧



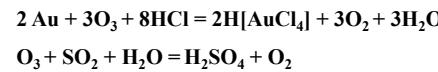
12



例如，处理电镀工业含 CN^- 废液时基于以下反应：

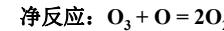
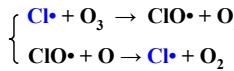


金在 O_3 作用下可以迅速溶解于 HCl ， O_3 还能从 SO_2 的低浓度废气中制 H_2SO_4 。



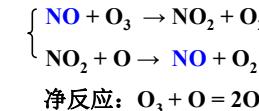
19

大气还原性气体污染物，如：氯氟烃、 SO_2 、 CO 、 H_2S 、 NO 、 NO_2 等与 O_3 反应，导致 O_3 浓度降低。



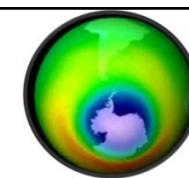
由此可见：Cl 原子大量消耗 O_3 。

20



由此可见： NO_2 、 NO 分子能大量消耗 O_3 。

21



南极臭氧层空洞

臭氧层破坏的危害



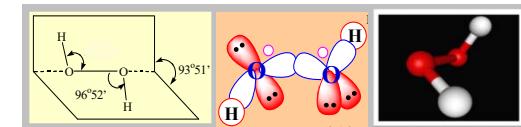
臭氧层的破坏

卫星观测资料表明，自20世纪70年代末以来，全球臭氧总量明显减少，1979-1990年，全球臭氧总量大致下降了3%。南极附近臭氧量减少尤为严重，出现了“南极臭氧层空洞”。平流层臭氧量的减少，除了受太阳活动等自然因素的影响外，人类使用消耗臭氧的物质也是重要原因。人们使用冰箱、空调等释放出的氟氯烃化合物，上升到平流层后，通过光化学反应大量消耗臭氧。据研究，大气中的臭氧总量减少1%，到达地面的太阳紫外线辐射就会增加2%，这一方面直接危害人体健康，另一方面还对生态环境和农林牧渔业造成破坏。为此，臭氧层保护被认为是当今全球最重要的环保项目之一。为了保护臭氧层，国际社会多次召开会议，要求各国减少并逐步禁止氟氯烃等消耗臭氧层物质。

23

三、过氧化氢 (H_2O_2) (Hydrogen peroxide)

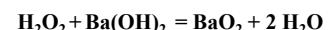
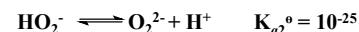
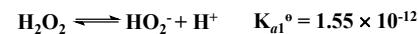
1、结构和性质



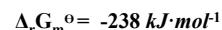
结构: O 为 sp^3 杂化

24

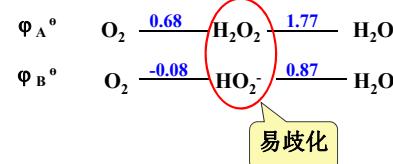
(1) H_2O_2 弱酸性 (比水稍强, 比 HCN 弱)



(2) H_2O_2 不稳定 (由于分子中的过氧键引起)



25



高纯的 H_2O_2 在不太高的温度下还是相当稳定的, 例如 90% H_2O_2 在 325 K 时每小时仅分解 0.001%, 它的分解与外界条件有密切关系:

26

- 温度: $2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) \xrightarrow{>426\text{K}} 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$

- 杂质: 重金属离子 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 等以及有机物的混入;

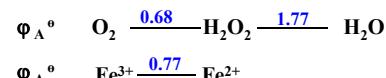
- 光照: 波长为 $320 \sim 380 \text{ nm}$ 的光可促使分解;

- 介质: 在碱性介质中分解速率比在酸性介质中快。

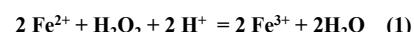
为了阻止分解, 可采取: 市售约为 30% 水溶液, 用棕色瓶装, 放置在避光及阴凉处, 有时加入少量 Na_2SnO_3 或 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 作稳定剂。

27

金属离子对 H_2O_2 的催化分解



在酸性介质中, 以 Fe^{2+} 为催化剂:

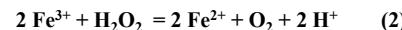


$$E^\circ = \varphi^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - \varphi^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$$

$$= 1.77 - 0.77$$

= 1.00 V > 0, 能自发正向进行。

28



$$E^\circ = \varphi^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - \varphi^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2)$$

