

## 第13章 氧族元素 (Oxygen family elements)

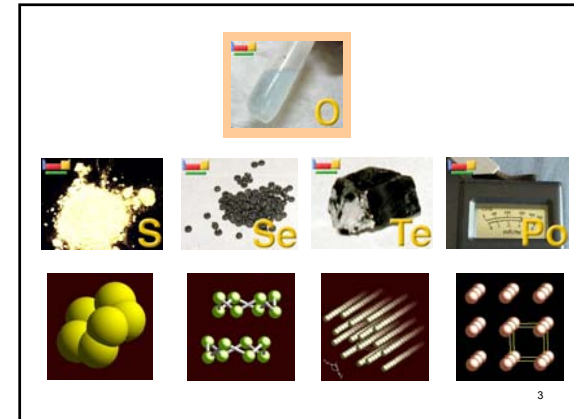
- § 1 氧族元素的通性
- § 2 氧及其化合物
- § 3 硫及其化合物
- § 4 硒、碲的化合物

苏州大学

### § 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)
存在	非金属	非金属	准金属	准金属	放射性元素
价层电子构型	单质或矿物	共生于重金属硫化物中			
电负性	$2s^2 2p^4$	$3s^2 3p^4$	$4s^2 4p^4$	$5s^2 5p^4$	$6s^2 6p^4$
氧化值	3.44	2.58	2.55	2.10	2.00
电负性	-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( $\text{FeS}_2$ )	方铅矿( $\text{PbS}$ )
朱砂矿( $\text{HgS}$ )	闪锌矿( $\text{ZnS}$ )
黄铜矿( $\text{CuFeS}_2$ )	石膏( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )
重晶石( $\text{BaSO}_4$ )	芒硝( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )

4

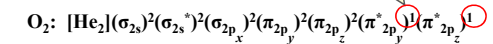
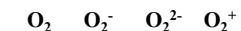
- 硒和碲是分散的稀有元素，典型的半导体材料。硒最特殊的性质是在光照射下导电性可提高近千倍，是光导材料，可制光电管；碲仅有一种螺旋型链状结构的晶形，它的毒性较大。
- 钋为放射性元素，居里夫人为纪念她的祖国波兰而取名，半衰期为 138.38 天。

5

### § 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 (Oxygen)



2个单电子，  
具有顺磁性

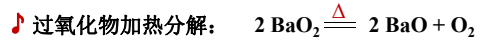
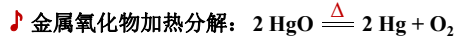
**性质：**无色无味的气体，在水中的溶解度很小。

**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。

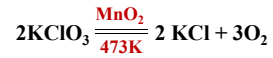
6

### 制备方法:

#### 1、化学法

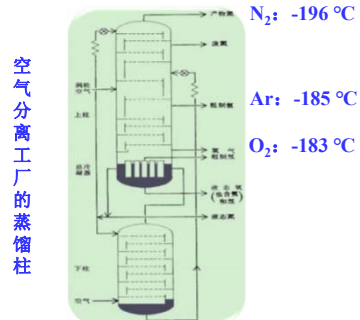


催化加热分解  $\text{KClO}_3$  (常用):



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  $\text{O}_2$  和  $\text{N}_2$ 。

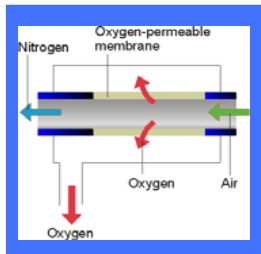


8

在常压下, 氧气和氮气的沸点分别约为  $-183^\circ\text{C}$ ,  $-196^\circ\text{C}$ 。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

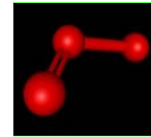


氮—氧膜分离器示意图

10

## 二、臭氧 (Ozone)

有鱼腥味的淡蓝色气体。



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

实验室通过氧气无声放电获得臭氧 (3-10%):



臭氧发生器示意图

10,000-20,000 Volts

Dry  $O_2$  gas

Metal foil on outside of outer glass tube

Metal foil on inside of inner glass tube

Electric discharge between inner and outer tubes produces reaction forming ozone


$O_3$  in  $O_2$

13

## 2、结构

Orbital diagram for  $O_3$ :

2s:  $\uparrow\downarrow$       2p:  $\uparrow\downarrow$ ,  $\uparrow$ ,  $\uparrow$        $\xrightarrow{\text{杂化}}$

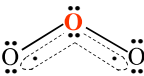


$O_3$

键角:  $116.8^\circ$

$\mu = 1.8 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$

唯一极性单质，抗磁性



$\pi_3^4$

14

### 3、化学性质

(1) 不稳定性

$$2\text{O}_3 = 3\text{O}_2, \quad \Delta_r G_m^\circ = -326 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(2) 强氧化性:

酸性:  $\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \quad \varphi^\circ = 2.07 \text{ V}$

碱性:  $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{O}_2 + 2\text{OH}^- \quad \varphi^\circ = 1.24 \text{ V}$

酸性:  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{H}_2\text{O} \quad \varphi^\circ = 1.229 \text{ V}$

碱性:  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = 4\text{OH}^- \quad \varphi^\circ = 0.401 \text{ V}$


