

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД  
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ  
УНІВЕРСИТЕТ»

Методичні вказівки  
до самостійної роботи студентів та підготовки до семінарських та лабораторних  
занять з теми «Хімія р-елементів VI групи Періодичної системи»  
для студентів усіх спеціальностей

Затверджено на засіданні  
кафедри неорганічної хімії  
Протокол № 11 від 24.05.2017

Дніпро ДВНЗ УДХТУ 2018

## **Хімія р-елементів VI групи Періодичної системи.**

Програма, методичні вказівки до вивчення теми та завдання для самопідготовки, проведення лабораторної роботи і контролю знань для студентів I курсу усіх спеціальностей / Укл.: О.В. Берзеніна, Л.О. Хмарська. – Дніпро: ДВНЗ УДХТУ, 2018. – 45 с.

Укладачі: О.В. Берзеніна, канд. біол. наук  
Л.О. Хмарська, канд. хім. наук

Відповідальний за випуск О.В. Штеменко, д-р хім. наук

Методичні вказівки містять питання навчальної програми, схеми синтезу та схеми перетворень сполук халькогенів, домашнє завдання для самопідготовки за цією темою, а також індивідуальні завдання для контролю знань і придбання навичок для проведення експериментів.

Методичні вказівки призначені для студентів усіх спеціальностей.

Навчальне видання

Хімія р-елементів VI групи Періодичної системи

Укладачі: БЕРЗЕНІНА Оксана Валеріївна  
ХМАРСЬКА Лія Олександрівна

Технічний редактор Л.Я. Гоцуцова  
Комп'ютерна верстка Л.Я. Гоцуцова

Підписано до друку 04.05.18. Формат 60×84/16. Папір ксерокс. Друк різнограф.  
Умов. друк. арк. 1,98. Обл.-вид. арк. 2,02. Тираж 100 прим. Зам. № 531.  
Свідоцтво ДК № 5026 від 16.12.2015.

---

ДВНЗ УДХТУ, 49005, Дніпро-5, просп. Гагаріна, 8.

---

Редакційно-видавничий відділ

## ЗМІСТ

	Питання програми.....	4
	Список літератури.....	4
	Загальна характеристика VI A підгрупи.....	5
1	Оксиген.....	5
1.1	Розповсюдження. Загальна характеристика.....	5
1.2	Кисень.....	6
1.3	Озон. Озоніди.....	8
1.4	Сполуки Оксигену у ступені окиснення «-2» .....	9
1.5	Сполуки Оксигену у ступені окиснення «-1» .....	11
1.6	Сполуки Оксигену у позитивних ступенях окиснення.....	13
2	Сульфур та його аналоги.....	14
2.1	Розповсюдження. Загальна характеристика.....	14
2.2	Прості речовини.....	15
2.2.1	Алотропні модифікації.....	15
2.2.2	Добування сірки, селену, телуру та полонію.....	17
2.2.3	Хімічні властивості простих речовин.....	19
2.3	Сполуки Сульфуру у ступені окиснення «-2».....	19
2.4	Сполуки халькогенів у ступені окиснення «+4» .....	23
2.5	Сполуки халькогенів у ступені окиснення «+6» .....	28
2.6	Оксокислоти і солі халькогенів(VI) .....	30
2.7	Оксигенвмісні полікислоти Сульфуру.....	33
3	Аналітичні (якісні) реакції на іони р-елементів VI-A групи періодичної системи.....	37
4	Питання для самоконтролю.....	38
5	Завдання для самостійної роботи.....	39
6	Розрахункові задачі.....	42
7	Довідкові дані.....	45

## ПИТАННЯ ПРОГРАМИ

Загальна характеристика VI А підгрупи.

Кисень. Знаходження в природі. Ізотопи Оксигену. Будова молекули кисню та озону. Способи добування кисню. Хімічні властивості. Озон, добування. Хімічний зв'язок у молекулі озону. Пероксиди, супероксиди, озоніди. Вода, будова молекули. Аналіз фізичних властивостей води. Вода як розчинник.

Халькогени. Загальна характеристика. Знаходження у природі та добування. Алотропія. Хімічні властивості халькогенів. Сполуки халькогенів з Гідрогеном, методи добування, будова молекули. Кислотні та відновні властивості. Полісульфіди. Оксигенвмісні сполуки халькогенів (IV, V, VI). Кислотні, окисно-відновні властивості сполук Сульфуру(IV) та його аналогів. Оксиди та кислоти халькогенів(VI), порівняння їх кислотних та окисних властивостей. Сульфатна кислота. Добування, будова молекули, хімічні властивості. Олеум, дисульфатна кислота. Пероксосульфатна кислота, будова, властивості. Тіосульфати. Якісні реакції на сполуки халькогенів.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ:

1. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия / Н.С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 2007. – 743 с.
2. Загальна та неорганічна хімія у двох частинах: Підручник. Частина II [для студ. вищ. навч. закл.] / О.М. Степаненко, Л.Г. Рейтер, В.М. Ледовських, С.В. Іванов. – Київ: Пед. преса, 2000. – 784 с.
3. Кириченко В.І. Загальна хімія: Навчальний посібник. [для студ. інженер.-техн. спец. вищ. навч. закл.] / Віктор Іванович Кириченко. – Київ: Вища шк., 2005. – 639 с.: іл., 83 рис., 80 табл. – С. 635 (22 назви).
4. Некрасов, Б.В. Основы общей химии / Б.В. Некрасов. – М.: Химия, 1974. – 550 с.
5. Карапетянц, М.Х. Неорганическая химия / М.Х. Карапетянц, С.И. Дракин. – М.: Высш. шк., 1981. – 665 с.
6. Гольбрайх, З.Е. Сборник задач и упражнений по химии / З.Е. Гольбрайх. – М.: Химия, 1984. – 256 с.

## Загальна характеристика VI A підгрупи

Елементи VIA підгрупи мають групову назву *халькоген*. Слово «халькоген» походить від двох грецьких слів, «chalcos» – мідь й «genos» – народжений, тобто ті, що народжують мідні руди. Це пов'язано з тим, що більшість мідних руд складаються зі сполук, які містять Оксиген або Сульфур.

До халькогенів відносять п'ять елементів: Оксиген, Сульфур, Селен, Телур та Полоній. Ці елементи належать до р-елементів, їх атоми мають зовнішній шар з електронною конфігурацією:  $ns^2np^4$ . У таблиці 1 наведені деякі властивості елементів VI групи. Подібно до інших р-елементів у цій групі спостерігається поступова зміна неметалічних властивостей на металічні при переході від другого до шостого періоду. Оксиген та Сульфур – типові неметали; Селен та Телур – напівпровідники; Полоній має металічні властивості (є дуже радіоактивним).

Таблиця 1

Деякі властивості халькогенів

	<b>O</b>	<b>S</b>	<b>Se</b>	<b>Te</b>	<b>Po</b>
Радіус атома, Å	0,66	1,04	1,17	1,37	1,7
Енергія іонізації, eV	13,62	10,36	9,75	9,01	8,43
Спорідненість до електрона, eV	1,47	2,08	2,02	2,00	1,35
Електронегативність	3,50	2,6	2,5	2,1	1,76

## 1 Оксиген

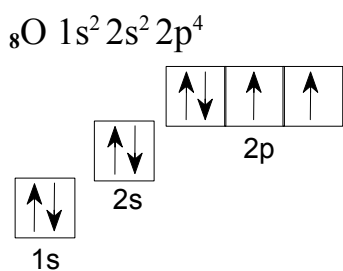
### 1.1 Розповсюдження. Загальна характеристика

Оксиген – найбільш розповсюджений елемент у природі, його вміст в атмосфері Землі складає 21% (за об'ємом), у земній корі у вигляді сполук його міститься близько 50% (за масою) та у гідросфері 88% (за масою).

Природний Оксиген містить три ізотопи:  $^{16}_8\text{O}$  (99,76%),  $^{17}_8\text{O}$  (0,04%),  $^{18}_8\text{O}$  (0,20%). Штучно також отриманий ізотоп  $^{14}\text{O}$ ,  $^{15}\text{O}$  та  $^{19}\text{O}$ .

Кисень є необхідним для існування життя на Землі: тварини і рослини споживають кисень у процесі дихання, а рослини виділяють його у процесі фотосинтезу. Жива матерія містить зв'язаний Оксиген у складі рідин організму, а також у складі вуглеводів, жирів, білків. Ґрунти, глини, пісок, гірські породи складаються з силікатів та інших оксигенвмісних неорганічних сполук, таких як оксиди, гідрооксиди, карбонати, тощо.

Атом Оксигену має наступну електронну конфігурацію:



Валентні оболонки розташовані на другому шарі – доволі близько від ядра. Тому ядро сильно притягує до себе електрони. До октета зовнішнього електронного шару не вистачає 2 електрони, які Оксиген намагається прийняти з електронних оболонок інших елементів, вступаючи в реакції в якості окисника.

Оксиген має другу (після Фтору) електронегативність за шкалою Полінга (3,44). Тому в більшості сполук з іншими елементами Оксиген має від'ємну ступінь окиснення. Оксиген другий за силою окисник зі всіх елементів Періодичної системи, тому з цим пов'язана більшість його властивостей.

У вільному стані Оксиген існує у вигляді двох простих модифікацій: кисень ( $\text{O}_2$ ) та озон ( $\text{O}_3$ ).

## 1.2 Кисень

Кисень вперше був отриманий англійським хіміком Джозефом Прістлі 1 серпня 1774 року розкладанням меркурій(II) оксиду в герметичній посудині (Прістлі направляв на цю сполуку сонячні промені за допомогою лінзи).

Назву елемента (Oxigene) (фр. *oxigène*), дав А. Лавуазьє (від др.-греч. ὀξύς — «кислий» та γεννάω — «народжую»), тобто «що народжує кислоту».

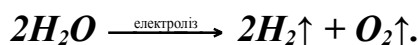
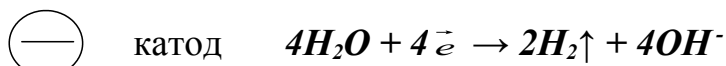
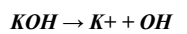
Кисень безколірний газ, трохи важчий за повітря. Кисень погано розчиняється у воді, у 1 л води за  $20^\circ\text{C}$  розчиняється 31 мл  $\text{O}_2$ . Рідкий кисень – рухлива, світло-блакитна рідина з температурою кипіння  $-183^\circ\text{C}$ . Твердий кисень – сині кристали, що плавляться за температури  $-218,8^\circ\text{C}$ .

Оксиген утворює двоатомну молекулу, при утворенні якої виділяється багато енергії (490 кДж/моль) й відповідно стільки ж енергії необхідно витрати для руйнування подвійного зв'язку в молекулі.

Кисень отримують у промисловості та лабораторним шляхом.

У промисловості:

- 1) Ректифікація рідкого повітря.
- 2) Електроліз води або розчинів лугів:



У лабораторії:

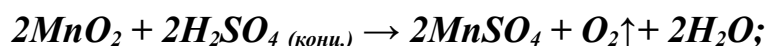
1) Розкладання гідроген пероксиду:



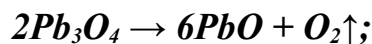
2) Термічне розкладання солей:



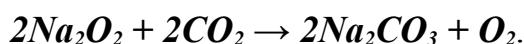
3) Дія концентрованої сульфатної кислоти на манган(IV) оксид:



4) термічне розкладання оксидів:

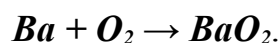
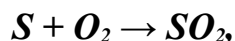


5) отримання з пероксидів металів, цей спосіб використовується на підводних човнах, так як одночасно відбувається поглинання  $\text{CO}_2$ :

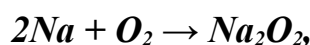


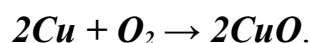
### ***Хімічні властивості кисню***

Молекулярний кисень реагує практично зі всіма простими речовинами (металами й неметалами), окрім благородних газів, та є сильним окисником. За кімнатної температури з киснем реагують найбільш активні метали. Найбільш активно з  $\text{O}_2$  реагують лужні метали (Li, Na, K) та лужноземельні метали з утворенням пероксидів:



Інші метали та неметали реагують з киснем при нагріванні з утворенням відповідних оксидів:

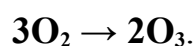




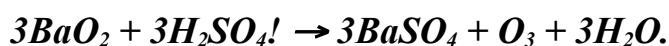
Саме завдяки здатності кисню вступати у реакції окиснення, більшість металів зустрічається у природі у вигляді оксидів, зокрема руд.

### 1.3 Озон. Озоніди

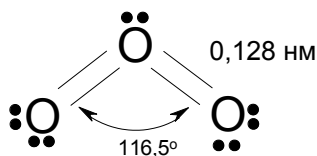
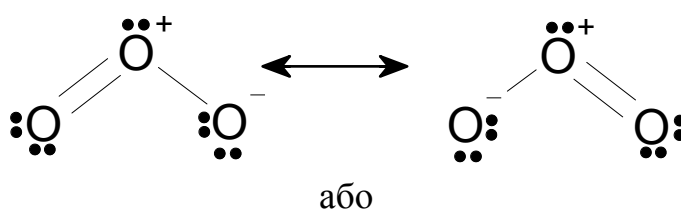
Озон – за нормальних умов блакитний газ, що має характерний запах. При охолодженні переходить у рідину кольору індиго, в твердому стані являє собою кристали темно-синього (практично чорного) кольору. Озон у великих кількостях отруйний. Озон утворюється у верхніх шарах атмосфери під дією ультрафіолетових промінів:



У лабораторії  $\text{O}_3$  добувають у так званих озонаторах, робота яких заснована на перетворенні  $\text{O}_2$  у  $\text{O}_3$  під дією тихого електричного розряду. А також дією концентрованої сульфатної кислоти на барій пероксид:



Озон складається з трьох атомів Оксигену. Молекулу  $\text{O}_3$  можна розглядати як рівновагу двох мезомерних форм:

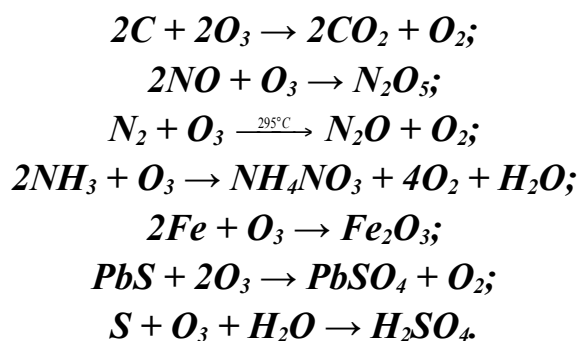


Молекула  $\text{O}_3$  діамагнітна, має кутову будову та має невелику полярність ( $\mu=0,17 \cdot 10^{-12}$  Кл·м). Довжина зв'язку О–О складає 0,128 нм, що є проміжним значенням між довжинами одинарного (0,149 нм) та подвійного (0,127 нм) зв'язків.

Озон дуже сильний окисник. Він окислює усі метали (крім Au, Ir, Pt) до найвищих ступенів окиснення, збільшує ступінь окиснення елементів у

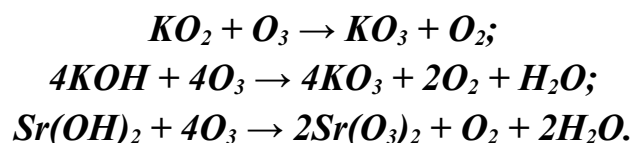


оксидах, окислює неметали. В переважній кількості реакцій одним з продуктів є кисень. Наприклад:

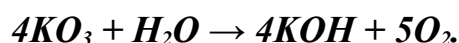


**Озоніди** – один з видів перекісних сполук, які складаються з позитивних іонів металів та негативних іонів  $O_3^-$ . Наявність в іоні  $O_3^-$  непарного електрона обумовлює наявність забарвлення у озонідів.