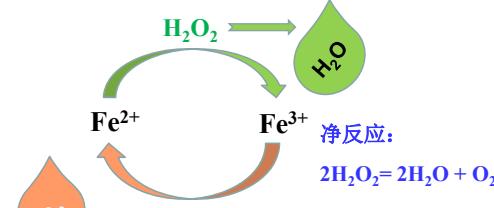
$$= 0.77 - 0.68$$

= 0.09 V > 0, 能自发正向进行。

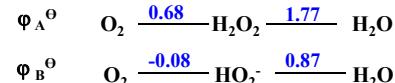


小结: 在酸性介质中, 电极电势处于 $0.68 \sim 1.77 \text{ V}$ 之间的物质均能催化 H_2O_2 的分解。

29



30

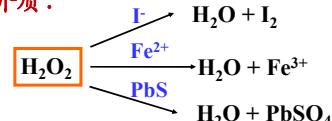
(3) H₂O₂ 既有氧化性又有还原性

H₂O₂ 氧化性强，还原性弱，是一种“清洁的”氧化剂和还原剂。

31

(a) 在酸性介质中，稀的(3%)或30%的H₂O₂溶液氧化性强，还原性很弱；碱性介质中也可作氧化剂。

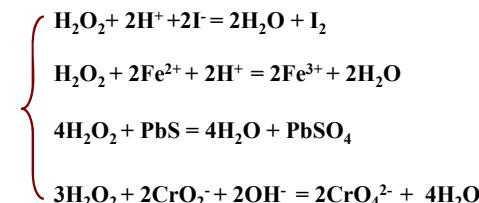
酸性介质：



碱性介质：

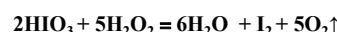
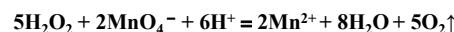
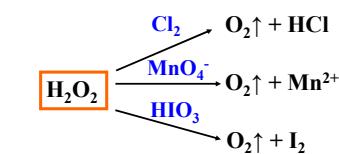


32

作氯化剂：

33

(b) 但酸性介质还原性很弱，只有遇到强氧化剂如Cl₂、KMnO₄、HIO₃等才作还原剂：



34

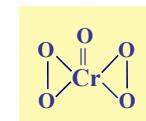
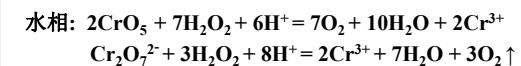
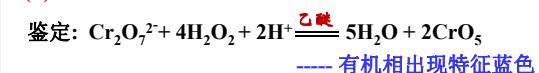
摇摆反应 (oscillating reaction)

若把HIO₃和H₂O₂混合在一起，并在溶液中加少量淀粉溶液，会出现什么现象？



反复重现以上现象，直至H₂O₂消耗。

35

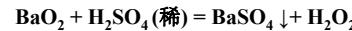
(4) 检验

二过氧合铬 CrO₅ 的结构式

36

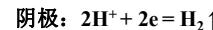
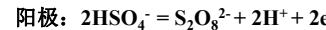
2、制备和用途

(1) 实验室法



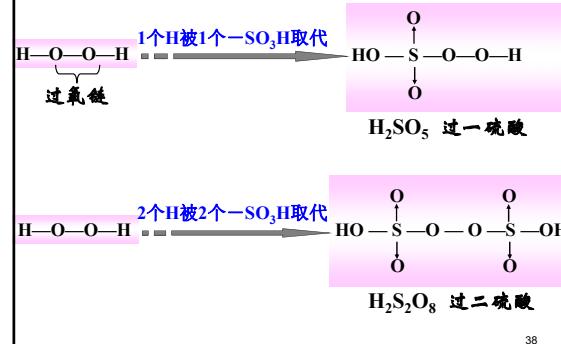
(2) 工业制法

- 电解-水解法 (以Pt片作电极电解 NH_4HSO_4)



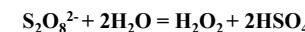
37

过硫酸及其盐



38

将产物 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 进行水解:

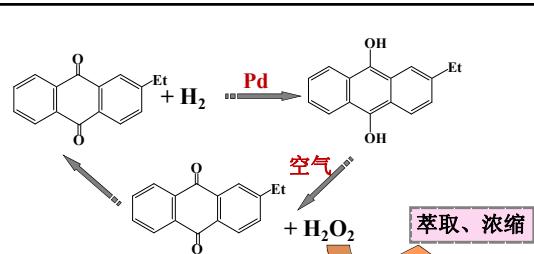


减压蒸馏可得含 30~35 % H_2O_2 的水溶液。

- 自动氧化法 (乙基蒽醌法) (1953年美国杜邦公司研发, 世界年产量 95% 以上由该法生产)



39



由于构成催化循环, 反应的实际结果是由 H_2 和 O_2 生成 H_2O_2 , 是“零排放”的“绿色化学工艺”。

40

3、用途:

- 漂白和杀菌消毒
- 环境保护
- 化学合成
- 医药合成

世界年产量估计超过 $1 \times 10^6 \text{ t}$ (以纯 H_2O_2 计)。纯 H_2O_2 为淡蓝色接近无色的粘稠液体, 通常以质量分数为 0.35, 0.50 和 0.70 的水溶液作为商品投入市场。如欧洲国家将总产量的 40% 用于制造过硼酸盐和过碳酸盐, 总产量的 50% 用于纸张和纺织品漂白, 在美国则将总产量的 25% 用于净化水(杀菌和除氯)。