15

在酸性或碱性介质中， $O_3$  都比  $O_2$  具有更强的氧化性：

$O_3$  的氧化反应：

- $I^- / OH^- \rightarrow O_2 + I_2 + OH^-$
- $Ag \rightarrow O_2 + Ag_2O_2$
- $PbS \rightarrow O_2 + PbSO_4$
- $Co^{2+} \rightarrow O_2 + H_2O + Co^{3+}$
- $CN^- \rightarrow O_2 + OCN^- \rightarrow N_2 + CO_2$

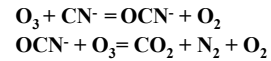
$$3\text{KOH(s)} + 2\text{O}_3\text{(g)} = 2\text{KO}_3\text{(s)} + \text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O(s)} + 1/2\text{O}_2\text{(g)}$$


 $\text{KO}_2 + \text{O}_2$

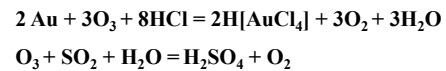
#### 4、用途

- 污水净化剂
- 脱色剂(漂白)
- 饮水消毒剂
- 微量的臭氧能杀菌消毒
- 溶解贵金属
- 吸收阳光中强烈的短波长紫外线

例如，处理电镀工业含  $\text{CN}^-$  废液时基于以下反应：

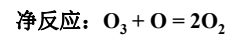
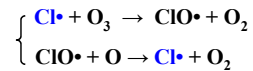
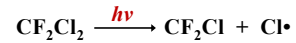


金在  $\text{O}_3$  作用下可以迅速溶解于  $\text{HCl}$ ， $\text{O}_3$  还能从  $\text{SO}_2$  的低浓度废气中制  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。



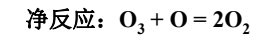
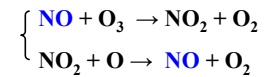
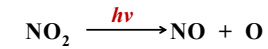
19

大气还原性气体污染物，如：氯氟烃、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$  等与  $\text{O}_3$  反应，导致  $\text{O}_3$  浓度降低。



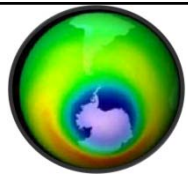
由此可见： $\text{Cl}$  原子大量消耗  $\text{O}_3$ 。

20



由此可见： $\text{NO}_2$ 、 $\text{NO}$  分子能大量消耗  $\text{O}_3$ 。

21



南极臭氧层空洞

臭氧层破坏的危害



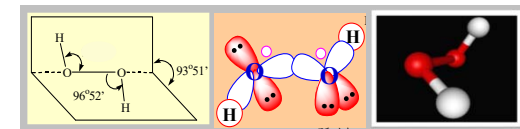
### 臭氧层的破坏

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

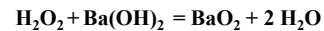
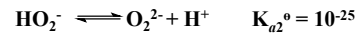
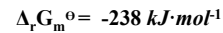
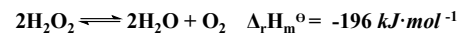
### 三、过氧化氢 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (Hydrogen peroxide)

#### 1、结构和性质

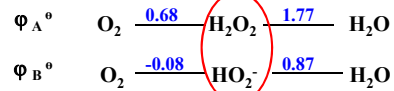


结构： $\text{O}$  为  $sp^3$  杂化

24

**(1)  $\text{H}_2\text{O}_2$  弱酸性 (比水稍强, 比HCN弱)****(2)  $\text{H}_2\text{O}_2$  不稳定 (由于分子中的过氧键引起)**

25



易歧化

高纯的  $\text{H}_2\text{O}_2$  在不太高的温度下还是相当稳定的, 例如 90%  $\text{H}_2\text{O}_2$  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



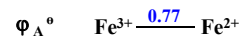
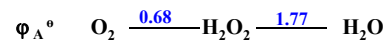
● **杂质:** 重金属离子  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  等以及有机物的混入;

● **光照:** 波长为 320 ~ 380 nm 的光可促使分解;

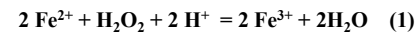
● **介质:** 在碱性介质中分解速率比在酸性介质中快。

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  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  或  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  作稳定剂。

27

**金属离子对  $\text{H}_2\text{O}_2$  的催化分解**

在酸性介质中, 以  $\text{Fe}^{2+}$  为催化剂:

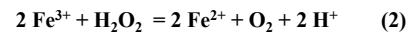


$$E^\circ = \varphi^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - \varphi^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$$

$$= 1.77 - 0.77$$

$$= 1.00 \text{ V} > 0, \text{ 能自发正向进行。}$$

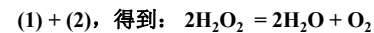
28



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

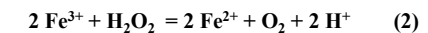
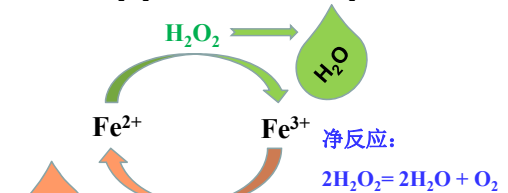
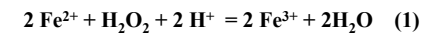
$$= 0.77 - 0.68$$

$$= 0.09 \text{ V} > 0, \text{ 能自发正向进行。}$$

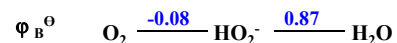
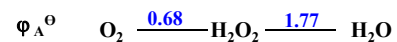


小结: 在酸性介质中, 电极电势处于 0.68 ~ 1.77 V 之间的物质均能催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解。