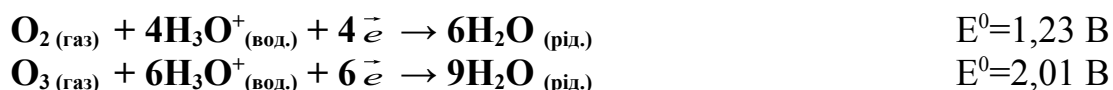
Озоніди поділяються на органічні й неорганічні. До неорганічних озонідів належать сполуки лужних та лужноземельних металів й амонію. Неорганічні озоніди являють собою червоні або помаранчево-червоні кристалічні сполуки. Вони утворюються при взаємодії озону з супероксидами або гідроксидами відповідних металів:



Озоніди нестійкі та розкладаються при зберіганні. Озоніди подібно до озону є сильними окисниками. У воді вони поступово розкладаються:



Кисень та озон є сильними окисниками.



Значення електродних потенціалів свідчать, що озон є більш сильним окисником ніж кисень.

#### 1.4 Сполуки Оксигену у ступені окиснення «-2»

У ступені окиснення «-2» Оксиген утворює оксиди, гідроксиди, солі, оксигенвмістні органічні сполуки, тощо.

**Оксид – це бінарна сполука елемента з Оксигеном, в якій Оксиген має ступінь окиснення «-2».**

Відповідно до природи елемента у позитивному ступені окиснення характер оксидів у періодах і групах Періодичній системи закономірно змінюється. В періодах зменшується від’ємний ефективний заряд на атомах Оксигену й здійснюється поступовий перехід від основних через амфотерні до кислотних оксидів.

кислотні	ОКСИДИ амфотерні	основні
утворюються неметалами або d-елементами у високих ступенях окиснення	утворюються металами з невеликою електро-негативністю; можуть виявляти (в залежності від умов) або кислотні або основні властивості	утворюються металами з низькими ступенями окиснення

До амфотерних оксидів належать наступні оксиди:

ступінь окиснення	оксид
+2	BeO, ZnO, SnO, PbO,
+3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
+4	SnO <sub>2</sub> , PbO <sub>2</sub> , MnO <sub>2</sub> , GeO <sub>2</sub>

Відмінність у властивостях оксидів різного типу виявляється за їх взаємодії з водою:



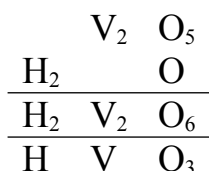
А також за взаємодії оксидів різного типу один з одним.

Основні та кислотні оксиди взаємодіють між собою з утворенням солі.

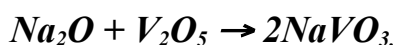


Na<sub>2</sub>O – основний оксид;

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – кислотний оксид, йому відповідає кислота:



тоді отримуємо наступне рівняння:

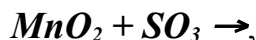


Амфотерні оксиди з водою не взаємодіють, але можуть взаємодіяти й з кислотами й з лугами:

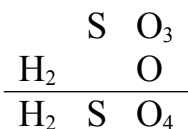




А при плавленні – з основними та кислотними оксидами, наприклад:



$SO_3$  – кислотний оксид, йому відповідає кислота:



$MnO_2$  – амфотерний оксид, при взаємодії з кислотним оксидом виявляє основний характер.

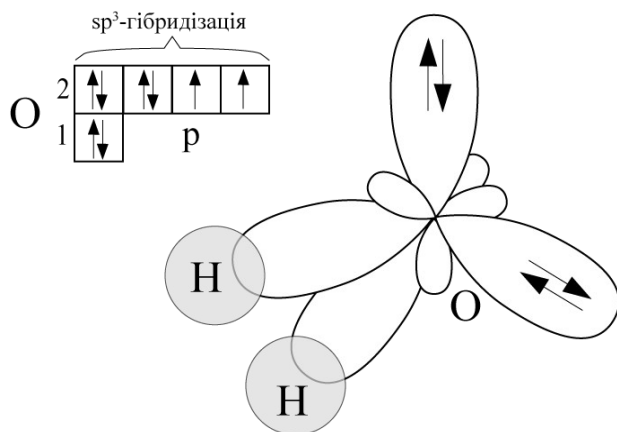
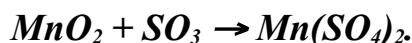


Рис. 1.1 Модель молекули води

Одним з найважливіших оксидів у світі є оксид Гідрогену - вода.

У молекулі  $H_2O$  атом Оксигену знаходиться у стані  $sp^3$ -гібридизації.

Гібридні електронні орбіталі неподілених електронних пар не беруть участі в утворенні хімічного зв'язку. Експериментально було встановлено, що кут між зв'язками в молекулі  $H_2O$  дорівнює  $104,5^\circ$ , тобто

доволі близький до тетраедричного кута.

### 1.5 Сполуки Оксигену у ступені окиснення «-1»

У ступені окиснення «-1» Оксиген утворює пероксосополуки, що характеризуються наявністю структурного фрагмента –  $O - O$  – пероксид іона.

$H_2O_2$  – гідроген пероксид або перекис водню, за нормальних умов – це рідина, добре розчинна у воді. 30%-ий розчин  $H_2O_2$  має назву пергідроль.

Будова молекули  $H_2O_2$  наведена на рис. 1.2

Енергія зв'язку  $O-O$  (210 кДж/моль) практично у 2 рази менша енергії зв'язку  $O-H$  (468 кДж/моль).

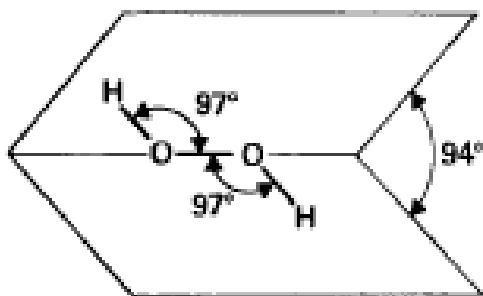


Рис. 1.2 – Будова молекули  $H_2O_2$

Внаслідок несиметричного розподілу зв'язків  $O-H$  молекула  $H_2O_2$  є сильно полярною ( $\mu = 0,7 \cdot 10^{-29}$  Кл·м). Між молекулами гідроген пероксиду виникає міцний водневий зв'язок, який призводить

до їх асоціації. Тому за стандартних умов  $\text{H}_2\text{O}_2$  – рідина (густина 1,44 г/мл) з доволі високою температурою кипіння ( $150,2^\circ\text{C}$ ) й плавлення ( $0,41^\circ\text{C}$ ).  $\text{H}_2\text{O}_2$  має блідо-блакитний колір. Гідроген пероксид – добрий розчинник; з водою змішується у будь-яких співвідношеннях завдяки утворенню нових водневих зв'язків. З розчинів гідроген пероксид виділяється у вигляді нестійкого кристалогідрату  $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $t_{\text{плав.}} = -52^\circ\text{C}$ ).

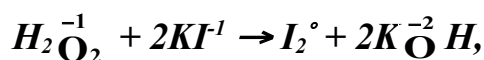
$\text{H}_2\text{O}_2$  – нестійка речовина, що розкладається під дією світла:



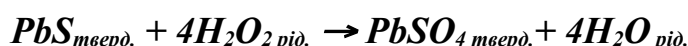
У водних розчинах гідроген пероксид є слабкою кислотою:



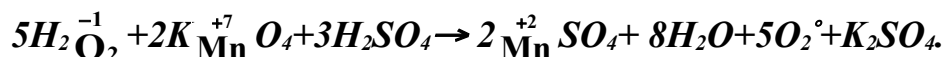
Для гідроген пероксиду характерні реакції руйнування угруповання  $-\text{O}-\text{O}-$ , що можна пояснити перебігом окисно-відновних реакцій.  $\text{H}_2\text{O}_2$  виявляє окисно відновну двоїстість:



окисник



Таким чином реставрують масляні картини, що почорніли.



відновник

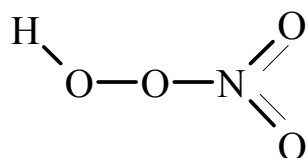
Однак окисні властивості у  $\text{H}_2\text{O}_2$  виявляються сильніше ніж відновні:

$E^0_{\text{2O}^-/\text{2O}_2^-} = 1,77 \text{ В}$  – окисник;

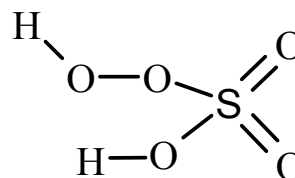
$E^0_{\text{2O}^-/\text{O}_2^0} = 0,68 \text{ В}$  – відновник.

Кислоти, які містять угруповання  $-\text{O}-\text{O}-$ , мають назву пероксокислот:

При гідролізі цього типу кислот утворюється  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



пероксонітратна кислота



пероксосульфатна кислота

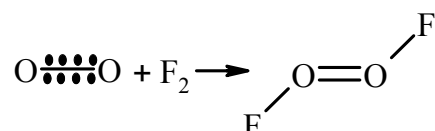
Історично першим промисловим методом синтезу  $\text{H}_2\text{O}_2$  був електроліз сульфатної кислоти або розчину амоній сульфату у сульфатній кислоти, в ході

якого утворюється пероксодисульфатна кислота, з подальшим гідролізом останньої до пероксиду й сульфатної кислоти.

### **1.6 Сполуки Оксигену у позитивних ступенях окиснення**

Позитивні ступені окиснення «+1» і «+2» Оксиген виявляє у сполуках зі Фтором.

$O_2F_2$  – утворюється за взаємодії простих речовин в електричному розряді:



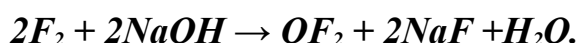
Ця сполука вкрай нестійка, що визначається малою енергією розриву зв'язку (75 кДж/моль).

$OF_2$  – оксиген(II) фторид – отримують за швидкого пропускання газоподібного фтору крізь 2% розчин лугу:



$OF_2$  – отруйний газ блідо-жовтого кольору, термічно стійкий, дуже сильний окисник.

Ступінь окиснення «+2» Оксиген виявляє лише при взаємодії зі фтором:



$OF_2$  – отруйний газ, досить стійкий, сильний окисник.

## **2 Сульфур та його аналоги**

### **2.1 Розповсюдження. Загальна характеристика**

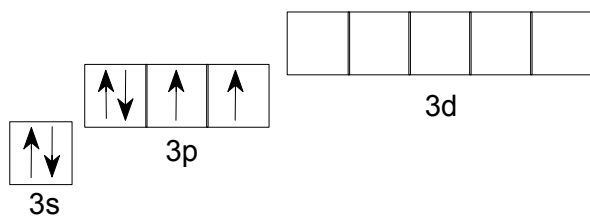
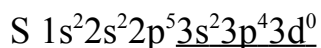
Сульфур є достатньо розповсюдженим елементом (табл. 2.1). У природі існує чотири ізотопи:  $^{32}S$  (95,084%),  $^{33}S$  (0,74%),  $^{34}S$  (4,16%) та  $^{36}S$  (0,016%). Штучно також було отримано радіоактивні ізотопи  $^{31}S$  та  $^{37}S$ .

Розповсюдженість у природі халькогенів наведена у табл. 2.1.

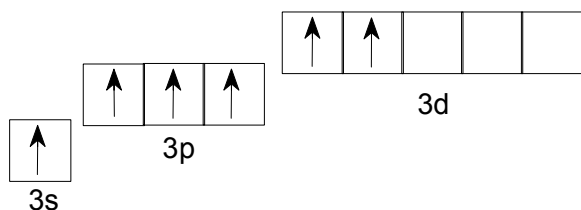
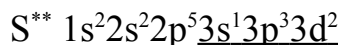
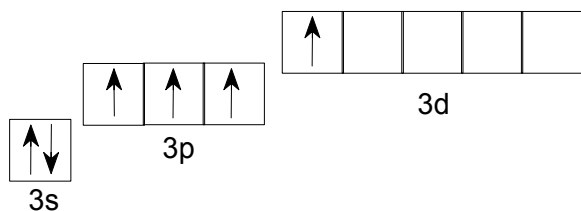
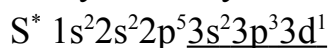
## Халькогени у природі

Елемент	Загальний вміст у зем. корі, мол. частки, %	Природні сполуки
<b>S</b>	0,03	Самородна сірка, FeS <sub>2</sub> – пірит, CuFeS <sub>2</sub> – халькопірит, ZnS – цинкова обманка, HgS кіновар, CaSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O – гіпс, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O – глауберова сіль, MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O – гірка сіль
<b>Se</b>	1,5·10 <sup>-5</sup>	Розсіяні елементи, містяться у сульфідних рудах
<b>Te</b>	1,3·10 <sup>-7</sup>	
<b>Po</b>	2·10 <sup>-15</sup>	

Атом Сульфура у звичайному стані має наступну конфігурацію:



У збудженому стані відбувається перехід на більш енергетичні рівні



Сульфур – типовий неметалічний елемент. Найбільш стійкі є парні ступені окиснення: «-2», «+4» та «+6». Це пояснюється участю в утворенні хімічного зв'язку двох непарних електронів, а також однієї або двох електронних пар.

## 2.2 Прості речовини

### 2.2.1 Алотропні модифікації

Сульфур суттєво відрізняється від Оксигену здатністю утворювати гомоланцюги. Гомоланцюги Сульфуру мають зигзагоподібну структуру завдяки тому, що в їх утворенні беруть участь електрони взаємно перпендикулярно розташованих р-орбіталей атомів. Найбільш стабільні циклічні молекули  $S_8$ , що мають форму корони. Крім того можливе існування молекул із замкнутими ( $S_6$ ,  $S_4$ ) та відкритими ланцюгами ( $S_n$ ) (рис. 2.1).

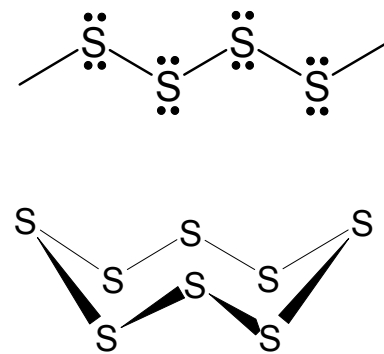


Рис. 2.1 – Будова молекули  $S_n$

На рис. 2.2 наведена зовнішня форма кристалів ромбічної та моноклінної сірки. Ромбічна сірка має жовтий колір, а моноклінна – блідо-жовтий колір.

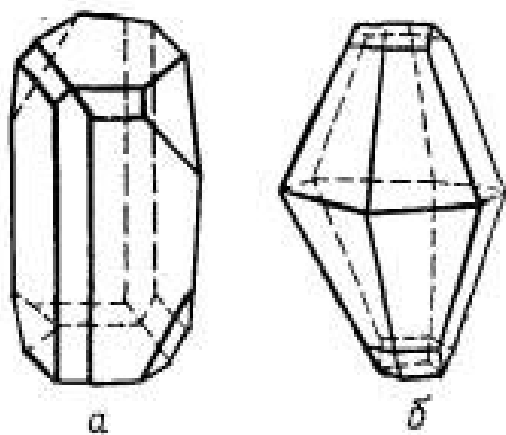
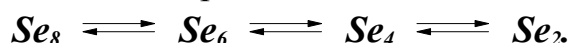


Рис. 2.2 – Форма кристалів сірки: а – ромбічна модифікація  
б – моноклінна модифікація

Пластична сірка складається з нерегулярно розташованих зигзагоподібних ланцюгів  $S_n$ . Пластична сірка є нестійкою за звичайних умов. Інші нестійкі модифікації побудовані з молекул  $S_2$  (пурпурна),  $S_6$  (помаранчева).