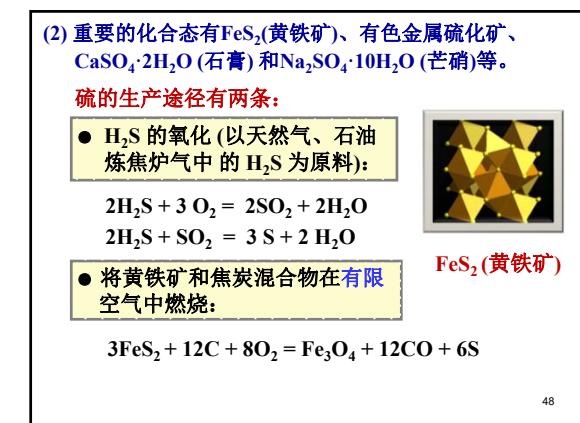
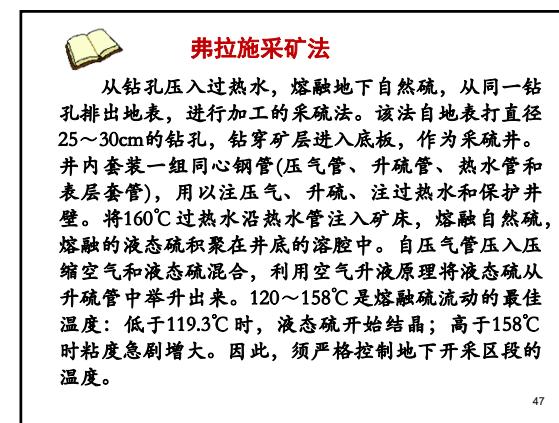
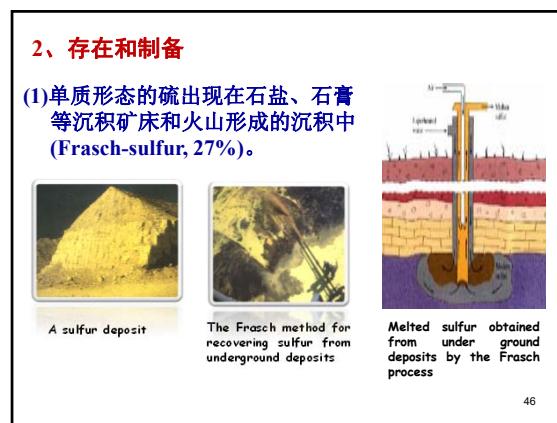
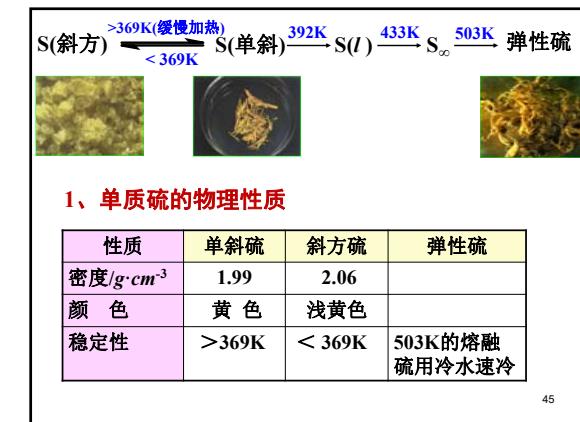
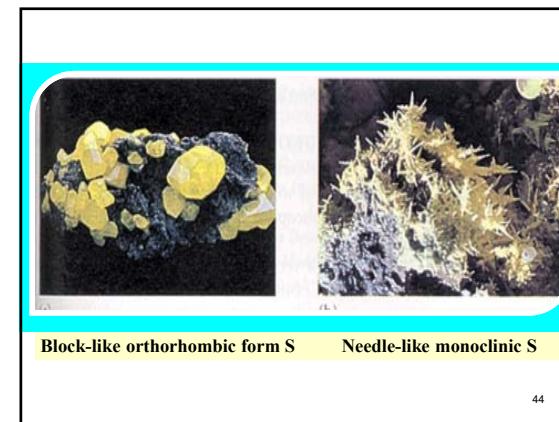
41

§ 3 硫及其化合物

一、硫的同素异形体

晶体硫 $\left\{ \begin{array}{l} \text{环状}(\text{S}_8 \text{ 环}) \\ \text{链状} \end{array} \right\} \xrightarrow{\text{斜方硫}} \text{单斜硫} \xrightarrow{\text{室温下唯一稳定的}} \text{硫的存在形式。}$

42



3、用途

- 硫的世界年产量(约 6×10^7 t)
- 85% - 90% 用于制 H_2SO_4
- 制造 SO_2 , SO_3 , CS_2 , P_4S_{10}
- 橡胶硫化剂、硫染料
- 含硫混凝土、枪药、爆竹等多种商品

49

二、硫的成键特征

S: $3s^23p^4$, 外加空的3d轨道

1、形成共价键

与电负性相近的原子形成共价键。

- (1) 形成两个共价单键, 如: H_2S
- (2) 形成共价双键, 如: CS_2
- (3) 利用 S 原子的3d轨道成键, 形成氧化数>2 的正氧化态, 如: SF_4 , SO_2 , SF_6

50

2、形成离子键

与电负性小的原子形成离子型硫化物。
如: Na_2S , CaS

3、形成多硫链

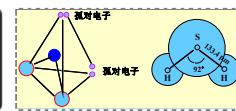
长硫链: $—\text{S}_x—$

长硫链也可以是形成化合物的结构基础,
如: Na_2S_2 , H_2S_2 , FeS_2

51

三、硫化物和多硫化物

1、硫化氢 (Hydrogen sulfide) 和氢硫酸



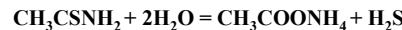
- H_2S 结构与 H_2O 相似
- H_2S 无色, 有腐蛋味, 剧毒气体, 稍溶于水
- 还原性
- 水溶液呈酸性, 为二元弱酸 $K_{a1}^\theta K_{a2}^\theta = \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]}$

52

(1) 制备

实验室制取 H_2S : $\text{FeS} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S} \uparrow$

实验室常用硫代乙酰胺水溶液替代 H_2S 水溶液:



(2) 性质

H_2S 具有较强的还原性, 氧化剂能把它氧化成 S 或 H_2SO_4 :