29



30

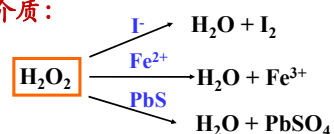
(3)  $\text{H}_2\text{O}_2$  既有氧化性又有还原性

$\text{H}_2\text{O}_2$  氧化性强，还原性弱，是一种“清洁的”氧化剂和还原剂。

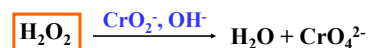
31

(a) 在酸性介质中，稀的(3%) 或 30% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  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：

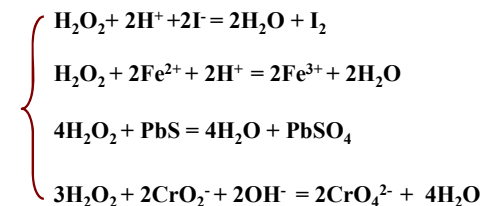


碱性介质：



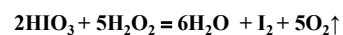
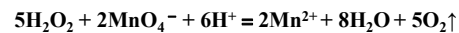
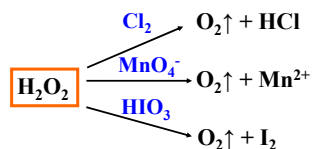
32

作氧化剂：



33

(b) 但酸性介质还原性很弱，只有遇到强氧化剂如  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{HIO}_3$  等才作还原剂：

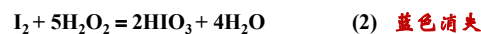
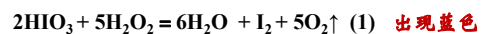


34

### 摇摆反应 (osillating reaction)



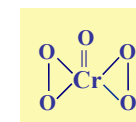
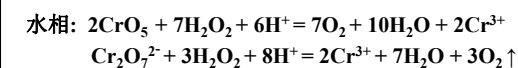
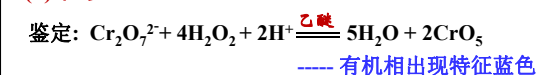
若把  $\text{HIO}_3$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  混合在一起，并在溶液中加少量淀粉溶液，会出现什么现象？



反复重现以上现象，直至  $\text{H}_2\text{O}_2$  消耗。

35

### (4) 检验

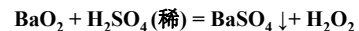


二过氧合铬  $\text{CrO}_5$  的结构式

36

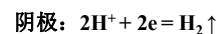
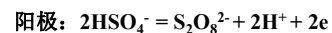
## 2、制备和用途

### (1) 实验室法



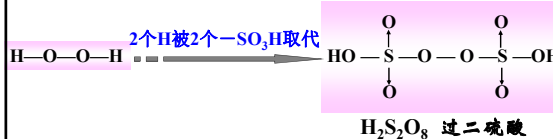
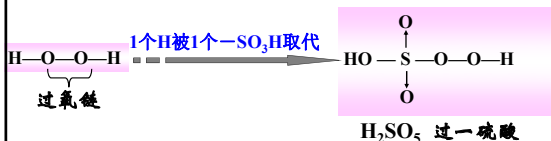
### (2) 工业制法

#### ● 电解-水解法 (以Pt片作电极电解 $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ )



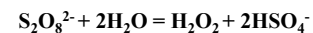
37

## 过硫酸及其盐



38

将产物 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 进行水解:

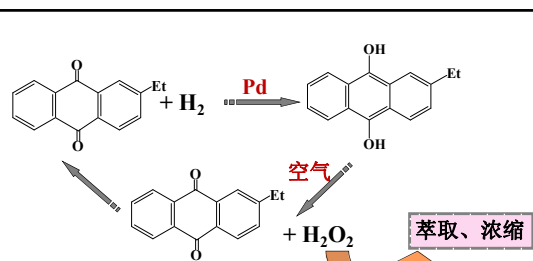


减压蒸馏可得含 30~35 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  的水溶液。

- 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  $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$  生成  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 是“零排放”的“绿色化学工艺”。

40

## 3、用途:

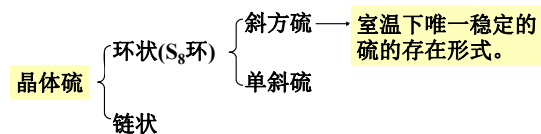
- 漂白和杀菌消毒
- 环境保护
- 化学合成
- 医药合成

世界年产量估计超过  $1 \times 10^6$  t (以纯 $\text{H}_2\text{O}_2$ 计)。纯 $\text{H}_2\text{O}_2$ 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



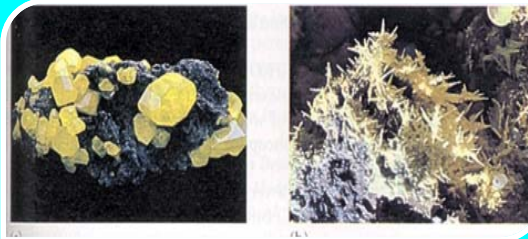
42



斜方硫 单斜硫

结构: S 以  $sp^3$  杂化形成环状  $S_8$  分子


43



Block-like orthorhombic form S      Needle-like monoclinic S

44

$S(\text{斜方}) \xrightleftharpoons[<369K]{>369K(\text{缓慢加热})} S(\text{单斜}) \xrightarrow{392K} S(l) \xrightarrow{433K} S_{\infty} \xrightarrow{503K} \text{弹性硫}$