Селен крихкий блискучий на зламі чорного кольору. Селен має поліморфні модифікації. Сірий селен ( $\gamma$ -Se) – найбільш стійка модифікація з гексагональною кристалічною решіткою, так званий «металічний селен». Червоний кристалічний селен – три моноклінні модифікації: червоний ( $\alpha$ -Se), темно-червоний ( $\beta$ -Se), червоний ( $\gamma$ -Se). Червоний аморфний селен, чорний склоподібний селен. Визначення молекулярної маси селену у розчині вказує на те, що молекула селену складається з 8 атомів та має формулу  $Se_8$ . Пара селену забарвлена у темно-червоний колір. У газовій фазі селен існує у вигляді молекул  $Se_2$ . За температури більше  $1500^\circ\text{C}$   $Se_2$  дисоціює на атоми. При більш низьких температурах ( $<900^\circ\text{C}$ ) здійснюється рівновага:



Різноманіття алотропних модифікацій селену обумовлене доволі легкою зміною його молекули зі зміною зовнішніх умов. Існує аморфний селен (порошкоподібний, скловидний й колодний), кристалічний, моноклінний (червоний  $\alpha$ -Se, темно-червоний  $\beta$ -Se) та кристалічний гексагональний – сірий.

Молекула аморфного селену складається приблизно зі 100 атомів, що утворюють ланцюжки, розташовані на відміну від кристалічного селену хаотично та на великій відстані один від одного. Під дією каталізаторів, наприклад йоду, аморфний селен доволі легко кристалізується.

Скловидний селен являє собою крихку речовину зі скляним блиском й раковистим зломом практично чорного кольору. Такий селен отримують при нагріванні однієї з форм селену з наступним швидким охолодженням. При цьому селен залишається рідким значно нижче точки плавлення й за 50°C набуває консистенції скла.

Кристалічний різновид червоного селену складається циклічних молекул  $Se_8$  подібних до  $S_8$ . Кристалічній модифікації існують у вигляді моноклінної та гексагональної форм. Моноклінна форма утворюється з червоного аморфного селену при його кип'ятінні у карбон сульфіді. При повільному випарюванні цієї рідини утворюється червоний моноклінний селен, що може існувати в двох модифікаціях: червоний або помаранчевий  $\alpha$ -Se та темно-червоний  $\beta$ -Se.

Сірий селен – напівпровідник, його електропровідність різко зростає (близько 1000 разів) при освітленні. Напівпровідникові властивості також виявляє рідкий селен.

Відомо існування двох форм телуру: кристалічної та аморфної. Перша утворюється при охолодженні пари телуру, друга – відновленням телуратної кислоти сильними відновниками, наприклад гідразинном. Аморфний телур – тонко дисперсний чорний порошок, при нагріванні переходить у кристалічну форму з виділенням тепла.

Кристалічний телур за звичайної температури крихкий й може бути стовчений у порошок. За більш високої температури стає більш пластичним й навіть схильний до спресування. У порівнянні з кристалічним аморфний телур порівняно легко окислюється киснем повітря.

Пара телуру має жовто-золотистий колір, складається переважно з двоатомних молекул  $Te_2$ , що за 1800°C дисоціюють на одноатомні молекули.

Стійкі модифікації телуру утворені зигзагоподібними молекулами  $Te_\infty$ . Телур має стійку гексагональну модифікацію.

Полоній являє собою м'який метал сріблясто-білого кольору, за фізичними властивостями схожий на свинець.

У ряду  $O - S - Se - Te - Po$  тип стійких молекул змінюється від двоатомного кисню  $O_2$ , потім циклічних  $S_8$  та  $Se_8$  й ланцюгових молекул  $Se_\infty$  та  $Te_\infty$  до металічних кристалів  $Po$ .

Селен завдяки своєму проміжному положенню між металами й неметалами, відомий як напівпровідниковий матеріал з характерними особливостями. Гексагональний селен має анізотропію електричних



властивостей. Його провідність й рухливість вздовж направлення ланцюгів атомів у 5 разів більша, ніж у перпендикулярному напрямленні. За звичайної температури селен погано проводить електричний струм, але при 200°C він стає провідником. Важливою напівпровідниковою властивістю селену є фотопровідність. У темряві селен дуже погано проводить електричний струм, однак при освітленні провідність збільшується приблизно у 1000 разів. Тобто під дією електромагнітного випромінювання відбувається ослаблення зв'язку електрона з атомом і його відокремлення у зовнішній простір і, як наслідок, виникнення електропровідності.

## 2.2.2 Добування сірки, селену, телуру та полонію

**Отримання сірки.** Сірку добувають головним чином виплавкою самородної сірки безпосередньо у місцях її знаходження під землею за методом Фраша. Для цього під землю по трубах нагнітають гаряче зжате повітря та перегріту пару. Розтоплена сірка разом

Стиснуте повітря  
Перегріта пара

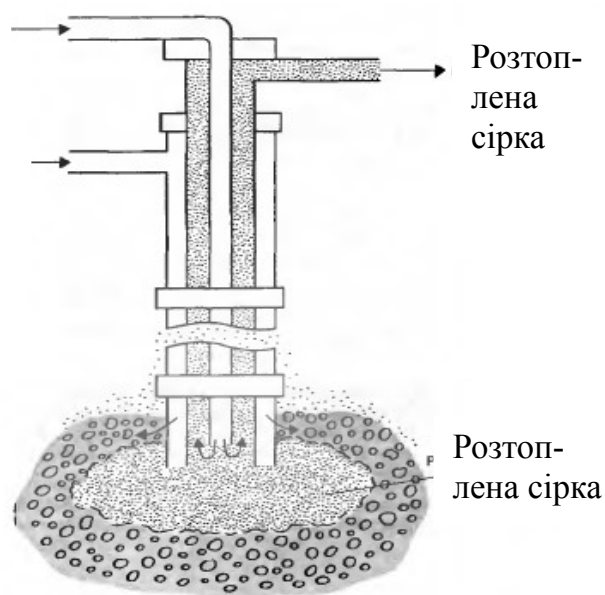


Рис. 2.3 – Добування сірки за методом Фраша

з водою під тиском піднімається на поверхню, де вона охолоджується та застигає. Добута в такий спосіб сірка має чистоту 99,5% і готова для безпосереднього використання.

**Отримання селену.** Значну кількість селену отримують зі шламу мідно-електролітичних виробництв, у якому Селен мітиться у вигляді аргентум селеніду. Застосовують декілька способів отримання: окисне випалювання зі сублімацією  $\text{SeO}_2$ ; нагрівання шламу з концентрованою сульфатної кислотою, окиснення сполук Селену до  $\text{SeO}_2$  з його наступною сублімацією; окисне спікання з содою, конверсія отриманої суміші сполук Селену до сполук  $\text{Se(IV)}$  та відновлення до елементарного селену дією  $\text{SO}_2$ .

Методи отримання селену поділяються на фізичні й хімічні. Фізичне відокремлення селену від домішок засноване на зміні агрегатного стану речовин внаслідок перетворення в рідкий або газоподібний стани. До фізичних

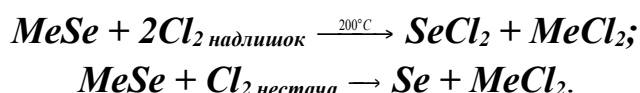
методів належать: плавлення матеріалів, що містять селен і телур, та відокремлення від твердих домішок.

Метод дистиляції заснований на різній пружності пари селену, телуру і домішок. Цей метод використовують для отримання високочистого Se та Te.

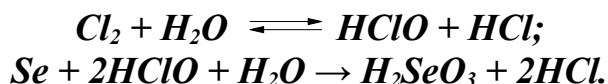
Сутність хімічних методів полягає в окисненні сполук Селену, що містяться у сировині, до селен(IV) оксиду. Утворений селен(IV) оксид відокремлюється від домішок і відновлюється в хлориднокислому або сульфатнокислому розчині, частіше за все, сполуками Сульфуру(IV) ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ):



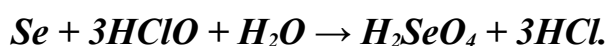
Як окисник використовують кисень, нітратну кислоту, газоподібний хлор, тощо. Наприклад, при «сухому» хлорванні:



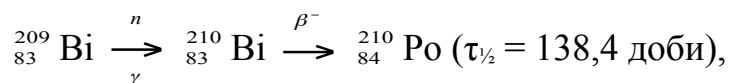
При «мокрому» хлорванні:



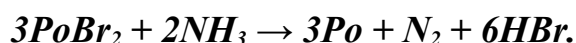
У надлишку хлору за «мокрим» методом утворюються селенатна кислота:



**Отримання полонію.** Полоній – радіоактивний елемент. Найбільш стабільний ізотоп  ${}_{84}^{210}\text{Po}$ . Його отримують в атомних реакторах у результаті бомбардування ядер  ${}_{83}^{209}\text{Bi}$  нейтронами та подальшого  $\beta$ -розпаду:



$\alpha$ -розкладання полонію супроводжується виділенням великої кількості енергії, тому полоній та його сполуки розкладають розчинники й посуд, в яких зберігаються, тому дослідження є небезпечними. Металічний полоній отримують термічним розкладанням у вакуумі полоній сульфід (t = 275°C) або  $\text{PoO}_2$  ( $\approx 500^\circ\text{C}$ ) з наступною возгонкою металу. Також його отримують відновленням  $\text{PoO}_2$  воднем за температури 200°C або  $\text{PoBr}_2$  сухим  $\text{NH}_3$ :



### 2.2.3 Хімічні властивості простих речовин

Халькогени у вигляді простих речовин є досить активними, в таблиці 2.2 та на схемі 2.1 наведені деякі хімічні властивості.

Таблиця 2.2

Відношення халькогенів до кисню, води кислот та лугів

Елементи	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O (t°)	HCl	HNO <sub>3</sub>	KOH
<b>S</b>	SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S+H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	-	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> S+K <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>
<b>Se</b>	SeO <sub>2</sub>	н. р.	-	H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> Se+K <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>
<b>Te</b>	TeO <sub>2</sub>	TeO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	-	H <sub>2</sub> TeO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> Te+K <sub>2</sub> TeO <sub>3</sub>
<b>Po</b>	PoO <sub>2</sub>	PoO(OH)+H <sub>2</sub>	PoCl <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>	Po(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-

При нагріванні халькогени у розчинах лугів диспропорціують:

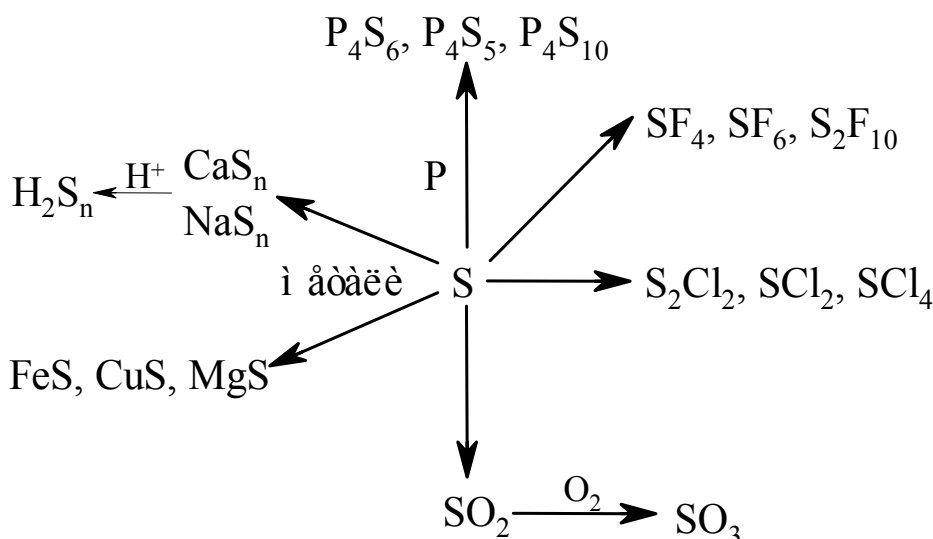
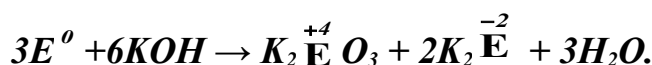


Схема 2.1 – Хімічні властивості сірки

### 2.3 Сполуки Сульфуру у ступені окиснення «-2»

У Сульфуру, Селену та Телуру ступінь окиснення «-2» виявляється у сполуках що називаються відповідно сульфіді, селеніді, телуриди. У цих сполуках виявляється аналогія елементів з Оксигеном. У таблиці 2.3 наведені деякі характеристики сполук з Гідроґеном.

У низці H<sub>2</sub>O – H<sub>2</sub>S – H<sub>2</sub>Se – H<sub>2</sub>Te зростає довжина зв'язку й, відповідно, зменшується енергія зв'язку E–H, а стійкість молекули зменшується.

На відміну від оксиду й сульфїду гїдрогену, селенїд й телурид гїдрогену – ендотермічні сполуки ( $\Delta G_f^0 > 0$ ). При нагріванні H<sub>2</sub>Te легко розкладається, а H<sub>2</sub>Po – розкладається вже при отриманні.

Таблиця 2.3

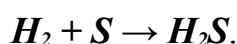
Порівняльна характеристика сполук халькогенів з Гїдрогеном

	кут	t° <sub>кип</sub> , C	K <sub>d</sub>						

<b>H<sub>2</sub>O</b>	104,5°	100	10 <sup>-16</sup>	Кислотні властивості зростають	Відновні властивості зростають	Термічна стійкість зменшується
<b>H<sub>2</sub>S</b>	92,2°	-60	10 <sup>-7</sup>			
<b>H<sub>2</sub>Se</b>	91,1°	-41	10 <sup>-4</sup>			
<b>H<sub>2</sub>Te</b>	90°	-2	10 <sup>-3</sup>			

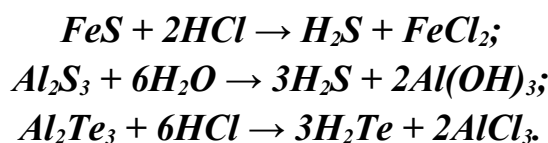
Газоподібні гідриди халькогенів розчиняють у воді практично однаково. Насичений розчин H<sub>2</sub>S за атмосферного тиску має концентрацію 0,1 моль/л. У водних розчинах H<sub>2</sub>E поводять себе як слабкі двохосновні кислоти. Сила кислот зростає від Сульфуру до Телуру завдяки зниженню енергії зв'язку й полегшенню протолітичної взаємодії з водою.

Серед гідридів халькогенів єдиним термодинамічно стабільним є лише H<sub>2</sub>S. Гідроген сульфід може бути отриманий з простих речовин за збільшеної температури:



Але H<sub>2</sub>Te та H<sub>2</sub>Po синтезувати таким чином не можливо, внаслідок їх термодинамічної нестійкості. H<sub>2</sub>Te за температури вище 0°С розкладається у вологому повітрі й світлі. H<sub>2</sub>Po є ще менш стійким й може бути отриманий лише у слідових кількостях.

