

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ 16 (VIA) – Χαλκογόνα – Εισαγωγή

Το οξυγόνο είναι το πιο άφθονο στοιχείο στην επιφάνεια της γης. Βρίσκεται ελεύθερο στον αέρα (23% κ.β.), στο στερεό φλοιό στα διάφορα άλατα (46,6% κ.β.), στους ωκεανούς (85,6%) και στην επιφάνεια της σελήνης (40%). Ο Lavoisier που μελέτησε τις ιδιότητες του, το 1777 το ονόμασε **οξυγόνο** (οξύ + γεννώ).

Το θείο, γνωστό από την αρχαιότητα μελετήθηκε από τους αλχημιστές (ήταν γνωστό ως **πέτρα που καίει**). Στο βυζάντιο χρησιμοποιήθηκε με **C** και **KNO₃** ως **μαύρη πυρίτιδα**. Βρίσκεται ελεύθερο, ως **H₂S** και **SO₂**, στο φυσικό αέριο και το πετρέλαιο, και σε ορυκτά: χαλκοσίτης **Cu₂S**, γαληνίτης **PbS**, σιδηροπυρίτης **FeS₂**, σφαλερίτης **ZnS** και γύψος **CaSO₄·2H₂O**.



Χαλκοσίτης **Cu₂S**,

Γαληνίτης **PbS**,

Σιδηροπυρίτης **FeS₂**,

Σφαλερίτης **ZnS**

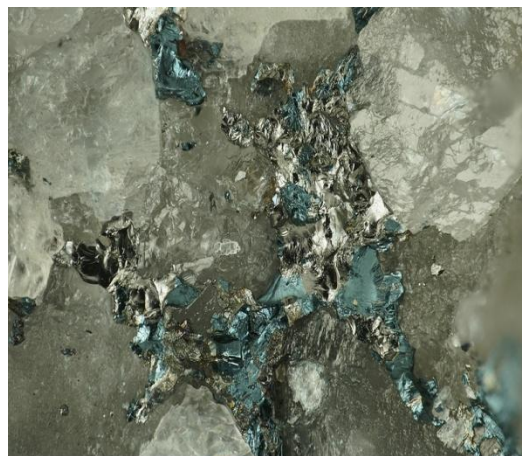
ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ 16 (VIA) - Εισαγωγή

Τα σελήνιο και τελλούριο, απαντούν σε πολύ μικρές ποσότητες στον στερεό φλοιό της γης.

Βρίσκονται στα μεταλλεύματα του θείου και ανακτώνται κατά τον ηλεκτρολυτικό εξευγενισμό του χαλκού.



Κλοσχαλίτης, PbSe



Ευκαιρίτης, (Cu,Ag)Se



Καλαβερίτης, AuTe₂

Το πολώνιο $_{84}^{210}\text{Po}$, είναι ραδιενεργό μέταλλο και ανακαλύφθηκε με τη ραδιοχημική ανάλυση ορυκτών ουρανίου (Marie Curie, 1900).

Παράγεται με βομβαρδισμό του $_{83}^{209}\text{Bi}$ με νετρόνια.

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ 16 (VIA) - Γενικά χαρακτηριστικά

Τα στοιχεία στην ομάδα αυτή ονομάζονται **χαλκογόνα** (*chalcogens*), (επειδή βρέθηκαν σε όλα τα ορυκτά του χαλκού).

Έχουν διαμόρφωση του φλοιού σθένους **ns^2np^4** .

Από πάνω προς τα κάτω στην ομάδα, οι ακτίνες αυξάνονται και οι τιμές της ηλεκτραρνητικότητας μειώνονται.

Επίσης παρατηρείται βαθμιαία αύξηση του μεταλλικού χαρακτήρα. **O** και **S** είναι αμέταλλα, **Se** και **Te** ημιμέταλλα, ενώ το **Po** μέταλλο.