**1、单质硫的物理性质**

性质	单斜硫	斜方硫	弹性硫
密度/ $g \cdot cm^{-3}$	1.99	2.06	
颜色	黄色	浅黄色	
稳定性	$>369K$	$<369K$	503K的熔融硫用冷水速冷

45

**2、存在和制备**

(1) 单质形态的硫出现在石盐、石膏等沉积矿床和火山形成的沉积中 (Frasch-sulfur, 27%)。



A sulfur deposit      The Frasch method for recovering sulfur from underground deposits      Melted sulfur obtained from under ground deposits by the Frasch process

46

**弗拉施采矿法**

从钻孔压入过热水，熔融地下自然硫，从同一钻孔排出地表，进行加工的采硫法。该法自地表打直径25~30cm的钻孔，钻穿矿层进入底板，作为采硫井。井内套装一组同心钢管(压气管、升硫管、热水管和表层套管)，用以注压气、升硫管、注过热水和保护井壁。将160°C过热水沿热水管注入矿床，熔融自然硫，熔融的液态硫积聚在井底的溶腔中。自压气管压入压缩空气和液态硫混合，利用空气升液原理将液态硫从升硫管中举升出来。120~158°C是熔融硫流动的最佳温度：低于119.3°C时，液态硫开始结晶；高于158°C时粘度急剧增大。因此，须严格控制地下开采区段的温度。

47

(2) 重要的化合态有 $FeS_2$ (黄铁矿)、有色金属硫化矿、 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (石膏)和 $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (芒硝)等。


**硫的生产途径有两条：**

- $H_2S$  的氧化 (以天然气、石油炼焦炉气中的  $H_2S$  为原料):

$$2H_2S + 3O_2 = 2SO_2 + 2H_2O$$

$$2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O$$

- 将黄铁矿和焦炭混合物在有限空气中燃烧:

$$3FeS_2 + 12C + 8O_2 = Fe_3O_4 + 12CO + 6S$$


FeS<sub>2</sub> (黄铁矿)

48



### 3、用途

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

49

### 二、硫的成键特征

$\text{S}: 3s^2 3p^4$ , 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:  $\text{H}_2\text{S}$
- (2) 形成共价双键, 如:  $\text{CS}_2$
- (3) 利用 S 原子的  $3d$  轨道成键, 形成氧化数  $> 2$  的正氧化态, 如:  $\text{SF}_4$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SF}_6$

50

#### 2、形成离子键

与电负性小的原子形成离子型硫化物。  
如:  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{CaS}$

#### 3、形成多硫链

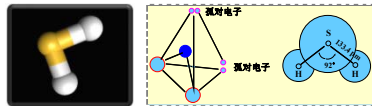
长硫链:  $\text{—S}_x\text{—}$

长硫链也可以是形成化合物的结构基础,  
如:  $\text{Na}_2\text{S}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2$ ,  $\text{FeS}_2$

51

### 三、硫化物和多硫化物

#### 1、硫化氢 (Hydrogen sulfide) 和氢硫酸



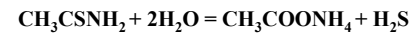
- $\text{H}_2\text{S}$  结构与  $\text{H}_2\text{O}$  相似
- $\text{H}_2\text{S}$  无色, 有腐蛋味, 剧毒气体, 稍溶于水
- 还原性
- 水溶液呈酸性, 为二元弱酸  $K_{a1}^\theta K_{a2}^\theta = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}$

52

#### (1) 制备

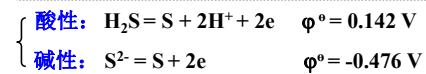
实验室制取  $\text{H}_2\text{S}$ :  $\text{FeS} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}\uparrow$

实验室常用硫代乙酰胺水溶液替代  $\text{H}_2\text{S}$  水溶液:

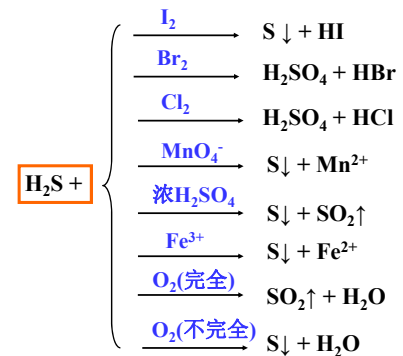


#### (2) 性质

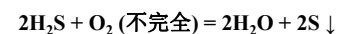
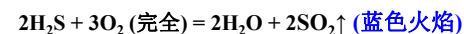
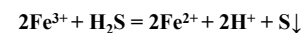
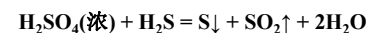
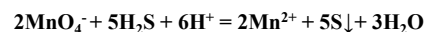
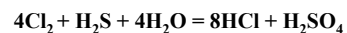
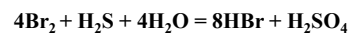
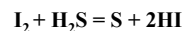
$\text{H}_2\text{S}$  具有较强的还原性, 氧化剂能把它氧化成 S 或  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



53



54



55

## 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  $K_{\text{sp}}$  的大小，金属硫化物在酸中的溶解度不同。HgS 的  $K_{\text{sp}}$  最小，它只能溶于王水，由于形成配合物，HgS 还可以溶于  $\text{Na}_2\text{S}$ 。

56

	ZnS	MnS	CdS	$\text{As}_2\text{S}_3$	$\text{Sb}_2\text{S}_3$
颜色	白色	肉红色	黄色	黄色	橘红色
	SnS	$\text{SnS}_2$	$\text{Bi}_2\text{S}_3$	$\text{As}_2\text{S}_5$	$\text{Sb}_2\text{S}_5$
	棕色	黄色	棕黑色	黄色	橙色