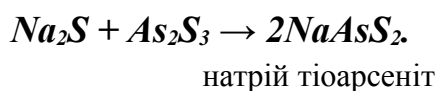
Гідриди халькогенів легко отримують оброблюючи халькогеніди металів кислотами й водою:



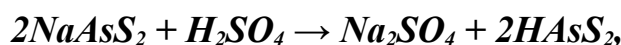
У сполуках зі ступенем окиснення «-2» найбільше за все прослідковується аналогія між Сульфуром та Оксигеном. Оксидам відповідають сульфіди, гідроксидам – гідрогенсульфіди, оксигенвмістним кислотам – сульфурвмістні кислоти (тіокислоти). Наприклад:

	<i>Na</i>	<i>Bi</i>	<i>Sb</i>	<i>As</i>	<i>C</i>
Сульфід	<i>Na<sub>2</sub>S</i>	<i>Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub></i>	<i>Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub></i>	<i>As<sub>2</sub>S<sub>3</sub></i>	<i>CS<sub>2</sub></i>
Оксид	<i>Na<sub>2</sub>O</i>	<i>Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>As<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>CO<sub>2</sub></i>
Гідрогенсульфід	<i>NaSH</i>	<i>Bi(SH)<sub>3</sub></i>	<i>Sb(SH)<sub>3</sub></i>	<i>H<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub></i>	<i>H<sub>2</sub>CS<sub>3</sub></i>
Гідроксид	<i>NaOH</i>	<i>Bi(OH)<sub>3</sub></i>	<i>Sb(OH)<sub>3</sub></i>	<i>H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub></i>	<i>H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></i>
Кислотно-основна природа		Основна	Амфотерна	Кислотна	

При взаємодії основних та кислотних сульфідів подібно до оксидів утворюються солі (тіосолі):



Відповідні тіокислоти нестійкі та необернено розкладаються на H<sub>2</sub>S та відповідний сульфід:

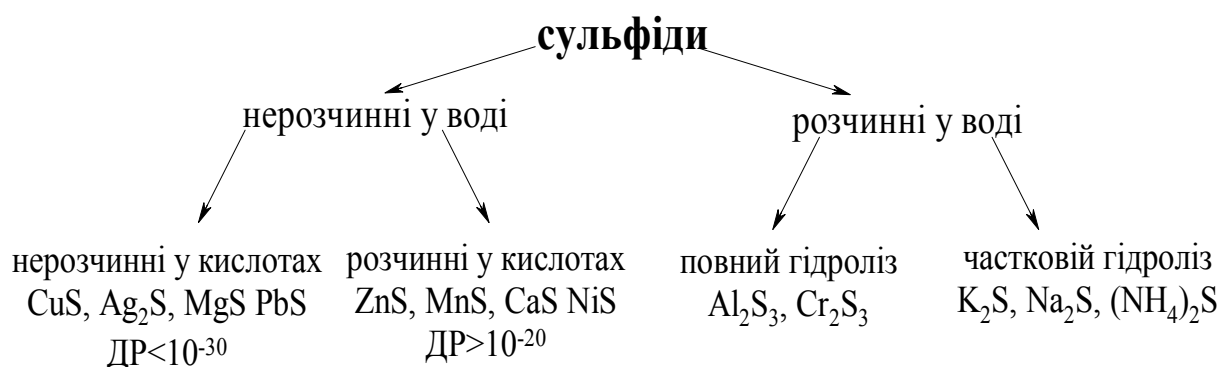




Сульфіди мають характерне забарвлення. Слід зазначити, що забарвлення становиться більш інтенсивне зі зростанням атомного номера елемента.

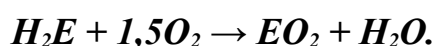
$\text{As}_2\text{S}$ жовтий	$\text{ZnS}$ білий	$\text{Ga}_2\text{S}_3$ жовтий	$\text{GeS}_2$ білий
$\text{Sb}_2\text{S}$ помаранчевий	$\text{CdS}$ жовтий	$\text{In}_2\text{S}_3$ жовтий	$\text{SnS}_2$ жовтий
$\text{Bi}_2\text{S}_3$ чорний	$\text{HgS}$ чорний	$\text{Tl}_2\text{S}_3$ чорний	$\text{PbS}$ чорний

Відношення сульфідів до води та кислот неокисників



У кислих розчинах  $\text{H}_2\text{S}$  є м'яким відновником. Відновні властивості посилюються від  $\text{H}_0$  до  $\text{H}_2\text{PO}$ , про що свідчать значення окисно-відносних потенціалів.

Халькогенгідрогени горять на повітрі з утворенням діоксидів:



Гідроген сульфід та його солі в окисно-відновних реакціях виявляють лише відновні властивості. В залежності від умов реакції можливі продукти, наведені у схемі:

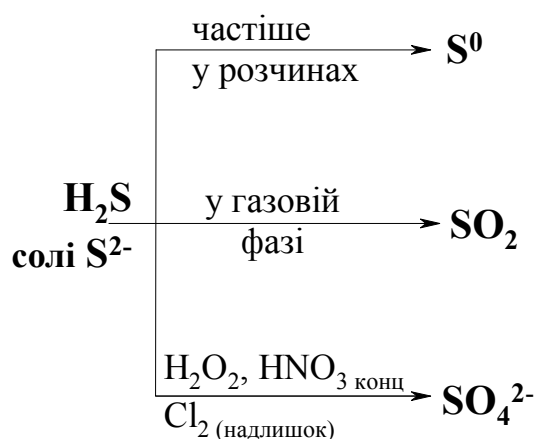
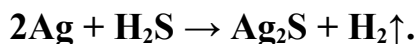


Схема 2.2 – Відновні властивості сполук Сульфуру «-2»

Окремо необхідно звернути увагу на реакцію взаємодії срібла з гідроген сульфідом. Вочевидь нижче наведена реакція має суперечити ряду стандартних електрохімічних потенціалів, тому що потенціал  $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}^0) = +0,8 \text{ В} > 0$ , та срібло не може виділяти водень з розчину кислот.



Для пояснення цього процесу необхідно згадати рівняння Нернста у вигляді:

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}^0) = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}^0) + 0,058 \cdot \lg[\text{Ag}^+].$$

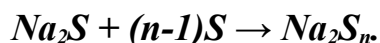
Реакція відбувається за умов що  $E < 0$ .

При  $DP(\text{Ag}_2\text{S}) = 2 \cdot 10^{-50}$ ,  $[\text{Ag}^+] = 1,7 \cdot 10^{-17} \approx 10^{-17}$ . Тоді маємо значення електрохімічного потенціалу:

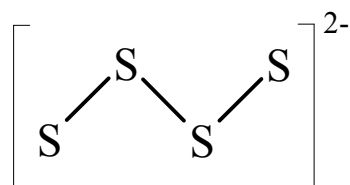
$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}^0) = 0,8 - 0,058 \cdot 17 = -0,186 \text{ В} < 0.$$

Тобто реакція *можлива*.

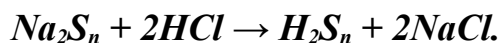
Сульфур має тенденцію до утворення гомоланцюгів. Це реалізується в персульфідах типу  $\text{M}_2\text{S}_n$ , які отримують за взаємодії сірки з концентрованими розчинами основних сульфідів:



Персульфід-іони  $\text{S}_4^{2-}$  мають ланцюгову будову:

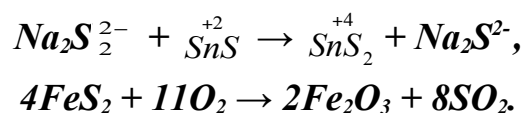


Отримано багаточисельні полісульфіди гідрогену типу  $\text{H}_2\text{S}_n$  ( $n=2 \div 23$ ), що називають сульфонами. Зазвичай це жовтуваті олієподібні рідини. За дії на полісульфіди мінеральних кислот утворюється суміш сульфанів:



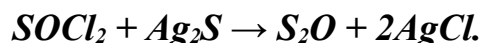
Гідроген персульфід  $\text{H}_2\text{S}_2$  аналог гідроген пероксиду. Персульфіди доволі часто зустрічаються у природі, наприклад, доволі поширеним є  $\text{FeS}_2$  – пірит (ферум(II) персульфід).

Персульфіди подібно до гідроген пероксиду виявляють так звану окисно-відновну амфотерність:

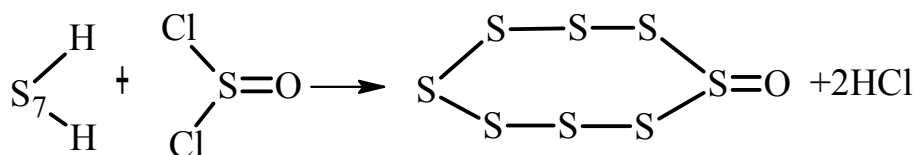


Для Сульфуру відома низка нестабільних оксидів.

$\text{S}_2\text{O}$  отримують пропусканням тіонілхлориду над аргентум(I)



$\text{S}_8\text{O}$  отримують з  $\text{H}_2\text{S}_7$  та  $\text{SOCl}_2$ :



або окисненням  $\text{S}_8$  трифтороцтовою кислотою.

Ступінь окиснення «+2» мало характерна для Сульфуру. Відомі похідні галіди  $\text{S}\text{Hal}_2$  або  $\text{S}_n\text{Hal}_2$ . Галіди типу  $\text{S}_n\text{Hal}_2$ . - олієподібні рідини червоного кольору з неприємним запахом. Найбільш стійким є  $\text{S}_2\text{Hal}_2$ . Наприклад,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  утворюється при хлоруванні розтопленої сірки.

#### 2.4 Сполуки халькогенів у ступені окиснення «+4»

Цей ступінь окиснення халькогени виявляють в оксидах, гідроксидах, солях та галогенідах.

Зі збільшенням розміру атома халькогену (E) зростає довжина зв'язку E–O й зростає міжмолекулярна взаємодія: за стандартних умов  $\text{SO}_2$  – газ,  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{PoO}_2$  – тверді речовини.

$\text{SO}_2$  – безкольоровий прозорий газ з різким задушливим запахом, легко перетворюється на рідину ( $t_{\text{плав.}} = -75^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип.}} = -10^\circ\text{C}$ ). Рідкий  $\text{SO}_2$  іонізуючий розчинник.

Молекула ізоелектрична та має кутову будову  $\angle \text{OSO} = 119,5^\circ$ ;  $d(\text{S}—\text{O}) = 143$  нм, кратність зв'язку становить 1,5 (рис. 2.4,а). Наявність неподіленої електронної пари Сульфуру пояснює полярність і високу реакційну здатність молекули  $\text{SO}_2$ .

$\text{SeO}_2$  та  $\text{TeO}_2$  – тверді речовини, що мають полімерну структуру (рис. 2.4,б).

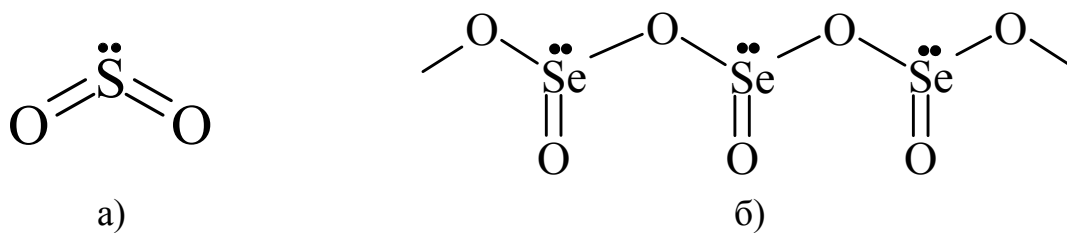
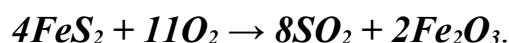


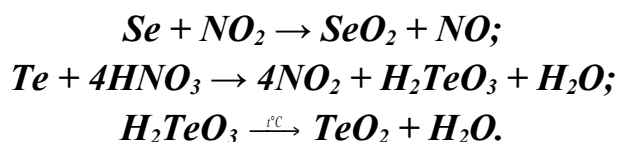
Рис 2.4 – Будова молекул сульфур(IV) оксиду та селен(IV) оксиду

Збільшення розмірів атомів у низці S–Se–Te–Po відбивається на будові твердих діоксидів. Кристал сульфур(IV) оксиду містить дискретні молекули  $\text{SO}_2$ . Твердий селен(IV) оксид побудований з нескінченних ланцюгів, у яких атоми Селену оточені трьома атомами Оксигену у вигляді піраміди ( $\text{SeO}_3$ ) з кінцевими атомами Оксигену. В полімерних модифікаціях  $\alpha$ - та  $\beta$ - $\text{TeO}_2$  містяться групи ( $\text{TeO}_4$ ) типу викривлених тригональних біпірамід.  $\text{TeO}_2$  й особливо  $\text{PoO}_2$  за сутністю є іонними сполуками.

Оксиди  $\text{EO}_2$  добувають при спалюванні халькогенів у кисні повітря. Сульфур(IV) оксид добувають при нагріванні багатьох сульфідів. Зокрема у промисловості  $\text{SO}_2$  отримують спалюванням сірки й випалом сульфідних руд:



Селен(IV) та телур(IV) оксиди добувають шляхом обробки селену та телуру гарячою нітратною кислотою у вигляді  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  та  $\text{TeO}_2 \cdot \text{HNO}_3$  з подальшим видаленням води та кислоти нагріванням речовин. Або  $\text{SeO}_2$  та  $\text{TeO}_2$  утворюються при обробці простих речовин  $\text{NO}_2$ :



Однак, за взаємодії у такий спосіб з сіркою утворюються похідні Сульфур(VI).

$\text{PoO}_2$  можна отримати слабким нагріванням ( $250^\circ\text{C}$ ) металу на повітрі.

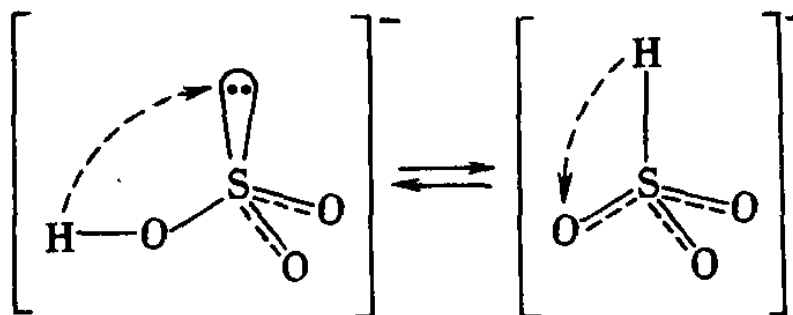
### **Кислоти халькогенів(IV)**

$\text{SO}_2$  – дуже добре розчиняється у воді (36 об'ємів  $\text{SO}_2$  у 1 об'ємі води, тобто близько 10% за масою) Водний розчин  $\text{SO}_2$  у воді – сульфїтна або сірчиста кислота.

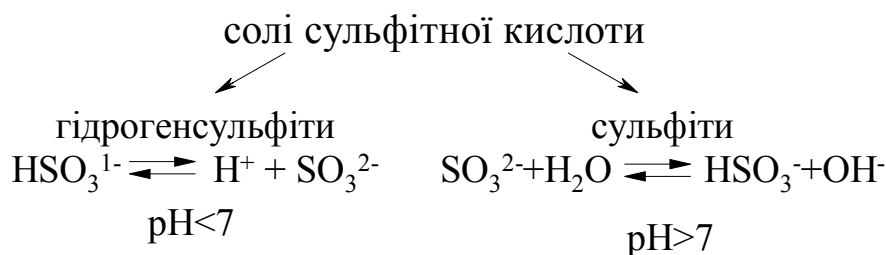
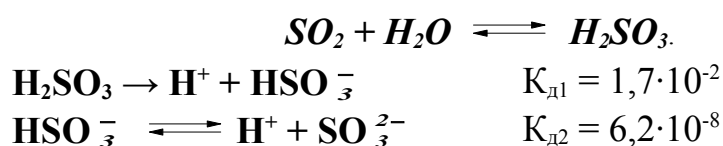
Сульфїт-іон має структуру тригональної піраміди з атомом Сульфур(VI) біля вершини. Неподілена пара електронів Сульфур(VI) просторово спрямована, тому іон активний донор  $\text{SO}_3^{2-}$  електронної пари й легко переходить у



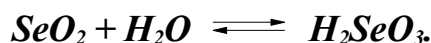
тетраедричний іон  $\text{HSO}_3^-$  й  $\text{SO}_4^{2-}$ . Іон  $\text{HSO}_3^-$  існує у вигляді двох ізомерних форм:



Основна маса  $\text{SO}_2$  у розчині знаходиться у гідратованій формі  $\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Розчин має кисле середовище, однак в індивідуальному стані  $\text{H}_2\text{SO}_3$  не виділена внаслідок її термодинамічної нестійкості. При охолодженні розчинів можна виділити кристалогідрати приблизного складу  $\text{SO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Лише невелика кількість молекул взаємодіє з водою:

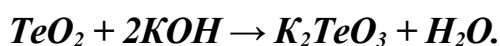


Твердий селен(IV) оксид добре розчиняється у воді, утворюючи селенітну кислоту:

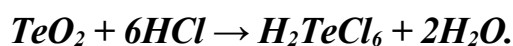


$\text{TeO}_2$  та  $\text{PoO}_2$  у воді не розчиняються внаслідок високої енергії кристалічної решітки.