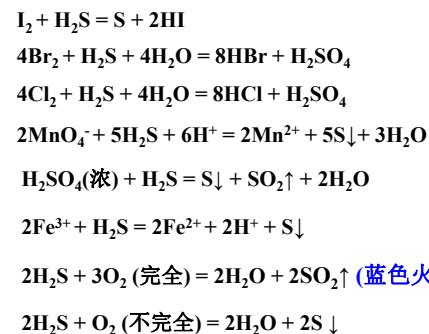
{ 酸性: $\text{H}_2\text{S} = \text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \quad \varphi^\circ = 0.142 \text{ V}$

碱性: $\text{S}^{2-} = \text{S} + 2\text{e}^- \quad \varphi^\circ = -0.476 \text{ V}$

53



54



55

溶解性：

	H ₂ O	0.3M HCl	浓 HNO ₃
a. 碱金属、碱土金属	√		
b. ZnS、FeS、MnS		√	
c. Ag ₂ S、CuS、PbS			√

● 水溶性：最易水解的(不能湿法制备)：Cr₂S₃, Al₂S₃

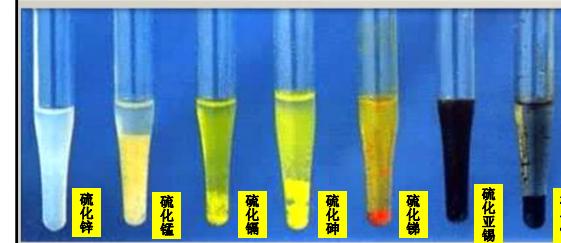
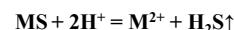
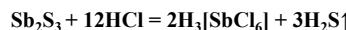
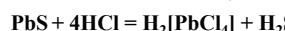
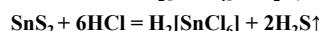
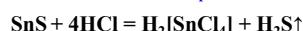
58

2、金属硫化物和多硫化物**(1) 金属硫化物**

金属硫化物大多数有颜色且难溶于水，只有碱金属的硫化物易溶。根据 K_{sp} 的大小，金属硫化物在酸中的溶解度不同。HgS 的 K_{sp} 最小，它只能溶于王水，由于形成配合物，HgS 还可以溶于 Na₂S。

56

颜色	ZnS	MnS	CdS	As ₂ S ₃	Sb ₂ S ₃
白色	白色	肉红色	黄色	黄色	橘红色
SnS	SnS	SnS ₂	Bi ₂ S ₃	As ₂ S ₅	Sb ₂ S ₅
棕色	棕色	黄色	棕黑色	黄色	橙色

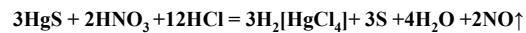
**● 稀酸溶(ZnS、FeS、MnS, $K_{sp}^{\circ} > 10^{-24}$)****● 浓 HCl 配位溶解 ($K_{sp}^{\circ} = 10^{-25} \sim 10^{-30}$)**

59

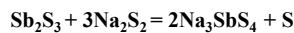
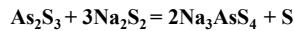
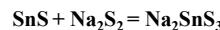
● 浓 HNO₃ 溶解 ($K_{sp}^{\circ} < 10^{-30}$)

60

● 王水溶解



● 氧化碱溶 (Na_2S_2) Na_2S_2 具氧化性

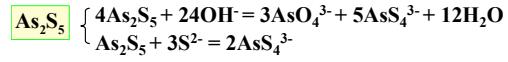
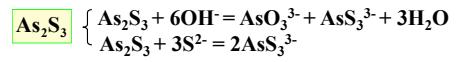
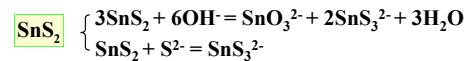


硫代锑酸钠

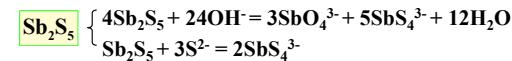
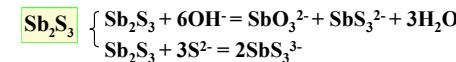
61

● 碱溶 (用 NaOH 或 Na_2S)

SnS_2 , As_2S_3 , As_2S_5 , Sb_2S_3 为酸性硫化物, Sb_2S_3 为两性硫化物, 它们皆溶于 NaOH 和 Na_2S (碱性) 溶液中。

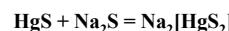


62

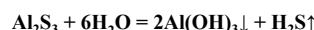
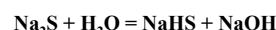


63

HgS 可用王水或硫化钠溶解:



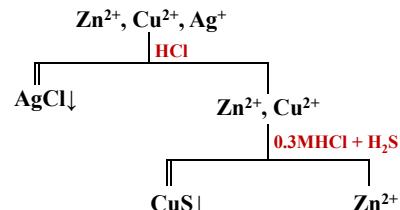
硫化物都会产生一定程度的水解, 而使溶液呈碱性。



64

(2) 金属离子的分离

根据金属硫化物不同的溶解性来进行分离。

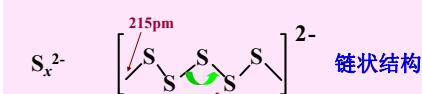


“|”旁为加入的试剂;
“|”下方为溶解物;
“||”下方为沉淀物。

65

(3) 多硫化物

碱金属(包括 NH_4^+) 硫化物水溶液能溶解单质硫生成多硫化物。 $\text{Na}_2\text{S} + (\text{x}-1)\text{S} = \text{Na}_2\text{S}_x$