### 溶解性：

	$\text{H}_2\text{O}$	0.3M HCl	浓 $\text{HNO}_3$
a. 碱金属、碱土金属	√		
b. ZnS、FeS、MnS		√	
c. $\text{Ag}_2\text{S}$ 、CuS、PbS			√

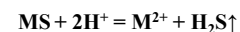
### ● 水溶性：

最易水解的(不能湿法制备)： $\text{Cr}_2\text{S}_3$ ， $\text{Al}_2\text{S}_3$

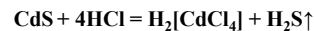
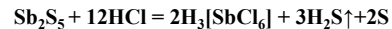
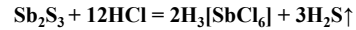
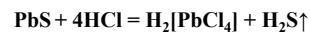
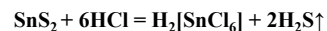
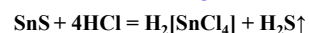


58

### ● 稀酸溶( $\text{ZnS}$ 、 $\text{FeS}$ 、 $\text{MnS}$ ， $K_{\text{sp}}^\circ > 10^{-24}$ )



### ● 浓 HCl 配位溶解( $K_{\text{sp}}^\circ = 10^{-25} \sim 10^{-30}$ )



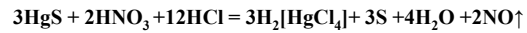
59

### ● 浓 $\text{HNO}_3$ 溶解( $K_{\text{sp}}^\circ < 10^{-30}$ )

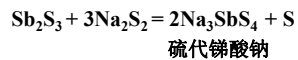
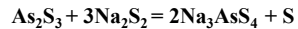
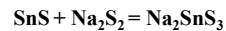


60

## ● 王水溶解

● 氧化碱溶 ( $\text{Na}_2\text{S}_2$ )

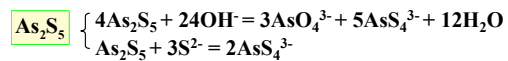
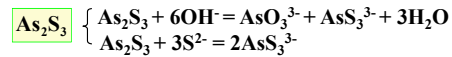
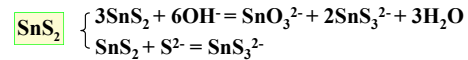
$\text{Na}_2\text{S}_2$  具氧化性



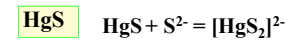
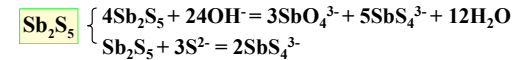
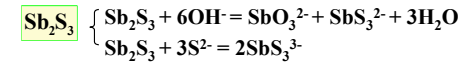
61

● 碱溶 (用  $\text{NaOH}$  或  $\text{Na}_2\text{S}$ )

$\text{SnS}_2$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  为酸性硫化物,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  为两性硫化物, 它们皆溶于  $\text{NaOH}$  和  $\text{Na}_2\text{S}$  (碱性) 溶液中。

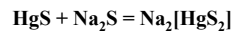
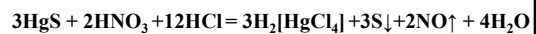


62

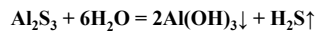
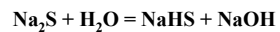


63

## HgS 可用王水或硫化钠溶解:



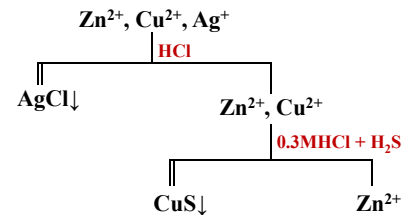
硫化物都会产生一定程度的水解, 而使溶液呈碱性。



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。

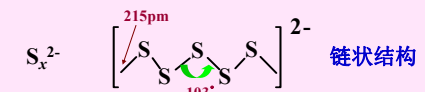


“|” 旁为加入的试剂;  
“|” 下方为溶解物;  
“||” 下方为沉淀物。

65

## (3) 多硫化物

碱金属(包括  $\text{NH}_4^+$ ) 硫化物水溶液能溶解单质硫生成多硫化物。  $\text{Na}_2\text{S} + (x-1)\text{S} = \text{Na}_2\text{S}_x$



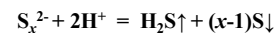
$(\text{S}_x)^{2-}$  随着硫链的变长颜色发生改变:

黄→橙→红

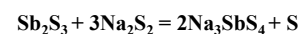
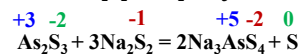
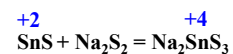
66

● 性质:

遇酸不稳定:

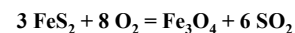


氧化性(过硫链—S—S—类似过氧链 —O—O—):



67

还原性:



● 用途:

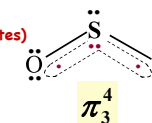
Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: 在制革工业中用作原皮的脱毛剂

CaS<sub>4</sub>: “石灰硫”, 在农业上用作杀虫剂

68

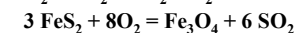
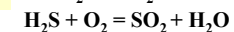
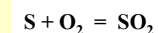
3、硫的含氧化合物

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



● SO<sub>2</sub>

制备:



性质:

SO<sub>2</sub>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<sub>2</sub> 的漂白性