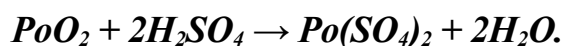
У лужному середовищі утворює  $\text{TeO}_2$  телуріти:



$\text{TeO}_2$  також легко розчинюється у розведеній хлоридній кислоті:



PoO<sub>2</sub> з лугами взаємодіє лише при топленні, у реакціях виявляє основні властивості:

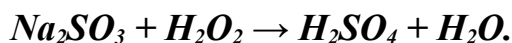


Таблиця 2.4

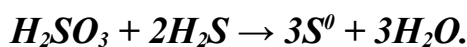
Загальна характеристика оксигенвмісних кислот халькогенів(IV)							
	K <sub>д</sub>	↓	Сила кислот зменшується	↓	Відновні властивості зменшуються	↓	Окислювальні властивості зростають
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	10 <sup>-2</sup>						
H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	10 <sup>-3</sup>						
H <sub>2</sub> TeO <sub>3</sub>	10 <sup>-4</sup>						

Внаслідок нестійкості H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> дія кислот на сульфіти супроводжується виділенням SO<sub>2</sub>.

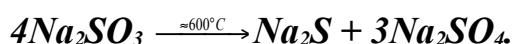
Для SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> та її солей характерні відновні властивості:



Внаслідок наявності у H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> Сульфуру в проміжному ступені окиснення, також можливе відновлення сульфітної кислоти та її солей:



При нагріванні сульфіти розкладаються:

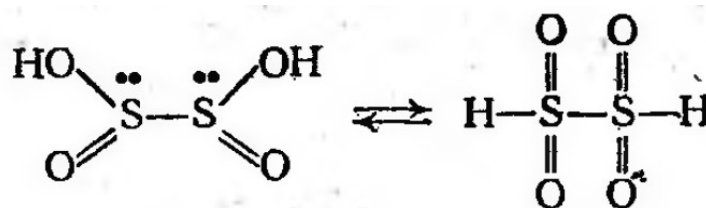


При слабкому нагріванні гідроген сульфідів, вони перетворюються на піросульфіти:



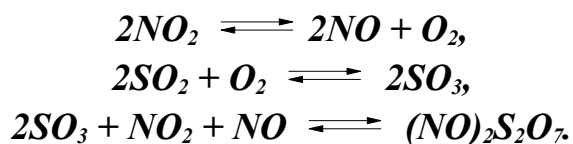
При відновленні сульфідів у кислих розчинах металічним цинком утворюються солі дитіоністої кислоти H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:

H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – дитіоніста кислота (K<sub>1</sub> = 5·10<sup>-1</sup>; K<sub>2</sub> = 5·10<sup>-3</sup>) нестійка, подібно до сульфітної кислоти, існує у двох формах

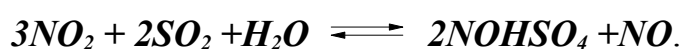


Натрій дитіоніт є одним з найсильніших окисників. Розчин  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  активно поглинає кисень. При його окисненні утворюються сульфіти або сульфати.

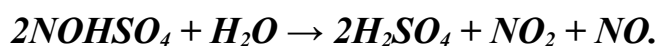
У відсутності води за температури більше  $210^\circ\text{C}$  сульфур(IV) оксид реагує з нітроген(IV) оксидом з утворенням нітрозилдисульфатної кислоти  $(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7$ :



У присутності води у реакційній суміші виявлено й  $\text{NOHSO}_4$ :



Нітрозилсульфатна кислота розкладається:



Наявність неподіленої електронної пари у молекули  $\text{SO}_2$  обумовлює також комплексоутворюючі властивості.  $\text{SO}_2$  є нейтральним лігандом у чисельних комплексах з перехідними металами:  $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_2)]\text{Cl}$  й  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-SO}_2)]$ . Утворення таких координаційних сполук проходить за донорно-акцепторним механізмом, при цьому  $\text{SO}_2$  може координуватися до атому металу через атом Сульфуру або через атом Оксигену й діяти як монодентантний або бідентантний (містковий) ліганд.

Селен(IV) оксид менш термодинамічно стійкий ніж  $\text{SO}_2$  і  $\text{TeO}_2$ . Він легко відновлюється аміаком, гіدразином, водним розчином  $\text{SO}_2$  до червоного селену.

Відновні властивості діоксидів селену й телуру значно менші ніж у сульфур діоксиду.

Полоній(IV) оксид легко розчиняється у гідроген галогенах, утворюючи відповідні солі. В окисно-відновну взаємодію з такими кислотами не вступає.

### **2.5 Сполуки халькогенів у ступені окиснення «+6»**

Цей ступінь окиснення є дуже стійким, він виявляється в оксидах, гідроксидах, солях, деяких галоген ангідридах та у відповідних аніонних сполуках.

Молекула  $\text{SO}_3$  існує лише у газовій фазі (рис. 2.5,а) унаслідок того, що для Сульфуру(VI) характерне координаційне число 4. При охолодженні  $\text{SO}_3$

полімеризується у вигляді кільцеподібних (рис. 2.5,б) або зигзагоподібних (рис. 2.5,в) структур.

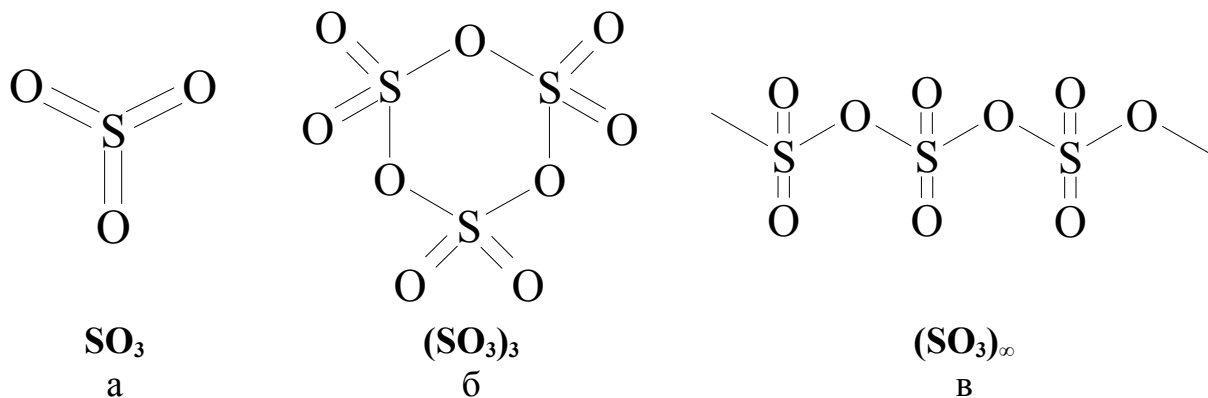
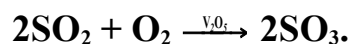


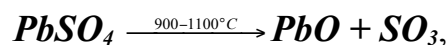
Рис. 2.5 – Будова молекули сульфур(VI) оксиду

Сульфур(VI) оксид існує у вигляді декількох модифікацій. При конденсації пари  $\text{SO}_3$  утворюється литка рідина ( $t_{\text{плав.}} = +44,8^\circ\text{C}$ ), яка складається переважно з циклічних тримірних молекул  $(\text{SO}_3)_3$ . При охолодженні до  $16,8^\circ\text{C}$  вона стає твердою прозорою масою, що нагадує лід. Це так звана кригоподібна модифікація  $\gamma\text{-SO}_3$ . При зберіганні вона поступово перетворюється в азбестоподібну модифікацію  $\alpha\text{-SO}_3$ , що складається із зигзагоподібних ланцюгів  $(\text{SO}_3)_\infty$  різної довжини. Внаслідок неоднорідності складу азбестоподібна модифікація не має суворо визначеної температури плавлення.

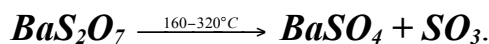
Сульфур(VI) оксид отримують каталітичним окисненням  $\text{SO}_2$  за  $500^\circ\text{C}$  для подальшого синтезу сульфатної кислоти:



Також  $\text{SO}_3$  утворюється при термічному розкладанні сульфатів металів:



або дисульфатів:

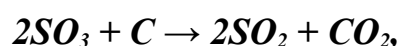


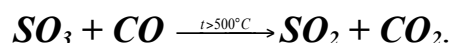
При цьому сульфур(VI) оксид частково дисоціює на  $\text{SO}_2$  та  $\text{O}_2$ .

У лабораторії чистий  $\text{SO}_3$  отримують пропускаючи його над  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Продукт, що утворюється,  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SO}_3$  при нагріванні виділяє чистий  $\text{SO}_3$ .

Структурові особливості модифікацій  $\text{SO}_3$  обумовлюють різноманіття їх фізичних властивостей і хімічної активності.

Сульфур(VI) оксид – одна з найреакційно здатних речовин, виявляє окисні властивості:





Сульфідами металів відновлюється до  $SO_2$  або вільної сірки.

Особливості взаємодії з гідроген галогенідами пов'язані з посиленням відновних властивостей у низці  $HCl-HBr-HI$ . Окисні властивості  $SO_3$  посилюються зі зростанням температури. При нагріванні сульфур(VI) оксид з газоподібним гідроген хлоридом утворює хлоросульфатну кислоту. При подальшому зростанні температури відбувається відновлення до  $SO_2$  й утворення вільного хлору. При взаємодії з гідроген бромідом сульфур(VI) оксид вже при  $0^\circ C$  відновлюється до сульфур(IV) оксиду:



У рідкому  $HI$  за  $-51^\circ C$  миттєво утворюється  $I_2$ , а  $SO_3$  відновлюється до  $H_2S$ .

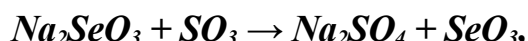
При взаємодії халькогенів(VI) оксидів з водою утворюються відповідні гідроксиди, наприклад:



Селен(VI) оксид речовина білого кольору, відома у вигляді двох модифікацій: скловидної та азбестовидної.

Твердий  $SeO_3$  складається з тетраедрів ( $SeO_4^{2-}$ ) об'єднаних у циклічні тетрамери ( $Se_4O_{12}^{8-}$ ).

$SeO_3$  отримують дегідратацією селенатної кислоти за  $150^\circ C$  за допомогою фосфор(V) оксиду, з подальшою відгонкою  $SeO_3$  у вакуумі, або дією  $SO_3$  на селенати:



Телур(VI) оксид – має дві модифікації. Твердий оксид побудований з октаедрів ( $TeO_6$ ), що поєднані загальними вершинами у ланцюги.

$TeO_3$  отримують зневодненням гідроген гесаоксотелурату(VI) за  $350^\circ C$ :



$SeO_3$  та  $TeO_3$  при нагріванні легко відщеплюють кисень переходячи у діоксиди.

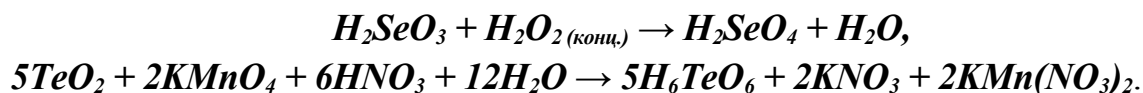
З водою селен(VI) оксид взаємодіє досить енергійно, утворюючи  $H_2SeO_4$ .

Телур(VI) оксид у воді практично не розчиняється, однак взаємодіє з лугами.

Окисні властивості  $\text{TeO}_3$  значно слабкіші ніж у інших оксидів, взаємодія з гідроген хлоридом з утворенням вільного хлору відбувається лише при нагріванні.

## 2.6 Оксокислоти і солі халькогенів(VI)

Оксокислоти халькогенів(VI) отримують окисненням їх діоксидів або відповідних кислот:



А також окиснення простих речовин сильними окисниками:

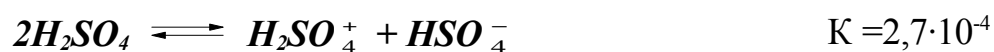


або за реакціями обміну:



$\mathbf{H_2SO_4}$  – сульфатна або сірчана кислота – важка маслоподібна рідина, що замерзає за  $10,4^\circ\text{C}$ .  $\mathbf{H_2SO_4}$  отримують охолодженням концентрованої сульфатної кислоти.

Рідка сульфатна кислота схожа на воду зі всіма особливостями й аномаліями. У сульфатної кислоти також наявна система сильних водневих зв'язків, а також міцний просторовий каркас, також як і у води, аномально великі в'язкість, поверхневий натяг, температури плавлення й кипіння. Діелектрична проникність  $\mathbf{H_2SO_4}$  достатньо велика ( $\epsilon_{100^\circ\text{C}} = 100$ ), тому власна дисоціація сульфатної кислоти значна вища ніж у води:



Внаслідок високої полярності зв'язок Н–О легко розривається, при цьому відщеплення протону вимагає меншої енергії ніж у води.

У водних розчинах сульфатна кислота є сильною двохосновною ( $K_1 = 1 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_2 = 1,2 \cdot 10^{-2}$ ). При охолодженні розведеної сульфатної кислоти виділяються кристалогідрати.

Гідратація  $\mathbf{H_2SO_4}$  супроводжується утворенням великої кількості теплоти внаслідок утворення гідратів. Тому змішувати концентровану сульфатну кислоту з водою необхідно дуже обережно, додаючи  $\mathbf{H_2SO_4}$  тонким струменем у воду, не навпаки.

Концентрована сульфатна кислота поглинає пару води, тому її використовують як осушувач, вона також віднімає воду від органічних речовин, обвуглюючи їх.

У промисловості концентровану кислоту (98%) отримують розчиненням  $\text{SO}_3$  у розведений  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Подібно до сульфур(VI) оксиду полімерними можуть бути також сульфат-іони, які побудовані з тетраедричних структурних одиниць  $\text{SO}_4$ . При розчиненні  $\text{SO}_3$  у  $\text{H}_2\text{SO}_4$  утворюється ціла низка полісульфатних кислот. Суміш цих кислот густа олієподібна рідина, що парує на повітрі, дістала назви – олеум.

Сульфатна кислота – важливий продукт хімічної промисловості. Існує два методи її промислового добування: контактний та нітрозний.