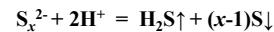
$(\text{S}_x)^{2-}$ 随着硫链的变长颜色发生改变:

黄→橙→红

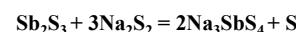
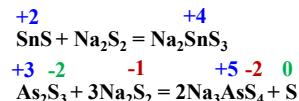
66

● 性质：

遇酸不稳定：

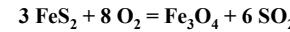


氧化性(过硫链—S—S—类似过氧链—O—O—)：



67

还原性：



● 用途：

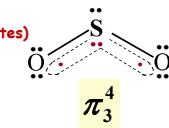
Na_2S_2 : 在制革工业中用作原皮的脱毛剂

CaS_4 : “石灰硫”，在农业上用作杀虫剂

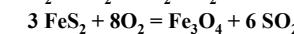
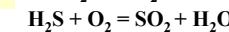
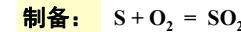
68

3、 硫的含氧化合物

(1) 二氧化硫、亚硫酸和亚硫酸盐
(Sulfur dioxide, Sulfurous acid and Sulfites)



● SO_2



性质：
 SO_2 为无色有强烈刺激性气味的有毒气体，易溶于水，是极性分子，具有漂白性。

69

SO_2 的漂白性



SO_2 能和一些有机色素结合成为无色的化合物，因此可用于漂白纸张、草帽等。



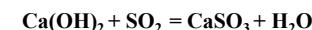
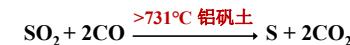
视频— SO_2 的漂白作用



火山喷发的气体中含有大量的二氧化硫

71

SO_2 是酸雨的罪魁祸首。治理方法：



72

● 亚硫酸及其盐

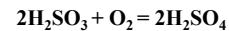
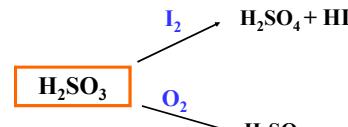
H_2SO_3 二元中强酸，既有氧化性又有还原性，以还原性为主；只有遇到更强的还原剂时，才表现氧化性。

还原性：

$$\varphi_A^{\circ} (\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{SO}_3) = 0.20 \text{ V}$$

$$\varphi_B^{\circ} (\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}) = -0.92 \text{ V}$$

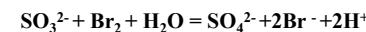
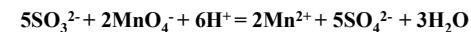
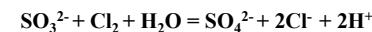
73



74



H_2SO_3 和 Br_2 反应

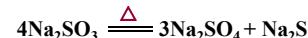


75

氧化性：



亚硫酸盐受热易歧化：



76

用途：

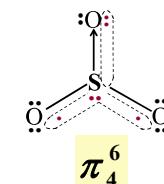
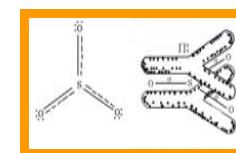
- Na_2SO_3 用做显影液中的防氧化剂、造纸和纺织工业除氯剂、保存食物和处理锅炉水；
- NaHSO_3 抑制植物的光呼吸，提高净光合作用，促使农作物增产；
- $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ 可以溶解木质素而大量用于造纸业。