SO<sub>2</sub>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。



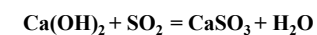
视频—SO<sub>2</sub>的漂白作用



火山喷发的气体中含有大量的二氧化硫

71

SO<sub>2</sub> 是酸雨的罪魁祸首。治理方法:



72

### ● 亚硫酸及其盐

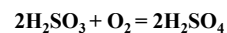
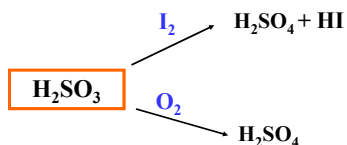
$\text{H}_2\text{SO}_3$  二元中强酸，既有氧化性又有还原性，以还原性为主；只有遇到更强的还原剂时，才表现氧化性。

#### 还原性：

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

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

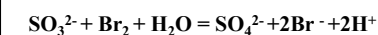
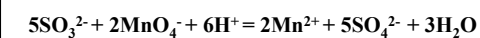
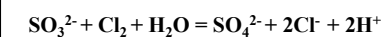
73



74

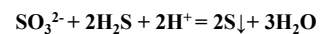


$\text{H}_2\text{SO}_3$  和  $\text{Br}_2$  反应

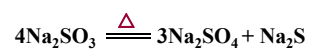


75

#### 氧化性：



#### 亚硫酸盐受热易歧化：



76

#### 用途：

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

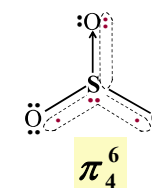
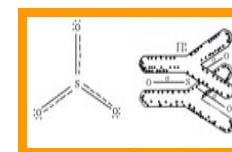
77

### (2) 三氧化硫、硫酸和硫酸盐

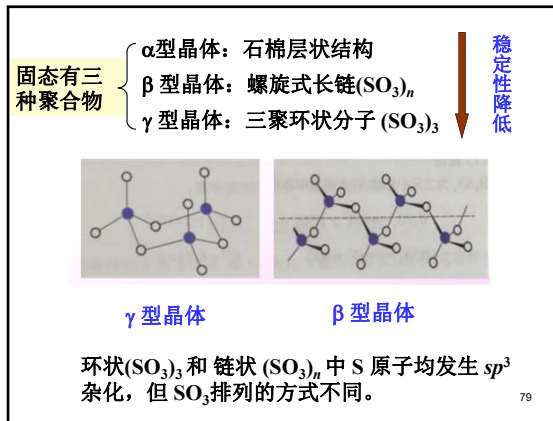
(Sulfur trioxide, Sulfuric acid and Sulfates)

#### ● $\text{SO}_3$

气态  $\text{SO}_3$  以单分子存在，其中 S:  $sp^2$  杂化

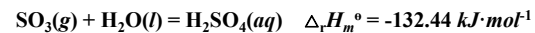


78



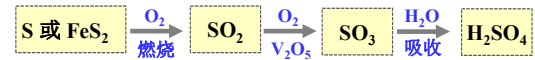
### 性质:

纯净的 SO<sub>3</sub> 常温下是无色液体, 冷却到 290 K 时凝为固体, 极易与水化合生成 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 同时释放大量的热:



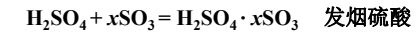
80

### 制备:



用于制备 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 及其盐。

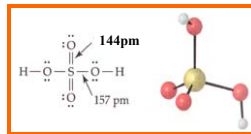
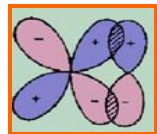
用 98.3% 浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 吸收 SO<sub>3</sub> 得到发烟硫酸(含过量 20% 的 SO<sub>3</sub>), 再用 92.5% 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 稀释发烟硫酸得到市售 98.3% 浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。



81

### ● 硫酸及其盐

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 是四面体结构, 中心原子硫采用 sp<sup>3</sup> 杂化, 形成四个 σ 键, 其 S—O 键长为 144 pm, 比双键的键长(149 pm)短, 这说明在 S—O 键中存在额外的 d-pπ 成份。

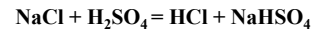


82

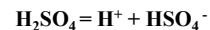
### H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的性质:

#### 高沸点酸:

纯 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 是无色油状液体, 分子间形成氢键, 沸点很高, (98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 沸点 611 K)。利用其高沸点, 可将其与某些挥发性酸的盐共热, 将挥发性酸置换出来:



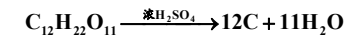
#### 强酸性: 强的二元酸



#### 强吸水性: 作干燥剂。

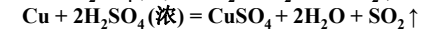
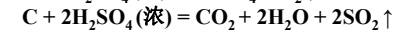
83

**强脱水性:** 从纤维、糖中夺取与水组成相当的氢和氧。



视频: 浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的脱水性

**强氧化性:** Fe + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (稀) = FeSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub> ↑



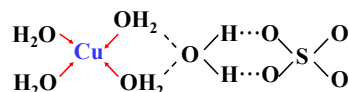
**注意:** 使用浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 时, 注意安全!!!