ΠΙΝΑΚΑΣ 8Η.1 Τα στοιχεία της ομάδας 16

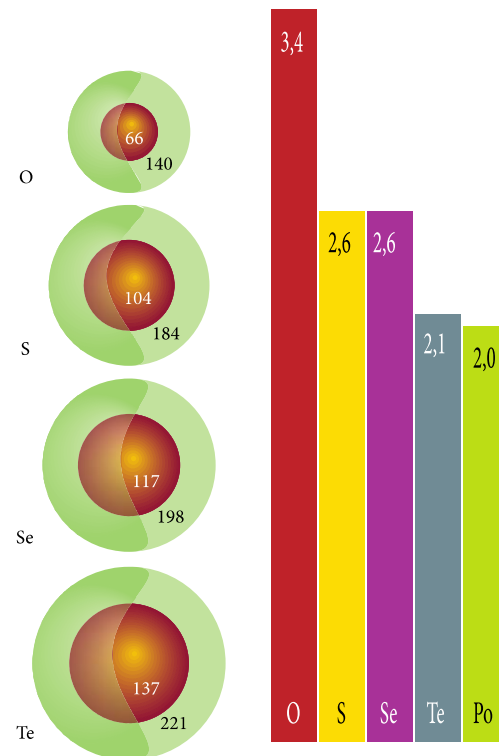
Κοινό όνομα: Χαλκογενίδες
Διαμόρφωση σθένους: ns^2np^4

Z	Όνομα	Σύμβολο	Γραμμομοριακή μάζα (g·mol ⁻¹)	Σημείο τήξης/°C	Σημείο ζέσης/°C	Πυκνότητα [†] (g·cm ⁻³)	Φυσιολογική μορφή*
8	οξυγόνο	O	16,00	-218	-183	1,14 [†]	άχρωμο, παραμαγνητικό αέριο (O ₂)
				-192	-112	1,35 [†]	κυανό αέριο (όζον, O ₃)
16	θείο	S	32,06	115	445	2,09	κίτρινο αμέταλλο στερεό (S ₈)
34	σελήνιο	Se	78,96	220	685	4,79	γκρίζο αμέταλλο στερεό
52	τελλούριο	Te	127,60	450	990	6,25	ασημί-λευκό μεταλλοειδές
84	πολώνιο [‡]	Po	(209)	254	960	9,40	γκρίζο μεταλλοειδές

* Φυσιολογική μορφή σημαίνει την εμφάνιση και την κατάσταση του στοιχείου στους 25 °C και 1 atm.

[†] Για το υγρό στο σημείο ζέσης του.

[‡] Ραδιενεργό.



ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ 16 (VIA) - Γενικά χαρακτηριστικά

Το οξυγόνο έχει **διαφορετικές ιδιότητες** από τα υπόλοιπα μέλη της ομάδας, λόγω του μικρού του μεγέθους, της υψηλής ηλεκτραρνητικότητας και της έλλειψης d-τροχιακών.

Το **O** σχηματίζει δεσμούς με γέφυρες υδρογόνου, ενώ το **S** σε πολύ μικρότερο βαθμό.

Το **O** δείχνει ομοιοπολικότητα 2, ενώ το **S** συχνά 4 και 6, επειδή χρησιμοποιεί και τα d-τροχιακά.

Το **O** σχηματίζει σταθερούς διπλούς ή πολλαπλούς ομοιοπολικούς **πp-p** δεσμούς με το ίδιο ή άλλα στοιχεία.

Το **S** είναι αρκετά μεγαλύτερο, δεν μπορεί να σχηματίσει **πp-p** δεσμούς, σχηματίζει όμως δεσμούς **πp-d** με άλλα στοιχεία.

Το θείο έχει την εντυπωσιακή ιδιότητα σχηματισμού αλυσίδων από ίδια άτομα π.χ. πλαστικό θείο, πολυσουλφίδια, ενώ, το οξυγόνο περιορίζεται στα O_2 , O_3 , και στα ανιόντα O^{2-} , O_2^{2-} , O_2^- και O_3^- .

Ο χημικός τύπος του οξυγόνου είναι **O₂** και του θείου **S₈**

ΟΜΑΔΑ 16 (VIA) – Οξυγόνο

Το οξυγόνο, O_2 , είναι άχρωμο, άγευστο, άοσμο αέριο. Το μόριο του είναι διατομικό και **παραμαγνητικό**, αν και έχει άρτιο αριθμό ηλεκτρονίων .