Сульфатна кислота утворює два типи солей: гідроген сульфати та сульфати. Відношення до води сульфатів наведено на схемі:

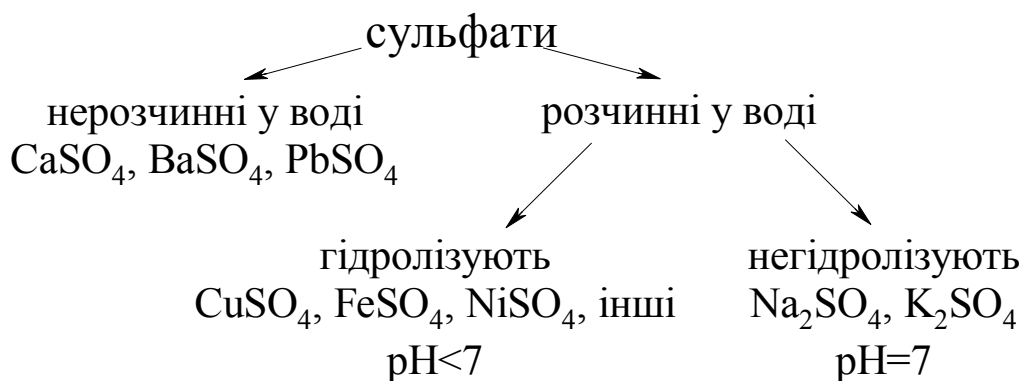
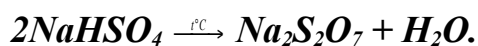


Схема 2.4 – Відношення сульфатів металів до води

При нагріванні сульфати розкладаються на оксид відповідного металу й  $\text{SO}_3$ , за високої температури  $\text{SO}_2$  розкладається на  $\text{SO}_2$  і  $\text{O}_2$ . Як й у випадку інших оксигенвмісних солей, термічна стійкість сульфатів зростає зі зростанням активності металу.

При нагріванні гідрогенсульфатів утворюються піросульфати:



При більш сильному нагріванні відбувається відщеплення  $\text{SO}_3$ :



За дії води персульфати переходять назад у гідрогенсульфати.

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  – дисульфатна (піросульфатна) кислота.

Сульфатна кислота має сильні окисні властивості лише у концентрованому вигляді й при нагріванні. Продуктами її відновлення в

залежності від умов реакції може бути  $\text{SO}_2$  (у надлишку  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ),  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , політіонати (у нестачі  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

У залежності від концентрації сульфатна кислота може по різному взаємодіяти з металами різної активності.

$\text{H}_2\text{SeO}_4$  – біла кристалічна речовина ( $t_{\text{плав.}} = 62,4^\circ\text{C}$ ). Подібно до  $\text{H}_2\text{SO}_4$  жадібно поглинає воду, обвуглює органічні речовини. Водний розчин  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  є назву селенатна кислота. Ця кислота є схожою за структурою й будовою до сульфатної.  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  є сильною ( $K_1 = 1 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_2 = 2,19 \cdot 10^{-2}$ ). З розчинів виділяють наступні кристалогідрати:  $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{H}_6\text{TeO}_6$  – біла кристалічна речовина, добре розчинна у гарячій воді.

Будова ортотелуратної кислоти відрізняється від будови сульфатної й селенатної кислот. Кристалічна структура твердої  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  побудована з молекул правильної октаедричної форми, що зберігають свою форму й у розчинах.

Телурати не ізоморфні зі сульфатами й селенатами. Телуратна кислота – дуже слабка кислота ( $K_1 = 2 \cdot 10^{-8}$ ;  $K_2 = 5,5 \cdot 10^{-11}$ ), слабкіша за карбонатну кислоту. При взаємодії з лугами  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  утворює:  $\text{M}[\text{TeO}(\text{OH})_5]$ ,  $\text{M}_2[\text{TeO}_2(\text{OH})_4]$ . Отримано також продукти повного заміщення протонів:  $\text{Ag}_6\text{TeO}_6$ ,  $\text{Na}_6\text{TeO}_6$ .

Селенатна кислота  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  більш сильний окисник ніж сульфатна й ортотелуратна кислоти. Вона розчиняє без нагрівання мідь й навіть золото:



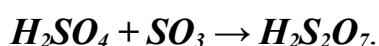
Окиснює іони галогенідів, окрім фторидів, до вільних галогенів, під її дією запалюється клітковина.

$\text{H}_6\text{TeO}_6$  також є сильнішим окисником ніж  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Найбільш частими продуктами відновлення селенатної й телуратної кислот є прості речовини.

У низці  $\text{SO}_4^{2-} - \text{SeO}_4^{2-} - \text{H}_5\text{TeO}_6^-$  спостерігається аномалія в послідовності зміни термодинамічної стабільності:  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  й селенати термодинамічно менше стабільні й більше сильні окисники, ніж відповідні сполуки Сульфур(VI) й Телуру(VI).

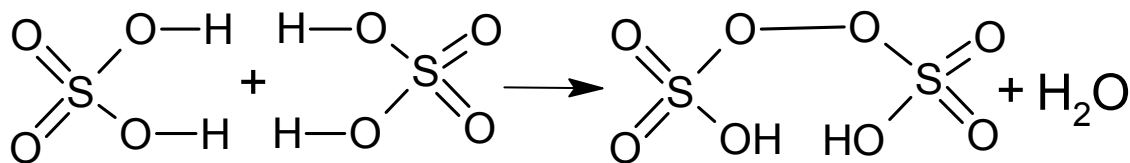
## 2.7 Оксигенвмісні полікислоти Сульфур

Подібно до сульфур(VI) оксиду, сульфат-іони також можуть утворювати полімерні структури, що побудовані з тетраедричних структурних одиниць  $\text{SO}_4$ . При дегідратації сульфатної кислоти або при насиченні водного розчину кислоти сульфур(VI) оксидом:

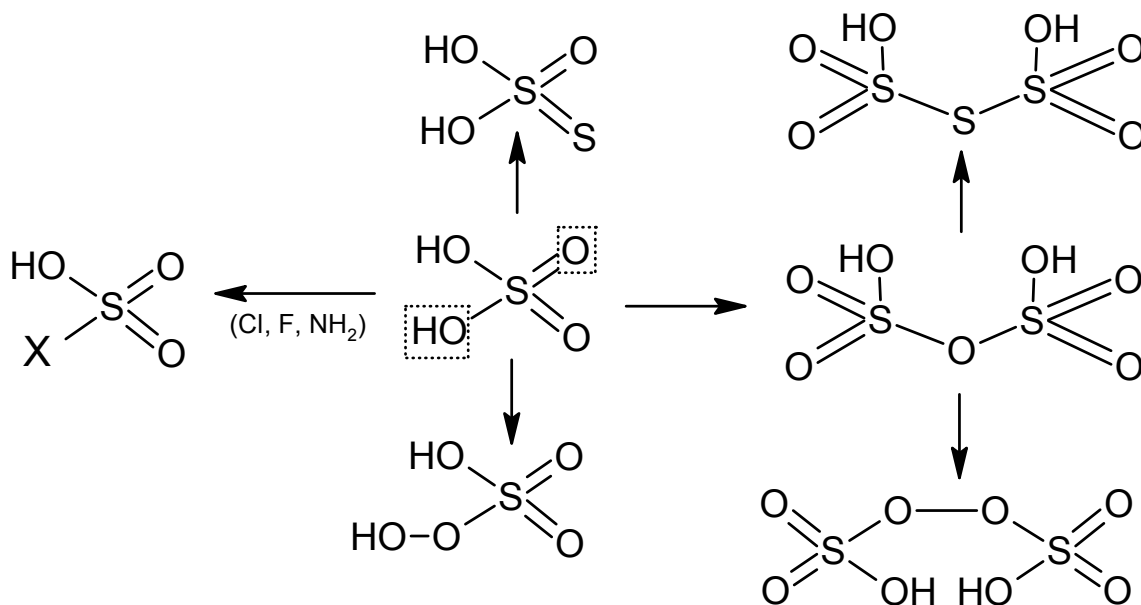




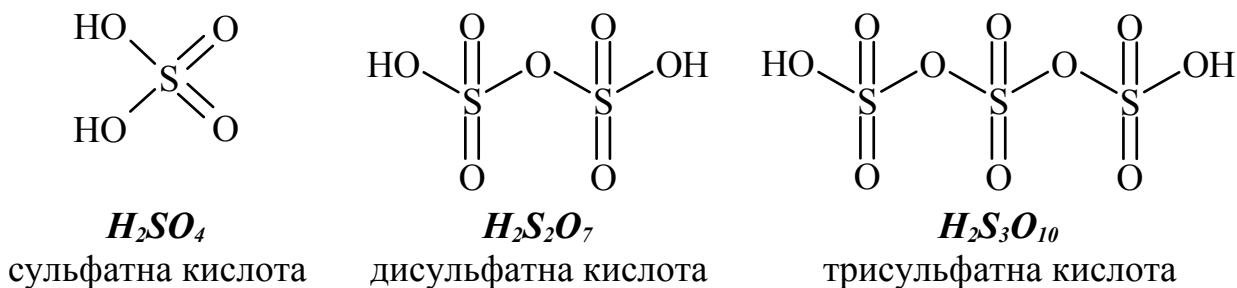
Два тетраедри  $SO_4^{2-}$  пов'язані загальним атомом Оксигену у вершинах тетраедру в дисульфатну кислоту  $H_2S_2O_7$ :



Більшість оксокислот Сульфуру(VI) генетично зручно розглядати як результат заміщення Оксигену або гідроксогруп на ізоелектричні частки.

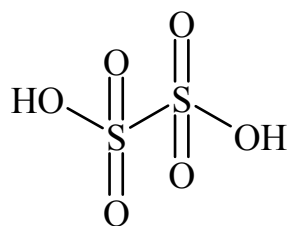


При заміщенні у  $H_2SO_4$  кінцевого атома Оксигену утворюється тіосульфатна кислота. Заміщення місткового атома Оксигену в дисульфатній кислоті на один або ланцюжок атомів Сульфуру призводить до виникнення цілої низки політіонових кислот, а на перексидну групу  $O-O$  – пероксодисульфатна кислота. Гідроксильна група  $-OH$  у сульфатній кислоті може бути заміщеною на гідроксопероксогрупу  $-OOH$  з утворенням пероксомоносульфатної кислоти (кислота Каро), а також на атом галогену або аміногрупу  $-NH_2$  з утворенням галогенсульфонової або сульфамінової кислот  $((NH_2)(HO)SO_2)$  відповідно.

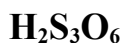
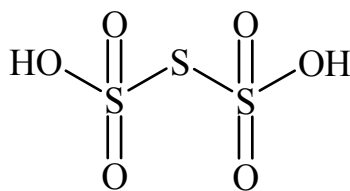


Під дією води зв'язки S—O—S руйнуються й полісульфатні кислоти перетворюються в сульфати.

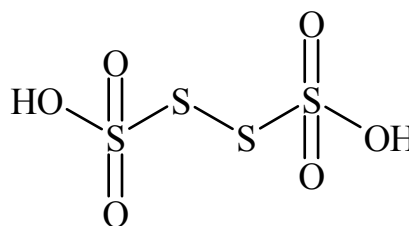
Тетраедричні структурні одиниці у сульфатах можуть об'єднуватися також за допомогою атома або ланцюжка з атомів Сульфуру.



дітіонатна кислота



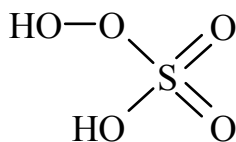
тритіонатна кислота



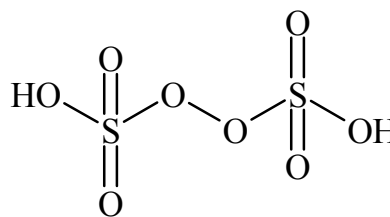
тетратіонатна кислота

Сполуки загальною формулою  $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$  ( $x = 3 \div 6$ ) називають політіоновими кислотами.

Роль місточка, що поєднує структурні одиниці, може також відігравати пероксид-радикал  $\text{O}_2^{\cdot-}$ .

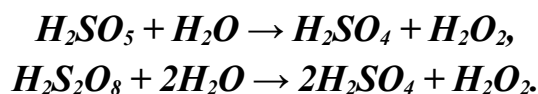


пероксосульфатна кислота



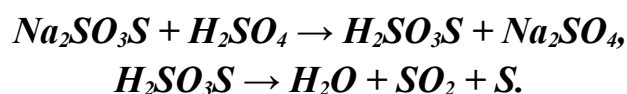
пероксодисульфатна кислота

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  отримують при електролізі сульфатів або гідрогенсульфатів. Пероксодисульфатна й пероксомоносульфатна кислоти гідролізують з утворення гідроген пероксиду:

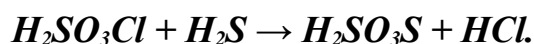


Пероксосульфати дуже сильні окисники.

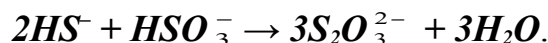
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — тіосульфатна кислота, є сильною ( $K_2 = 2 \cdot 10^{-2}$ ) але нестійкою за кімнатної температури, розкладається одразу при утворенні:



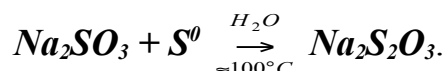
Вільна тіосульфатна кислота отримана при низькотемпературній взаємодії гідроген сульфіді й хлорсульфонової кислоти:



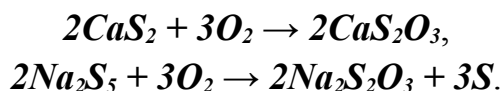
На відміну від кислоти її стійкі солі легко утворюються при взаємодії розчинів сульфитів з  $H_2S$ :



Або при нагріванні розчину  $Na_2SO_3S$  з порошком сірки:



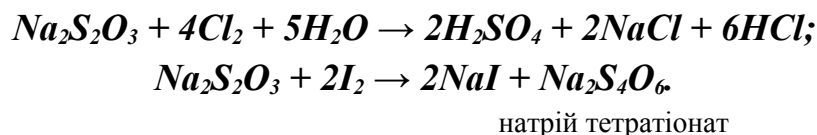
З розчинів натрій тіосульфат виділяється у вигляді кристалогідрату  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ . В промисловості тіосульфат отримують окисненням натрій дисульфиду або інших полісульфідів киснем повітря:



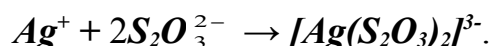
За будовою тіосульфат-іон близький до іона  $SO_4^{2-}$ : тетраедр ( $S_2O_3$ ) дещо викривлений внаслідок більшої довжини зв'язку S-S (1,97Å) порівняно зі зв'язком S-O (1,48Å).

Натрій тіосульфат містить два атоми Сульфуру з різними ступенями окиснення «+6» «-2». За рахунок цього ця сполука може виявляти як окисні так й відновні властивості.

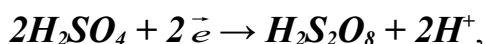
Взаємодія натрій тіосульфату з хлорною та йодною водою проходить дещо по різному:



Тіосульфат-іон – сильний комплексоутворювач. До металів  $S_2O_3^{2-}$  координується через атом Сульфуру:



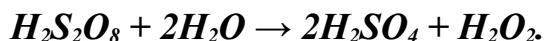
При заміні місткового Оксигену дисульфатної кислоти на пероксиді угруповання утвориться пероксодисульфатна кислота  $H_2S_2O_8$ . Її синтезують електролізом водного розчину  $H_2SO_4$ :



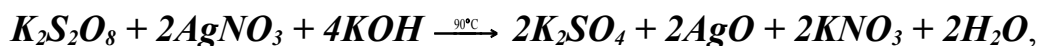
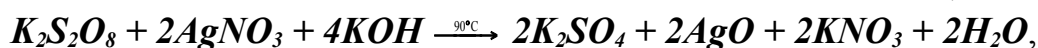
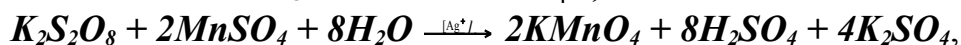
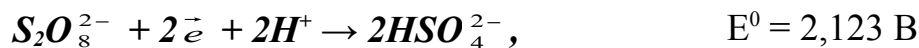
а пероксосульфати – анодним окисненням сульфатів:



Реакція взаємодії пероксодисульфатної кислоти з водою використовують для отримання пероксиду:

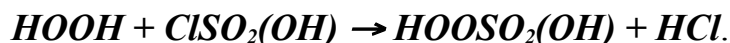


Солі пероксодисульфатної кислоти – сильні окисники:

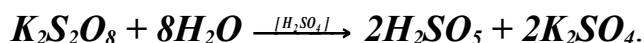


утворюється чорний аргентум оксид, що має будову  $Ag^+Ag^{+3}O$ .