84

**硫酸盐的性质和用途:**

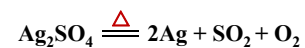
易带阴离子结晶水: 以氢键与  $\text{SO}_4^{2-}$  结合:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ :



**热稳定性:**  $\text{SO}_4^{2-}$  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

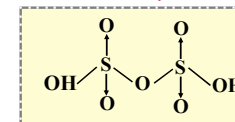
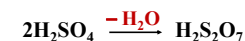
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ : 消毒剂、农药

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

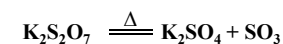
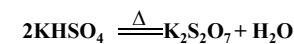
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ : 重要化工原料

$\text{ZnSO}_4$ : 木材防腐、制锌银白, 医药上用作收敛剂

86

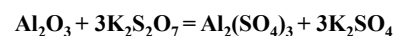
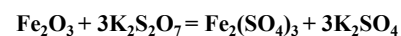
**(3) 焦硫酸及其盐 (Pyrosulfuric acid and salts)**

**注意:** 焦硫酸具有比浓硫酸更强的氧化性、吸水性、腐蚀性!!



87

**用途:** 熔矿作用, 溶解难溶性金属氧化物。



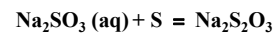
88

**(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。

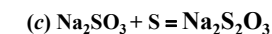
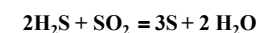
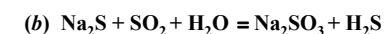
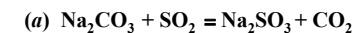
**● 制备:**

法一: 在沸腾的温度下使  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液与 S 粉反应

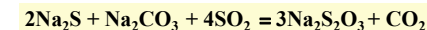


法二: 将  $n_{\text{Na}_2\text{S}} : n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 2 : 1$  配成溶液, 再通入  $\text{SO}_2$ , 反应分以下三步进行:

89



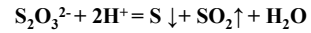
将以上三个反应合并, 得总反应:



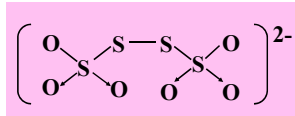
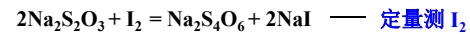
90

## ● 性质:

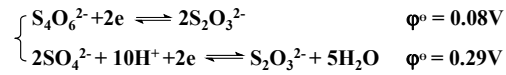
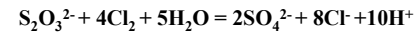
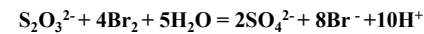
## (a) 遇酸不稳定



## (b) 中等强度还原剂

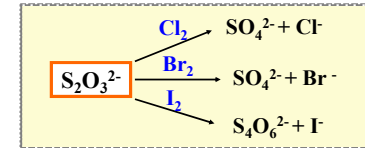
连四硫酸根( $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ) 的结构式

91

遇到强氧化剂时,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  被氧化成  $\text{SO}_4^{2-}$ :

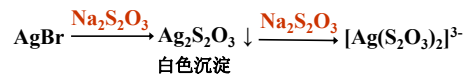
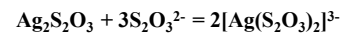
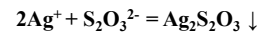
—— 棉织物漂白后的脱氯剂

92

小结: 氧化剂的强弱影响  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  被氧化的产物。

93

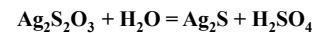
## (c) 配合剂 (用于定影液中 Ag 的回收)

● 在  $\text{Ag}^+$  中加入过量的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ :生成白色沉淀  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 再消失生成无色配合物。

94

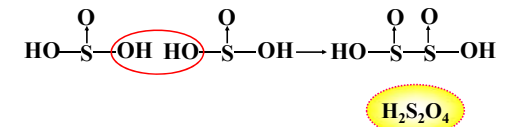
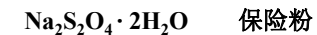
● 在  $\text{Ag}^+$  中加入不足量  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (不振荡试管)

白色→黄色→棕色→黑色沉淀

视频:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  与  $\text{Ag}^+$  的反应

95

## (5) 连二亚硫酸钠

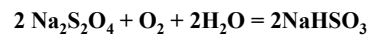
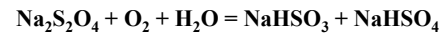


96



$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  不稳定, 是个强还原剂, 它能使  $\text{I}_2$ 、 $\text{IO}_3^-$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Ag}^+$  和  $\text{Cu}^{2+}$  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。

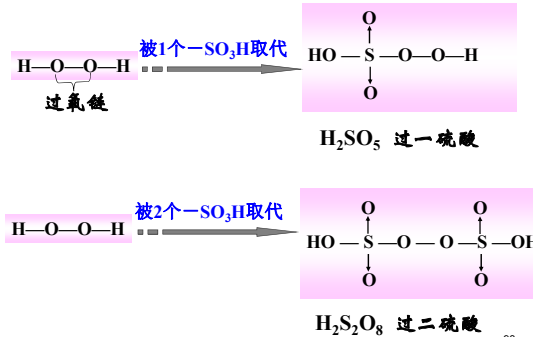
$$\varphi_{\text{B}}^{\circ}(\text{SO}_3^{2-}/\text{S}_2\text{O}_4^{2-}) = -1.12 \text{ V}$$



— 在气体分析中用来吸收  $\text{O}_2$

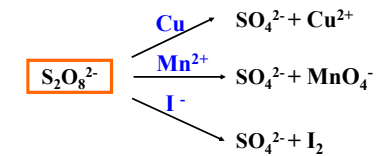
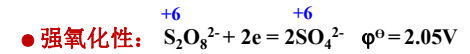
97

### (6) 过硫酸及其盐

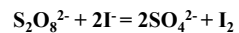
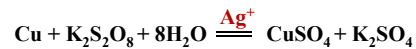