77

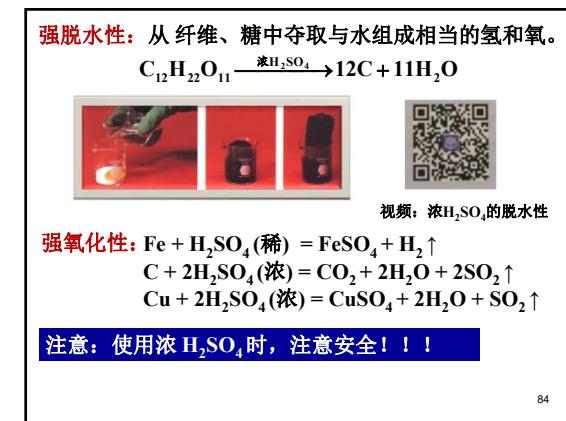
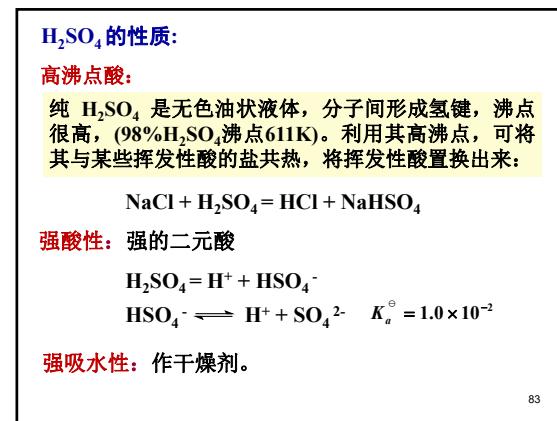
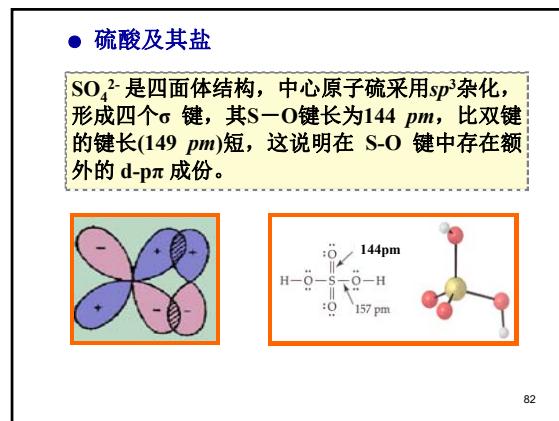
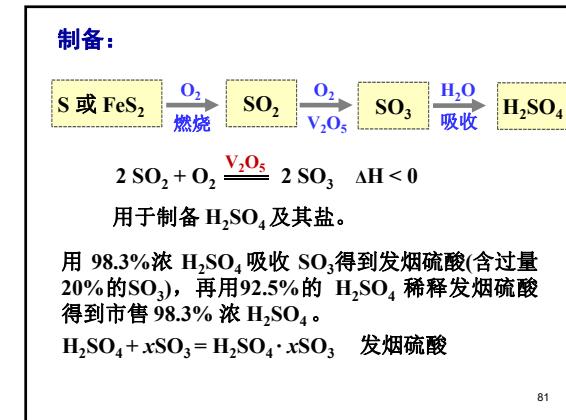
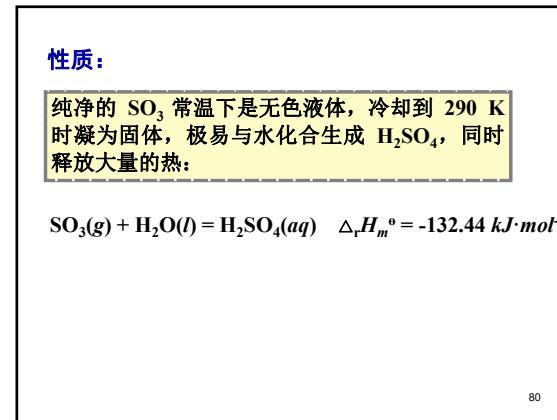
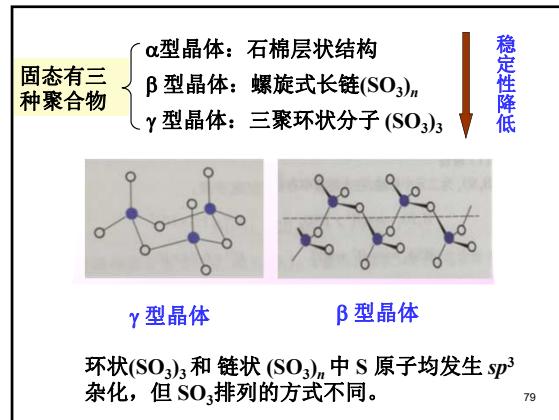
(2) 三氧化硫、硫酸和硫酸盐
(Sulfur trioxide, Sulfuric acid and Sulfates)

● SO_3

气态 SO_3 以单分子存在，其中 S: sp^2 杂化

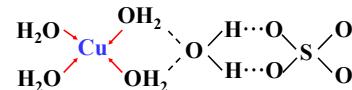


78



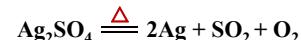
硫酸盐的性质和用途:

易带阴离子结晶水: 以氢键与 SO_4^{2-} 结合:



热稳定性: SO_4^{2-} 中 S 采取 sp^3 杂化, 对称性高, 结构较稳定, 所以硫酸盐一般是稳定的盐。对于阳离子极化作用强的(如 18e⁻结构)的加热才可能分解。

85

过渡金属硫酸盐加热易分解:**硫酸盐的用途:**

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$: 净水剂、造纸填充剂

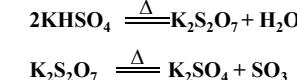
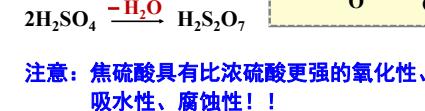
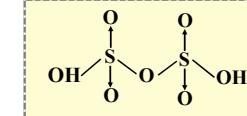
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 消毒剂、农药

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 治疗贫血药物, 制蓝黑墨水的原料

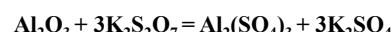
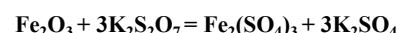
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: 重要化工原料

ZnSO_4 : 木材防腐、制锌钡白, 医药上用作收敛剂

86

(3) 焦硫酸及其盐 (Pyrosulfuric acid and salts)

87

用途: 熔矿作用, 溶解难溶性金属氧化物。

88

(4) 硫代硫酸及其盐

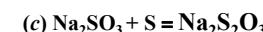
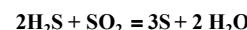
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (大苏打, 海波)
无色透明, 易溶于水, 碱性。

**● 制备:**

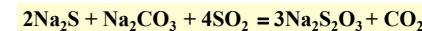
法一: 在沸腾的温度下使 Na_2SO_3 溶液与 S 粉反应
 $\text{Na}_2\text{SO}_3 \text{ (aq)} + \text{S} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

法二: 将 $n_{\text{Na}_2\text{S}} : n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 2 : 1$ 配成溶液, 再通入 SO_2 , 反应分以下三步进行:

89



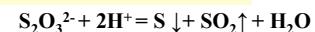
将以上三个反应合并, 得总反应:



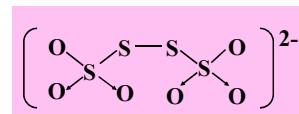
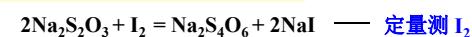
90

● 性质：

(a) 遇酸不稳定

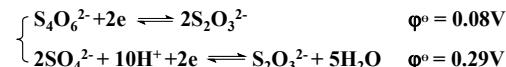


(b) 中等强度还原剂

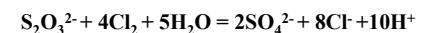
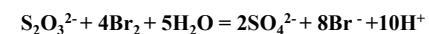


连四硫酸根(S₄O₆²⁻)的结构式

91

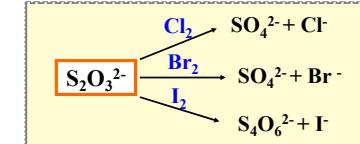


遇到强氧化剂时, S₂O₃²⁻ 被氧化成 SO₄²⁻:



—— 棉织物漂白后的脱氯剂

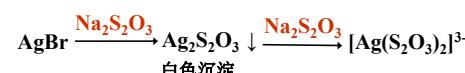
92



小结：氧化剂的强弱影响 Na₂S₂O₃被氧化的产物。

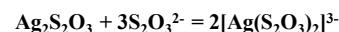
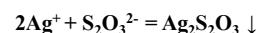
93

(c) 配合剂 (用于定影液中 Ag 的回收)



● 在 Ag⁺ 中加入过量的 Na₂S₂O₃:

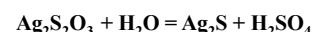
生成白色沉淀 Ag₂S₂O₃, 再消失生成无色配合物。



94

● 在 Ag⁺ 中加入不足量 Na₂S₂O₃(不振荡试管)

白色→黄色→棕色→黑色沉淀

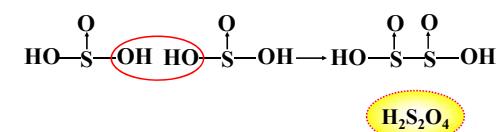


视频: Na₂S₂O₃与Ag⁺的反应

95

(5) 连二亚硫酸钠

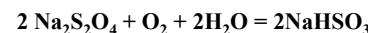
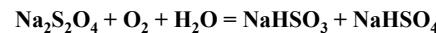
Na₂S₂O₄ · 2H₂O 保险粉



96

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 不稳定，是个强还原剂，它能使 I_2 、 IO_3^- 、 H_2O_2 、 Ag^+ 和 Cu^{2+} 还原，许多有机染料能被它还原，广泛应用于印染工业、食物储存和医疗等领域。

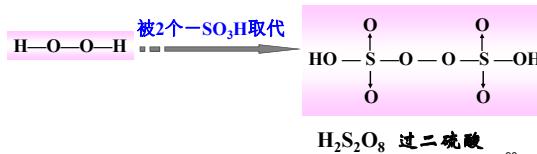
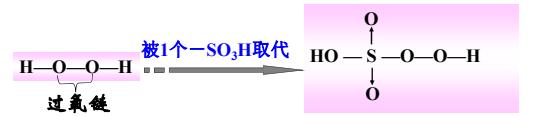
$$\varphi_B^\ominus (\text{SO}_3^{2-}/\text{S}_2\text{O}_4^{2-}) = -1.12 \text{ V}$$



— 在气体分析中用来吸收 O_2

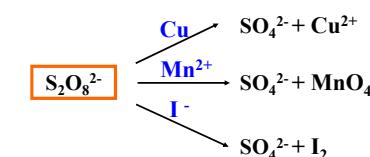
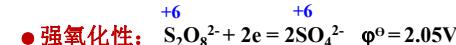
97

(6) 过硫酸及其盐

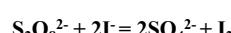
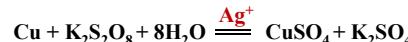


98

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



99



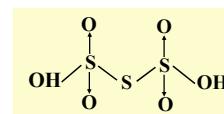
● 稳定性差



100

(7) 连多硫酸

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



$x=3$, 连三硫酸

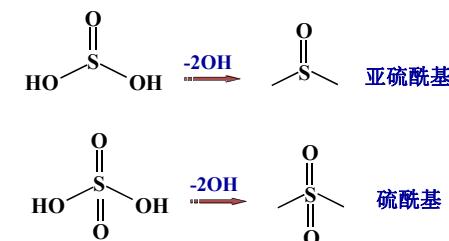
游离的连多硫酸不稳定，迅速分解为 S 、 SO_2 或 SO_4^{2-} 等: $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6 = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 \uparrow + 3\text{S} \downarrow$

连多硫酸的酸式盐不存在。

101

4、硫的含氧酸的衍生物

酰基: 将含氧酸中的羟基(-OH)全部去除所得的部分。



102

酰基与卤素结合，或含氧酸中的羟基(-OH)全部被卤素取代，得到酰卤。



103

(1) 亚硫酰氯 (SOCl_2)

SOCl_2 是无色液体，分子中 S 原子为 sp^3 杂化，分子构型为三角锥形。

制备: $\text{SO}_2 + \text{PCl}_5 = \text{SOCl}_2 + \text{POCl}_3$

水解: $\text{SOCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_2 \uparrow + 2\text{HCl}$ (剧烈水解)