Συμπυκνώνεται σχηματίζοντας **ασθενώς κυανό** υγρό στους $-183\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Η διαλυτότητα του στο νερό είναι μικρή, ενώ σε οργανικούς διαλύτες είναι περίπου δεκαπλάσια.

Είναι το **πιο ηλεκτραρνητικό** στοιχείο μετά το φθόριο.

Χρησιμοποιείται ευρέως,

- ✓ ως οξειδωτικό μέσο.
- ✓ ως προωθητικό πυραύλων.
- ✓ στην ιατρική (ενίσχυση αναπνοής).
- ✓ στη μεταλλουργία (οξυγονοκόλληση) με καύση
- ✓ του ακετυλενίου,
- ✓ στη χαλυβουργία,
- ✓ στη βιομηχανία χαρτιού κ.ά.

ΟΜΑΔΑ 16 (VIA) - Οξυγόνο

ΠΑΡΑΣΚΕΥΕΣ:

Βιομηχανικά, λαμβάνεται με **κλασματική απόσταξη** του υγροποιημένου αέρα.

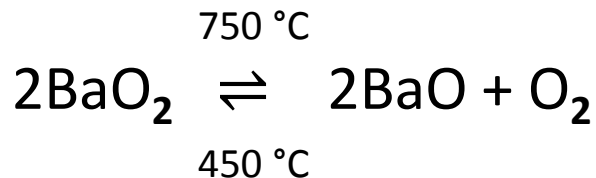
(Κάθε χρόνο στις ΗΠΑ μόνο παράγονται $2 \times 10^{10} \text{ kg}$ υγρού οξυγόνου, **80 kg ανά άτομο**).

Επίσης κατά την βιομηχανική παραγωγή του υδρογόνου με **ηλεκτρόλυση του νερού**.

Εργαστηριακά, με θέρμανση στους 400-500 °C του KClO_3 ,



ή με την αντίδραση,



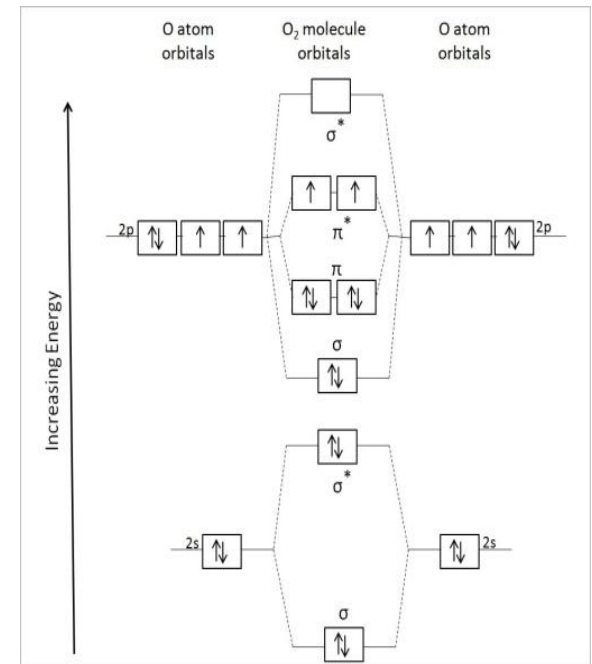
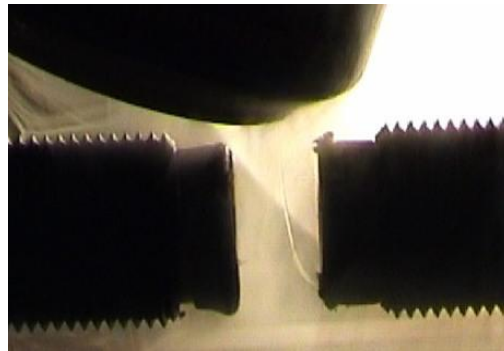
ΟΜΑΔΑ 16 (VIA) - Οξυγόνο _ Χημική συμπεριφορά

Η ηλεκτρον. διαμόρφωση του είναι, $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$.