98

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

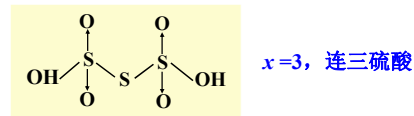


在钢铁分析中  
用于测定钢中  
锰的含量

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。

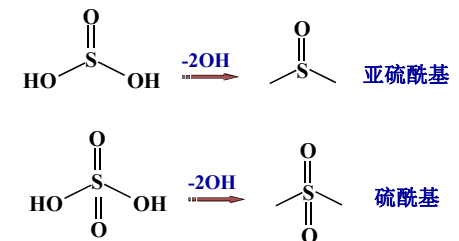


游离的连多硫酸不稳定, 迅速分解为  $\text{S}$ 、 $\text{SO}_2$  或  $\text{SO}_4^{2-}$  等:  $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6 = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 \uparrow + 3\text{S} \downarrow$   
连多硫酸的酸式盐不存在。

101

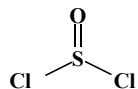
### 4、硫的含氧酸的衍生物

酰基: 将含氧酸中的羟基( $-\text{OH}$ )全部去除所得的部分。

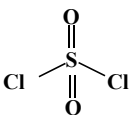


102

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。



亚硫酰氯 (或氯化亚硫酸)



硫酰氯 (或氯化硫酸)

103

### (1) 亚硫酰氯 (SOCl<sub>2</sub>)

SOCl<sub>2</sub> 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：SO<sub>2</sub> + PCl<sub>5</sub> = SOCl<sub>2</sub> + POCl<sub>3</sub>

水解：SOCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O = SO<sub>2</sub>↑ + 2HCl (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<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 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：SO<sub>2</sub>(干燥) + Cl<sub>2</sub>  $\xrightarrow{\text{活性炭}}$  SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

水解：SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O = H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2HCl (剧烈水解)

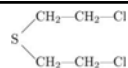
用途：作为有机化学中的氯化剂和氯磺化剂，在染料、药品及杀虫剂等用作有机中间体。

105

## 5、硫的其他化合物

硫的卤化物

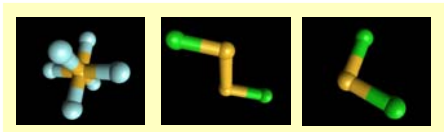
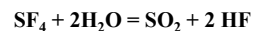
芥子气(二氯二乙硫醚)



物质	物理性质	用途
SF <sub>6</sub>	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 <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub>	不稳定的红色液体，恶臭，有毒	烯烃的双键加成

106

SF<sub>6</sub> 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，而保护得没那么严密的 SF<sub>4</sub> 在水中迅速地部分水解：



SF<sub>6</sub>

S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

SCl<sub>2</sub>

107

## § 4 硒、碲的化合物

### 1、氢化物 (H<sub>2</sub>Se, H<sub>2</sub>Te)

H<sub>2</sub>Se, H<sub>2</sub>Te 都是无色、极难闻的气体，毒性比H<sub>2</sub>S大

	H <sub>2</sub> O	HF	
	H <sub>2</sub> S	HCl	
	H <sub>2</sub> Se	HBr	
	H <sub>2</sub> Te	HI	
热稳定性增强 ↑			酸性增强 ↓
			还原性增强 ↓

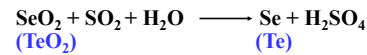
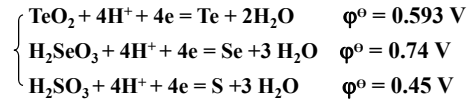
108

## 2、二氧化物及含氧酸

氧化物	SeO <sub>2</sub> (易挥发, 白色固体)	TeO <sub>2</sub> (难挥发, 白色固体)
氧化物性质	以氧化性为主, 能氧化 H <sub>2</sub> S, I <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , HI, NH <sub>3</sub> , 自身被还原为 Se	
含氧酸	H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> (无色晶体)	H <sub>2</sub> TeO <sub>3</sub> (白色片状晶体)
含氧酸性质	均为二元弱酸	

109

SeO<sub>2</sub>, TeO<sub>2</sub> 与 SO<sub>2</sub> 不同, 以氧化性为主, 为中等强度氧化剂; 亚硒酸 H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> 和亚碲酸 H<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub> 都是二元弱酸, 酸性比 H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 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。

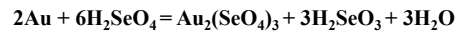
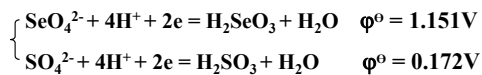
110

### 3、三氧化物及含氧酸

氧化物	SeO <sub>3</sub> (白色固体)	TeO <sub>3</sub> (橙色晶体)
氧化物性质	被强氧化剂氧化为 H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	不溶于水、稀酸及 稀碱
含氧酸	H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub> (无色固体)	H <sub>6</sub> TeO <sub>6</sub> (白色固体)
含氧酸性质	不挥发性强酸，吸 水性，氧化性比 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 强	弱酸，氧化能力介 于H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 和H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub> 之间

111

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



112

碲酸  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  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的(谷胱甘肽过氧化的)重要成分，充足的硒可促使谷胱甘肽过氧化物酶有效地将人体内的过氧化氢转变为水；硒还是过氧化氢酶的成分，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、汞等有害重金属对机体的毒害，起到解毒作用；还可防治地方性疾病如克山病、大骨节病等。

114