用途: 作为氯化剂生产有机中间体、除草剂、农用杀虫剂及合成药品等，亦可作为原电池的非水电解质。

104

(2) 硫酰氯 (SO_2Cl_2)

SO_2Cl_2 是无色发烟的液体，分子中 S 原子为 sp^3 杂化，分子构型为四面体形。

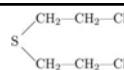
工业制备: $\text{SO}_2(\text{干燥}) + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{活性炭}} \text{SO}_2\text{Cl}_2$

水解: $\text{SO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$ (剧烈水解)

用途: 作为有机化学中的氯化剂和氯碘化剂，在染料、药品及杀虫剂等用作有机中间体。

105

5、硫的其他化合物

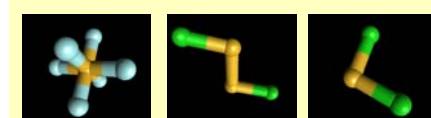
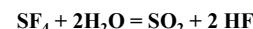


硫的卤化物 芥子气(二氯乙硫醚)

物质	物理性质	用途
SF_6	无色无味、无毒不溶于水的气体	热稳定性和化学惰性高，介电常数小，可做高压电器设备气体绝缘介质
S_2Cl_2	恶臭而有毒的黄色液体 (b.p.138°C)	橡胶硫化时作硫的溶剂
SCl_2	不稳定的红色液体，恶臭，有毒	烯烃的双键加成

106

SF_6 有极高的化学惰性，因为 S-F 键强度大，分子为正八面体构型，对称性高，配位数为 6，而保护得不那么严密的 SF_4 在水中迅速地部分水解:

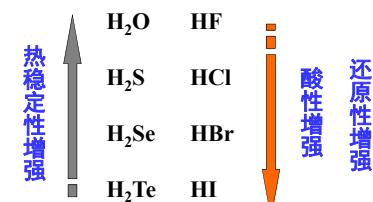


107

§ 4 硒、碲的化合物

1、氢化物 (H_2Se , H_2Te)

H_2Se , H_2Te 都是无色、极难闻的气体，毒性比 H_2S 大



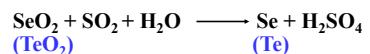
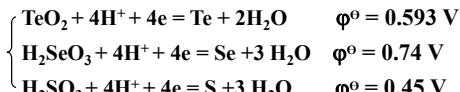
108

2、二氧化物及含氧酸

氧化物	SeO_2 (易挥发, 白色固体)	TeO_2 (难挥发, 白色固体)
氧化物性质	以氧化性为主, 能氧化 H_2S , I^- , SO_2 , HI , NH_3 , 自身被还原为 Se	
含氧酸	H_2SeO_3 (无色晶体)	H_2TeO_3 (白色片状晶体)
含氧酸性质	均为二元弱酸	

109

SeO_2 , TeO_2 与 SO_2 不同, 以氧化性为主, 为中等强度氧化剂; 亚硒酸 H_2SeO_3 和亚碲酸 H_2TeO_3 都是二元弱酸, 酸性比 H_2SO_3 弱。



— 可利用以上反应从烟道灰或硫酸工业的淤泥中回收 Se 和 Te。

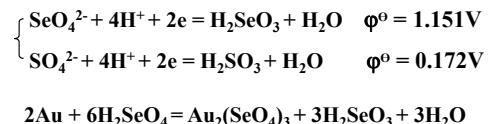
110

3、三氧化物及含氧酸

氧化物	SeO_3 (白色固体)	TeO_3 (橙色晶体)
氧化物性质	被强氧化剂氧化为 H_2SeO_4	不溶于水、稀酸及稀碱
含氧酸	H_2SeO_4 (无色固体)	H_6TeO_6 (白色固体)
含氧酸性质	不挥发性强酸, 吸水性强, 氧化性比 H_2SO_4 强	弱酸, 氧化能力介于 H_2SO_4 和 H_2SeO_4 之间

111

硒酸 H_2SeO_4 是不挥发性强酸, 吸水性强, 氧化性比 H_2SO_4 强。热 H_2SeO_4 可溶解金, 生成 $\text{Au}_2(\text{SeO}_4)_3$, 其他性质类似于 H_2SO_4 。



112

碲酸 H_6TeO_6 或 $\text{Te}(\text{OH})_6$, 八面体, 白色固体, 弱酸 ($K_{a1}^\ominus = 2.09 \times 10^{-8}$), 氧化能力介于 H_2SO_4 和 H_2SeO_4 之间。



113



硒的作用

硒是人体必需的微量元素, 当硒的浓度为 0.04-0.1 ppm, 对动物和人都是有益, 超过 4 ppm 则是有害的。硒是红细胞中的抗氧化剂(谷胱甘肽过氧化酶)的重要成分, 充足的硒可促使谷胱甘肽过氧化酶有效地将人体内的过氧化氢转变为水; 硒还是过氧化歧化酶的成分, 可以消除自由基, 使参与人体血压调节的儿茶酚胺保持正常水平; 此外, 含有硒的多种酶能够调节甲状腺的工作, 参与氨基酸的合成。

硒不仅有抗癌、防癌、防治心血管疾病和延缓衰老的功能, 而且对人体还有很多的药理作用。如硒具有胰岛素作用, 可调节人体内的糖分, 改进糖尿病患者的饮食疗法; 可保护视神经, 预防白内障; 还能防治铅、镉、汞等有害重金属对肌体的毒害, 起到解毒作用; 还可防治地方性疾玻

114