Σύμφωνα με τη θεωρία των μοριακών τροχιακών τα δύο μονήρη e τοποθετούνται στα αντιδεσμικά τροχιακά π_y^* και π_z^*

Έτσι εξηγείται ο παραμαγνητισμός του.

Με την επίδραση μαγνητικού πεδίου σε υγροποιημένο οξυγόνο, αποδεικνύονται οι παραμαγνητικές ιδιότητες:



Σχηματίζει 4 διαφορετικά ιόντα,
στα οξείδια, υπεροξείδια, σουπεροξείδια και οζονίδια.

ΟΜΑΔΑ 16 (VIA) _ Όζον

Το **όζον**, O_3 , είναι αλλοτροπική μορφή του οξυγόνου.



Σχηματίζεται στη στρατόσφαιρα με την υπεριώδη ακτινοβολία και αποτελεί ένα προστατευτικό στρώμα από τις ακτινοβολίες του ηλίου (με $\lambda < 310 \text{ nm}$).

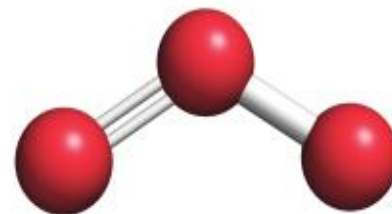


Η οξεία του οσμή είναι δυνατό πολλές φορές να ανιχνευθεί κοντά σε ηλεκτρικές συσκευές και μετά από κεραυνούς.

Τα μόρια NO που σχηματίζονται από τα υπερηχητικά αεροπλάνα, όπως και τα *freon* (χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες) διασπούν το όζον.



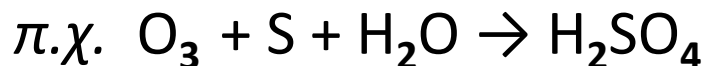
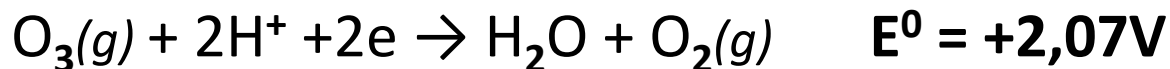
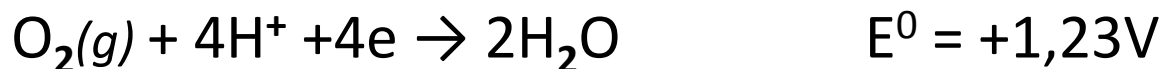
Το όζον δεν είναι παραμαγνητική ουσία.



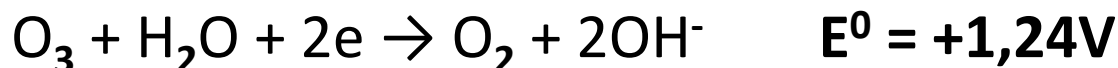
Όζον, O_3

ΟΜΑΔΑ 16 (VIA) _Όζον

Το οξυγόνο και το όζον είναι εξάαιρετα οξειδωτικά αντιδραστήρια, με τα υψηλά δυναμικά αναγωγής τους,



Η διάσπαση σε όξινο περιβάλλον είναι ταχεία, ενώ σε αλκαλικό βραδεία (μικρότερο δυναμικό E^0),



Το όζον έχει ευρεία χρήση ως απολυμαντικό, αποστειρωτικό και αποσμητικό, επίσης χρησιμοποιείται για τη παρασκευή διάφορων φαρμακευτικών προϊόντων. Είναι όμως πολύ τοξικό.

ΟΜΑΔΑ 16 (VIA) _Οξείδια

Όλα τα στοιχεία των κυρίων ομάδων, με την εξαίρεση των ευγενών αερίων, αντιδρούν με το οξυγόνο και σχηματίζουν οξείδια. Εκτός των OF_2 και O_2F_2 , ο αρ. οξείδωσης του **O** είναι: -2, -1, -1/2, -1/3

Κανονικά οξείδια: Σ' αυτά ο αρ. οξείδωσης είναι -2.