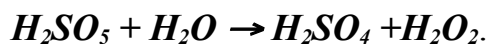
При заміні атома Оксигену в  $H_2SO_4$  на пероксидне угруповання утворюється пероксомоносульфатна кислота  $H_2SO_5$ . Безводну  $H_2SO_5$  отримують за взаємодії хлор сульфатної кислоти з безводним гідроген пероксидом:



А також дією концентрованої сульфатної кислоти на пероксодисульфати:



$H_2SO_5$  – одноосновна кислота, так як атом Гідрогену пероксидної групи не дисоціює.  $H_2SO_5$  активно взаємодіє з водою:



У кристалічному вигляді вибухобезпечна. Її солі термічно малостійкі й при нагріванні відщеплюється  $O_2$ .

### 3. Аналітичні (якісні) реакції на іони р-елементів VI-A групи періодичної системи

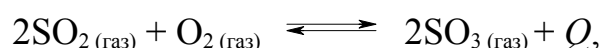
Аніон	Реагент, який додають	Аналітичний ефект
$S^{2-}$	$Ag^+, Pb^{2+}$	Чорний осад
	$Cd^{2+}$	Жовтий осад
	$HCl_{(розб)}, H_2SO_{4(розб)}$	Виділяється $H_2S$ , який виявляється за запахом або за допомогою папірця, змоченого розчином плюмбуму(II)
$SO_3^{2-}$	$Sr^{2+}$	Білий осад
	$HCl_{(розб)}, H_2SO_{4(розб)}$	Виділяється $SO_2$ , який виявляється за запахом або знебарвленням розчину $KMnO_4$
	$S^{2-}$ (pH<7)	Муть, опалесцювання
$SO_4^{2-}$	$Ba^{2+}$	Осад білого кольору, не розчинний у $HNO_3$ , $HCl$
$S_2O_3^{2-}$	$Ag^+$	Осад білого кольору, який з часом жовтіє, буріє, в решті утворюється чорний осад $Ag_2S$
	$I_2$ (pH<7)	Знебарвлення йодної води

## 4 Питання для самоконтролю

1. Як можна отримати гідроген сульфід у лабораторії, маючи лише три реактиви: сірку, залізо і хлоридну кислоту? Запропонуйте два методи вирішення цієї задачі.

2. Поясніть чому ферум(II) сульфід та цинк сульфід розчиняються у хлоридній кислоті, а сульфіді купрум(II) та плюмбуму(II) – ні? Відповідь мотивуйте та напишіть рівняння реакцій.

3. В який бік зміститься хімічна рівновага в реакції



при: а) охолодженні системи; б) збільшенні тиску у системі; в) збільшенні кількості кисню у системі?

4. Маємо ряд речовин: сірководень, сірка, сульфур(IV) оксид, кисень. Напишіть рівняння можливих реакцій між наведеними речовинами, обираючи їх попарно.

5. Якими засобами можна отримати сірчистий газ? Наведіть приклади: а) окисно-відновних реакцій; б) реакцій, що проходять без зміни ступені окиснення.

6. Концентрована сульфатна кислота дуже гігроскопічна і використовується як поглинач води. Які з перелічених газоподібних речовин можна сушити концентрованою сульфатною кислотою: HCl, HBr, HI, Ne, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S повітря. Доведіть відповідними рівняннями реакцій.

7. Маємо ряд речовин: сульфатна кислота, сульфур(IV) оксид, кальцій гідроксид, кисень. Напишіть рівняння можливих реакцій між наведеними речовинами, обираючи їх попарно.

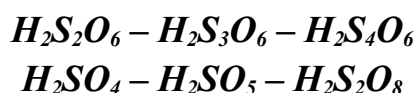
8. За взаємодії цукру та концентрованої сульфатної кислоти реакційна маса спочатку чорніє, а потім спінюється та збільшується у об'ємі. Поясніть, які процеси проходять підчас досліду.

9. Напишіть рівняння реакцій, які доводять що сульфатна кислота виявляє окисні властивості: а) за рахунок іонів гідрогену; б) за рахунок Сульфуру у вищій ступені окиснення.

10. Порівняйте будову H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>S, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>(O<sub>2</sub>). Як впливає на стійкість заміна в тетраедричному іоні SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> атома Оксигену на атом Сульфуру або пероксогрупу?

11. Складіть графічні формули та дайте назви сполукам таких рядів:





## 5 Завдання для самостійної роботи

У завдання 1-12 напишіть емпіричні і графічні формули сполук, назвіть їх. Вкажіть валентність і ступінь окиснення Сульфуру та Оксигену в них.

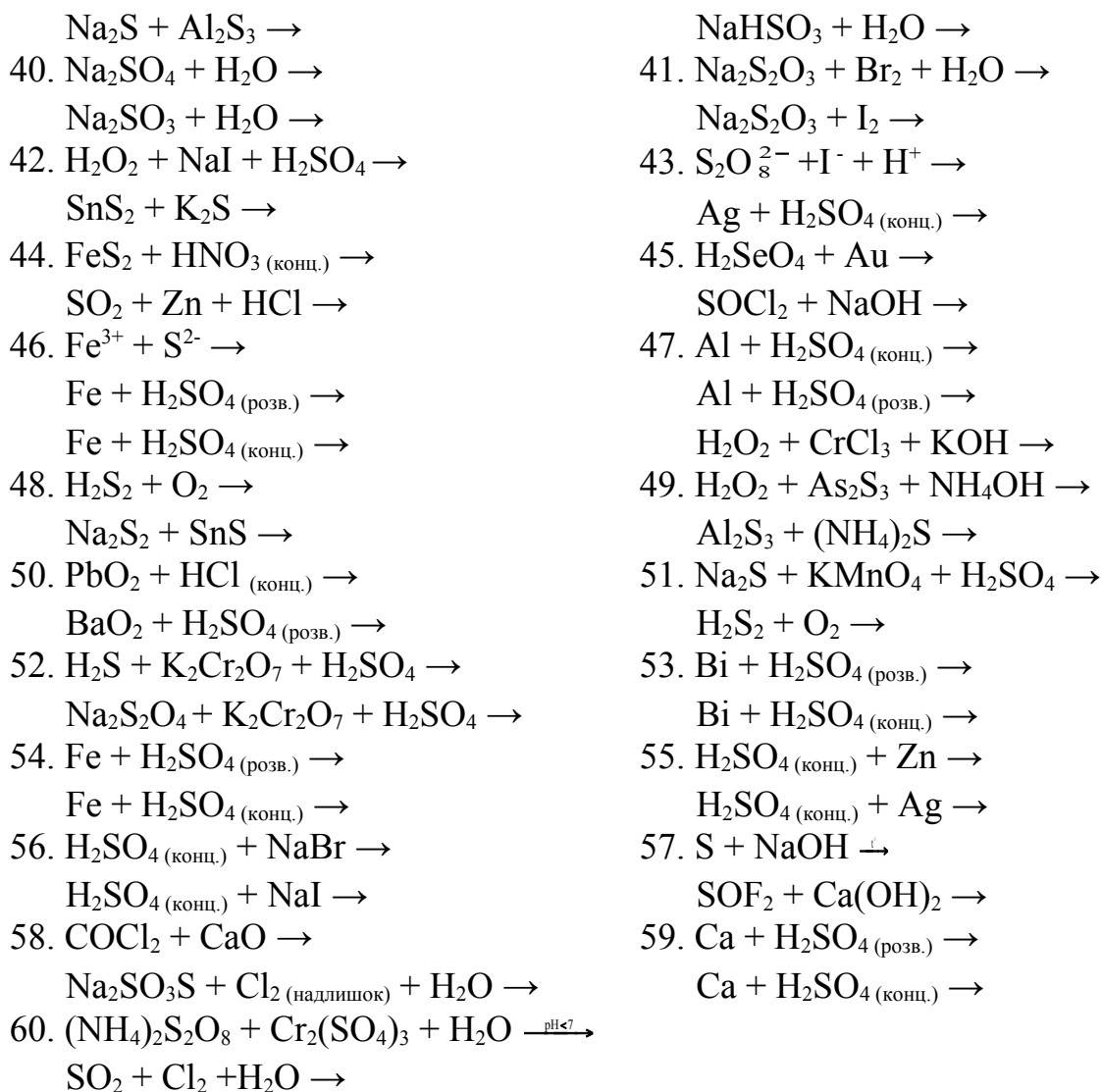
- |                                      |                                       |
|--------------------------------------|---------------------------------------|
| 1. $Na_2SO_5$ , $Na_2S_2O_5$ ;       | 2. $Na_2S_2O_3$ , $Na_2S_4O_6$ ;      |
| 3. $FeS_2$ , $H_2S$ ;                | 4. $Na_2S_2O_3$ , $Na_2SO_3$ ;        |
| 5. $Na_2S_2O_7$ , $Na_2S_2O_5$ ;     | 6. $Na_2S_2O_8$ , $Na_2SO_4$ ;        |
| 7. $H_2S_2O_7$ , $Na_2S_2O_6$ ;      | 8. $Na_2S_4O_6$ , $Na_2S_2O_4$ ;      |
| 9. $H_2SO_5$ , $H_2S_2O_8$ ;         | 10. Сульфїтна кислота, $Na_2S_2O_3$ ; |
| 11. Тїосульфатна кислота, $Na_2SO_3$ | 12. Дитїонатна кислота, $H_2S_2O_8$   |

У завданнях 13–24 напишіть рївняння реакцій, якї вїдбуваються при розчиненнї у водї сполук. Яка реакція середовища буде у кожному випадку?

- |                                 |                                |
|---------------------------------|--------------------------------|
| 13. $SO_2$ , $K_2SO_3$ ;        | 19. $H_2Te$ , $K_2Te$ ;        |
| 14. $Na_2S_2O_3$ , $Na_2SO_3$ ; | 20. $SO_2Cl_2$ , $(NH_4)_2S$ ; |
| 15. $K_2S$ , $H_2S$ ;           | 21. $Na_2SO_3$ , $NaHSO_3$ ;   |
| 16. $(NH_4)_2SO_4$ , $SO_3$ ;   | 22. $FeSO_4$ , $Na_2SO_4$ ;    |
| 17. $K_2SeO_3$ , $H_2SeO_3$ ;   | 23. $H_2SO_3$ , $NaHSO_3$ ;    |
| 18. $H_2O_2$ , $K_2O_2$ ;       | 24. $CuSO_4$ , $SOCl_2$ ;      |

У завданнях 25–60 закінчіть рївняння реакцій:

- |  |  |
|--|--|
| 25. $P_2O_5 + K_2O \rightarrow$                | 26. $P_2S_3 + Na_2S \rightarrow$                       |
| $SO_2 + H_2S \rightarrow$                      | $H_2S + K_2S \rightarrow$                              |
| 27. $BaO_2 + HCl \rightarrow$                  | 28. $CS_2 + Na_2S \rightarrow$                         |
| $NaBr + H_2SO_4 \text{ (конц.)} \rightarrow$   | $H_2S + MnO_4^- + H^+ \rightarrow$                     |
| 29. $Cu + H_2SO_4 \text{ (розв.)} \rightarrow$ | 30. $SO_2Cl_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow$                  |
| $Cu + H_2SO_4 \text{ (конц.)} \rightarrow$     | $SO_3^{2-} + MnO_4^- + OH^- \rightarrow$               |
| $Na_2SO_3 + S \rightarrow$                     |  |
| 31. $KMnO_4 + SO_2 + H_2O \rightarrow$         | Дві паралельнї реакції                                 |
| $KMnO_4 + SO_2 + H_2O \rightarrow$             |  |
| 32. $K_2Se + NaBiO_3 + H_2SO_4 \rightarrow$    | 33. $S_2O_3^{2-} + MnO_4^- + H^+ \rightarrow$          |
| $MnO_4^- + H_2S + H^+ \rightarrow$             | $Na_2S + KMnO_4 + HCl \rightarrow$                     |
| 34. $H_2S + SO_2 \rightarrow$                  | 35. $Po + HNO_3 \text{ (розв.)} \rightarrow$           |
| $H_2S + KClO \rightarrow$                      | $PbO_2 + H_2O_2 \rightarrow$                           |
| 36. $Cr_2O_7^{2-} + SO_2 + H_2O \rightarrow$   | 37. $(NH_4)_2S_2O_8 + MnSO_4 + H_2O \rightarrow$       |
| $MnO_4^- + SO_2 + H_2O \rightarrow$            | $(NH_4)_2S_2O_8 + H_2SO_4 \text{ (розв.)} \rightarrow$ |
| 38. $Na_2S + P_2S_3 \rightarrow$               | 39. $NaHS + H_2O \rightarrow$                          |



У завданнях 61–68 вкажіть, як якісно можна розпізнати солі в пробірках:

- |   |  |
|---|--|
| 61. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , $\text{Na}_2\text{S}$ ;             | 62. $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;          |
| 63. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , $\text{Na}_2\text{S}$ ;             | 64. $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; |
| 65. $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , $\text{NaHSO}_3$ ;                           | 66. $\text{Na}_2\text{SO}_5$ , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; |
| 67. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; | 68. $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , $\text{Na}_2\text{S}$ ;             |

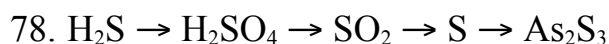
У завданнях 69–73 напишіть якісні реакції на іони:

- |                     |                        |                        |                                 |                            |
|---------------------|------------------------|------------------------|---------------------------------|----------------------------|
| 69. $\text{S}^{2-}$ | 70. $\text{SO}_3^{2-}$ | 71. $\text{SO}_4^{2-}$ | 72. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ | 73. $\text{H}_2\text{O}_2$ |
|---------------------|------------------------|------------------------|---------------------------------|----------------------------|

У завданнях 74–77 порівняйте здатність до гідролізу солей, вказати реакцію середовища в розчинах цих солей:

- |  |  |
|--|--|
| 74. $\text{K}_2\text{S}$ і $\text{KHS}$          | 75. $\text{K}_2\text{SO}_3$ і $\text{KHSO}_3$          |
| 76. $\text{K}_2\text{S}$ і $\text{K}_2\text{Te}$ | 77. $\text{K}_2\text{SO}_3$ і $\text{K}_2\text{TeO}_3$ |

У завданнях 78–89 напишіть рівняння реакцій, що відповідають перетворенням:





79.  $S \rightarrow H_2S \rightarrow (NH_4)_2S \rightarrow (NH_4)_2S_n \rightarrow H_2S \rightarrow S$
80.  $H_2SO_3 \rightarrow H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 \rightarrow Ca(HSO_4) \rightarrow CaSO_4$
81.  $H_2SO_4 \rightarrow SO_2 \rightarrow CaSO_3 \rightarrow CaCl_2$
82.  $S \rightarrow ZnS \rightarrow H_2S \rightarrow SO_2 \rightarrow H_2SO_3 \rightarrow H_2SO_4$
83.  $ZnS \rightarrow SO_2 \rightarrow NaHSO_3 \rightarrow Na_2SO_3 \rightarrow Na_2SO_4$
84.  $Zn \rightarrow ZnS \rightarrow H_2S \rightarrow Na_2S \rightarrow ZnS$
85.  $ZnS \rightarrow ZnO \rightarrow ZnSO_4 \rightarrow Zn(OH)_2 \rightarrow ZnSO_4 \rightarrow ZnS$
86.  $Se \rightarrow SeO_2 \rightarrow SeO_3 \rightarrow H_2SeO_4 \rightarrow Au_2(SeO_4)_3$
87.  $Te \rightarrow K_2Te \rightarrow H_2Te \rightarrow H_6TeO_6$
88.  $S \rightarrow SO_2 \rightarrow Na_2SO_3 \rightarrow Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2S_2O_6$
89.  $FeS_2 \rightarrow SO_2 \rightarrow SO_3 \rightarrow H_2SO_4 \rightarrow SO_2$
90.  $SOCl_2 \rightarrow SO_2 \rightarrow H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4$
91. Сірка  $\rightarrow$  гідроген сульфід  $\rightarrow$  калій сульфід  $\rightarrow$  купрум(II) сульфід;
92. сірка  $\rightarrow$  натрій сульфід  $\rightarrow$  гідроген сульфід  $\rightarrow$  калій сульфід  $\rightarrow$  плюмбум(II) сульфід;
93. Сірка  $\rightarrow$  ферум(II) сульфід  $\rightarrow$  гідроген сульфід  $\rightarrow$  натрій гідрогенсульфід  $\rightarrow$  натрій сульфід  $\rightarrow$  сірка;
94. Сірка  $\rightarrow$  сульфур(IV) оксид  $\rightarrow$  сульфур(VI) оксид  $\rightarrow$  сульфатна кислота  $\rightarrow$  натрій сульфат;
95. Сірка  $\rightarrow$  гідроген сульфід  $\rightarrow$  сульфур(IV) оксид  $\rightarrow$  сульфур(VI) оксид  $\rightarrow$  сульфатна кислота;
96. Цинк сульфід  $\rightarrow$  сульфур(IV) оксид  $\rightarrow$  натрій сульфід  $\rightarrow$  плюмбум(II) сульфід;
97. Сірка  $\rightarrow$  магній сульфід  $\rightarrow$  сульфур(IV) оксид  $\rightarrow$  калій сульфід  $\rightarrow$  калій сульфат  $\rightarrow$  плюмбум(II) сульфат;
98. Сірка  $\rightarrow$  сульфур(VI) оксид  $\rightarrow$  сульфатна кислота  $\rightarrow$  сульфур(IV) оксид  $\rightarrow$  натрій сульфід;
99. Ферум(II) дисульфід  $\rightarrow$  сульфур(IV) оксид  $\rightarrow$  сульфур(VI) оксид  $\rightarrow$  купрум(II) сульфат  $\rightarrow$  цинк сульфат;
100. Гідроген сульфід  $\rightarrow$  сірчистий газ  $\rightarrow$  сірчаний ангідрид  $\rightarrow$  сульфатна кислота  $\rightarrow$  стронцій сульфат;

## 6 Розрахункові задачі

101. Обрахуйте масу сірки, що необхідно спалити, для отримання сірчаного газу об'ємом 56 л (н.у.). Який об'єм кисню для цього необхідний (н.у.)?

102. Яка маса пергідролю (30%-ий розчин гідроген пероксиду) необхідна для отримання кисню), достатнього для випалювання сірки масою 8 г?

103. Через неповне окислення  $\text{SO}_2$  у  $\text{SO}_3$ , газу які виходять з контактного апарата, містять 0,5%  $\text{SO}$ . Який об'єм газів (н.у.) і який об'єм 32% розчину  $\text{NaOH}$  ( $\rho = 1,35$ ) треба для одержання 1 т  $\text{NaHSO}_3$ ?

104. Яка маса 1 л суміші, що складається з 10% озону й 90% кисню за нормальних умов? Який об'єм гідроген хлориду можна окиснити цією сумішшю, якщо озон перетворюється на кисень.

105. У мінералі мірабіліт, який добувають у затоці Кара-Богаза-Гол міститься 44% натрій сульфату і 56% кристалізаційної води. Наведіть за цими даними формулу мінералу мірабіліту.

106. Розрахуйте масу цинк сульфід, що необхідна для випалу, для того щоб отримати 11,2 м<sup>3</sup> сульфур(IV) оксиду.

107. За взаємодії деякого металу масою 6,9 г з сіркою утворилося 11,7 г сульфід, в якому метал є одновалентним. Визначити який це метал.

108. Яка маса купрум(II) сульфід утвориться при проходженні 2,28 л (н.у.) сірководню крізь 15%-ий розчин купрум(II) сульфату об'ємом 300 мл ( $\rho = 1,12$  г/мл).

109. Визначити масу  $\text{SO}_2$ , який отримано при випалі 400 г технічного цинк сульфід, якщо вміст домішок у ньому становить 5%.

110. У 1 л води розчинили 67,2 л  $\text{SO}_2$  (н.у.). Визначити масову частку  $\text{SO}_2$  у розчині  $\text{H}_2\text{SO}_3$ .

111. Скільки мл 2 н. розчину  $\text{KOH}$  необхідно для нейтралізації продуктів гідролізу 5,4 г  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ?

112. Визначити об'єм  $\text{H}_2\text{S}$  (7°C, 96 кПа), який прореагує з 400 мл 5% розчину  $\text{KMnO}_4$  ( $\rho = 1,03$  г/мл) у присутності  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

113. Визначити яка маса сірки утворюється після обробки 79 г 10%-го розчину натрій тіосульфату бромною водою.

114. На повне відновлення 0,9 л розчину  $\text{I}_2$  біло витрачено 1,4 л  $\text{H}_2\text{S}$ , виміряного за 17°C та 90 кПа. Визначити молярну концентрацію вихідного розчину  $\text{I}_2$ .

115. Сульфур(IV) оксид, що утворився при окисненні надлишком кисню 2,8 л (н.у.) газоподібного гідроген сульфід, розчинили у 92 мл води. Яка відсоткова концентрація утвореного розчину  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ?

116. Скільки літрів сульфур(IV) оксиду необхідно для відновлення в сульфатнокислому середовищі 100 мл 5,7%-го розчину  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ( $\rho = 1,03$  г/мл).

117. Скільки мілілітрів розчину  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  з молярною концентрацією 0,5 моль/л необхідно для окиснення у сульфатнокислому розчині 50 мл розчину сульфитної кислоти, що містить 8%  $\text{SO}_2$  ( $\rho = 1,025$  г/мл).

118. Обчислити масову частку водного розчину гідроген пероксиду, якщо зі 100 г його у присутності каталізатора виділяється 1,12 л кисню (н.у.).

119. Повне знебарвлення 20 мл сірчаноокислого  $\text{KMnO}_4$  з концентрацією 0,02 моль/л потребує такий же об'єм розчину  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Розрахувати молярність розчину  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Який об'єм кисню при цьому утвориться (н.у.)?

120. 1,6 г розчину  $\text{H}_2\text{O}_2$  виділили з сірчаноокислого розчину  $\text{KI}$  0,6 г йоду. Визначити масову частку  $\text{H}_2\text{O}_2$  у розчині.

121. У лабораторії є по 10 г  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ . Скільки літрів  $\text{O}_2$  за нормальних умов можна отримати з кожного з них.

122. Скільки грамів селітри  $\text{KNO}_3$  необхідно розкласти нагріванням для того, щоб заповнити киснем посуд ємністю 5 л за  $23^\circ\text{C}$  та 102 кПа?

123. Яку масу бертолетової солі, що містить 7% домішок, необхідно використати для отримання 30 л кисню за  $-7^\circ\text{C}$  та 95 кПа?

124. Який об'єм 96%-го розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho = 1,84$  г/мл) треба взяти для приготування 2 л розчину з молярною концентрацією 0,75 моль/л.

125. 50 літрів насиченого розчину  $\text{PbSO}_4$  містять в іонній формі 1,55 г плюмбуму(II). Визначити добуток розчинності цієї солі.

126. Розрахуйте розчинність  $\text{Ag}_2\text{S}$  у воді (в моль/л та г/л) та у 0,1 моль/л розчині  $\text{Na}_2\text{S}$ .

127. За добутком розчинності  $\text{BaSO}_4$  розрахуйте в якому об'ємі міститься 0,1 г та 0,1 моль цієї солі.

128. В якому об'ємі міститься 6,4 мг солі  $\text{Ag}_2\text{SeO}_3$ ? ( $D_p = 9,8 \cdot 10^{-16}$ ).

129. Найбільша концентрація  $\text{Pb}^{2+}$ , що є допустимою у промислових стічних водах, дорівнює 0,1 мг/л. Визначити чи забезпечується очищення води від іонів плюмбуму осадженням у формі  $\text{PbSO}_4$ .

130. Визначити об'єм 0,1 М розчину сульфідної кислоти, який може відновити 200 мл 0,01 н. розчину калій хлорату у сірчаноокислому розчині.

131. Який об'єм концентрованої сульфатної кислоти з густиною 1,84 г/мл і з масовою часткою 98% необхідно для повного розчинення 8 г? Який об'єм сульфур(IV) оксиду виділить при цьому ( $t = 27^\circ\text{C}$ ,  $P = 90$  кПа).

## 7 Довідкові дані

Константи дисоціації деяких речовин у водному середовищі при 25°C

Кислота	$K_{\text{дис.1}}$	$K_{\text{дис.2}}$	$K_{\text{дис.3}}$
$\text{H}_2\text{S}$	$9,1 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-13}$	-
$\text{H}_2\text{Se}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-11}$	-
$\text{H}_2\text{Te}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-11}$	-
$\text{H}_2\text{SO}_3\text{S}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	-
$\text{H}_2\text{SO}_3$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	-
$\text{H}_2\text{SeO}_3$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-9}$	-
$\text{H}_2\text{TeO}_3$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-8}$	-
$\text{H}_6\text{TeO}_6$	$2 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-15}$
$\text{H}_2\text{O}$	$1,8 \cdot 10^{-16}$	-	-

Добуток розчинності деяких сполук при 25°C

Формула	ДР	Формула	ДР	Формула	ДР
$\text{AgCN}$	$7 \cdot 10^{-15}$	$\text{CdS}$	$8,0 \cdot 10^{-27}$	$\text{MgS}$	$5,6 \cdot 10^{-16}$
$\text{AgCNS}$	$1,16 \cdot 10^{-12}$	$\text{CoS}$	$4,0 \cdot 10^{-21}$	$\text{NiS}$	$3,2 \cdot 10^{-19}$
$\text{Ag}_2\text{S}$	$5,7 \cdot 10^{-51}$	$\text{Cu}_2\text{S}$	$2,5 \cdot 10^{-48}$	$\text{PbS}$	$2,5 \cdot 10^{-27}$
$\text{Ag}_2\text{SO}_4$	$7,7 \cdot 10^{-5}$	$\text{CuS}$	$6,3 \cdot 10^{-36}$	$\text{PbSO}_4$	$1,6 \cdot 10^{-8}$
$\text{BaSO}_4$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$\text{FeS}$	$6,3 \cdot 10^{-18}$	$\text{Sb}_2\text{S}_3$	$1,6 \cdot 10^{-93}$
$\text{Bi}_2\text{S}_3$	$1 \cdot 10^{-72}$	$\text{Hg}_2\text{S}$	$1,0 \cdot 10^{-47}$	$\text{SnS}$	$1,0 \cdot 10^{-25}$
$\text{CaSO}_4$	$2,37 \cdot 10^{-5}$	$\text{HgS}$	$4,0 \cdot 10^{-53}$	$\text{ZnS}$	$1,6 \cdot 10^{-24}$

Константи нестійкості деяких комплексних іонів

Іон	$K_{\text{H}}$	Іон	$K_{\text{H}}$
$[\text{Ag}(\text{CNS})_2]^-$	$5,9 \cdot 10^{-9}$	$[\text{Cu}(\text{CNS})_4]^{2-}$	$3,02 \cdot 10^{-7}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$2,5 \cdot 10^{-14}$	$[\text{Fe}(\text{CNS})_6]^{3-}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$
$[\text{Cd}(\text{CNS})_4]^{2-}$	$1,23 \cdot 10^{-3}$	$[\text{Zn}(\text{CNS})_4]^{2-}$	$9,55 \cdot 10^{-4}$
$[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$[\text{Hg}(\text{CNS})_4]^{2-}$	$5,6 \cdot 10^{-22}$

**Стандартні окисні потенціали(E°)  
відносно потенціалу стандартного водневого електрода при 25°С**

<b>Оксиген</b>	
$O_2 \uparrow + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	+1,229
$O_2 \uparrow + 4H^+(10^{-M}) + 4e^- = 2H_2O$	+0,815
$O_2 \uparrow + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$	+0,401
$O_2 \uparrow + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2$	+0,682
$O_2 \uparrow + H_2O + 2e^- = HO_2^- + OH^-$	-0,076
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$	+1,77
$HO_2^- + H_2O + 2e^- = 3OH^-$	+0,88
$O_3 \uparrow + 2H^+ + 2e^- = O_2 \uparrow + H_2O$	+2,07
$O_3 \uparrow + H_2O + 2e^- = O_2 \uparrow + 2OH^-$	+0,02
<b>Селен</b>	
$Se \downarrow + 2e^- = Se^{2-}$	-0,92
$Se \downarrow + 2H^+ + 2e^- = H_2Se \uparrow$	-0,40
$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e^- = Se \downarrow + 3H_2O$	+0,744
$SeO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- = Se \downarrow + 6OH^-$	-0,366
$SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = H_2SeO_3 + H_2O$	+1,15
$SeO_4^{2-} + H_2O + 2e^- = SeO_3^{2-} + 2OH^-$	+0,05
<b>Сульфур</b>	
$S \downarrow + 2e^- = S^{2-}$	-0,476
$S \downarrow + 2H^+ + 2e^- = H_2S \uparrow$	+0,171
$S_4O_6^{2-} + 2e^- = 2S_2O_3^{2-}$	+0,09
$S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 4e^- = 2S \downarrow + 3H_2O$	+0,5
$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e^- = S \downarrow + 3H_2O$	+0,45
$SO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- = S \downarrow + 6OH^-$	-0,66
$2H_2SO_3 + 2H^+ + 4e^- = S_2O_3^{2-} + 3H_2O$	+0,40
$2H_2SO_3 + H^+ + 2e^- = HS_2O_4^- + 2H_2O$	-0,08
$2SO_3^{2-} + 2H_2O + 2e^- = S_2O_4^{2-} + 4OH^-$	-1,12
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = H_2SO_3 + H_2O$	+0,17
$SO_4^{2-} + H_2O + 2e^- = SO_3^{2-} + 2OH^-$	-0,93
$2SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- = S_2O_3^{2-} + 5H_2O$	+0,29
$2SO_4^{2-} + 5H_2O + 8e^- = S_2O_3^{2-} + 10OH^-$	-0,76
$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- = S \downarrow + 4H_2O$	+0,36
$SO_4^{2-} + 4H_2O + 6e^- = S \downarrow + 8OH^-$	-0,75
$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- = H_2S + 4H_2O$	+0,31
$SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e^- = S^{2-} + 4H_2O$	+0,149
$SO_4^{2-} + 4H_2O + 8e^- = S^{2-} + 8OH^-$	-0,68
$S_2O_8^{2-} + 2e^- = SO_4^{2-}$	+2,01
<b>Телур</b>	
$Te \downarrow + 2H^+ + 2e^- = H_2Te \uparrow$	-0,51
$Te \downarrow + 2e^- = Te^{2-}$	-0,95
$TeCl_6^{2-} + 4e^- = Te \downarrow + 6Cl^-$	+0,65
$TeO_2 + 4H^+ = Te \downarrow + 2H_2O$	+0,53
$TeO_2H^+ + 3H^+ + 4e^- = Te \downarrow + 2H_2O$	+0,56
$TeO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- = Te \downarrow + 6OH^-$	-0,57
$TeO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^- = TeO_3^{2-} + H_2O$	+0,892
$TeO_4^{2-} + H_2O + 2e^- = TeO_3^{2-} + 2OH^-$	+0,4