Τα οξείδια των στοιχείων στο **αριστερό μέρος του ΠΠ (s-τομέας)** είναι **ιοντικά, ευδιάλυτα** και ονομάζονται **βασικά οξείδια ή ανυδρίτες βάσεων** (Na_2O , CaO), π.χ. $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$

Τα οξείδια στο **αριστερό μέρος του p-τομέα (κυρίως της 3^{ης} ομάδας)** είναι στερεά **υψηλού σημείου τήξεως** (π.χ. B_2O_3 , Al_2O_3).

Τα οξείδια στο **δεξί μέρος του p-τομέα και των αμετάλλων** είναι χαμηλού σ.τ. και συνήθως αέρια, ομοιοπολικά, μοριακά οξείδια.

Είναι **όξινα οξείδια ή ανυδρίτες οξέων** (CO_2 , N_2O_5 , SO_3) :



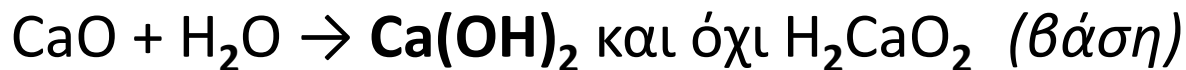
ΟΜΑΔΑ 16 (VIA) _ Οξείδια

Γενικά, όταν : $X-O-H \rightarrow XO^- + H^+$, **όξινη συμπεριφορά**

$X-O-H \rightarrow X^+ + OH^-$, **βασική συμπεριφορά**

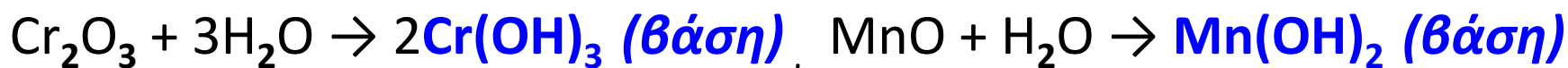
Όσο ηλεκτραρνητικότερο το στοιχείο X (αμέταλλο) τόσο πιο χαλαρός ο δεσμός O-H (αποσπάται το H^+ , το οξείδιο αντιδρά ως οξύ). : $P_2O_3 + H_2O \rightarrow 2P(OH)_3$ ή $2H_3PO_3$ (οξύ)

Ενώ όσο ηλεκτροθετικότερο το στοιχείο X (μέταλλο) ισχυροποιείται ο δεσμός O-H (αποσπάται το OH^- , το οξείδιο αντιδρά ως βάση):



Η οξύτητα εξαρτάται από την ηλεκτραρνητικότητα, $HNO_3 > H_2CO_3 > H_3BO_3$

Εξαίρεση: Τα οξείδια των μετάλλων των μεταβατικών στοιχείων με **υψηλό αρ. οξείδωσης (> 4)** είναι **ανυδρίτες οξέων** (CrO_3 , Mn_2O_7), ενώ με **χαμηλότερο αρ. οξείδωσης** είναι **ανυδρίτες βάσεων** π.χ. (Cr_2O_3 , $Mn(OH)_2$) :



ΟΜΑΔΑ 16 (VIA) _ Οξείδια

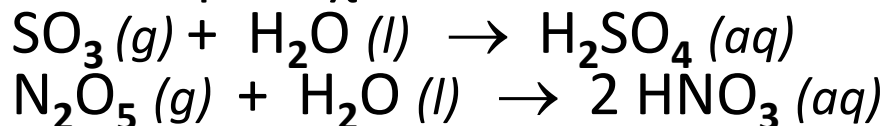
Οξείδια των μετάλλων (ιοντικά οξείδια) :

Μέταλλα τα οποία οξειδώνονται εύκολα σχηματίζουν στο νερό **βασικά οξείδια (ανυδρίτες βάσεων)**.

Μέταλλα και μεταλλοειδή, με ενδιάμεση οξείδωση, όπως Be, B, Al, σχηματίζουν **επαμφοτερίζοντα οξείδια**, το οποίο σημαίνει ότι **διαλύονται** τόσο σε **όξινα** όσο και σε **βασικά** διαλύματα και **δεν** αντιδρούν ούτε διαλύονται στο νερό.

Οξείδια των αμετάλλων (μοριακά οξείδια):

Τα περισσότερα οξείδια των αμετάλλων είναι αέρια, CO₂, NO, SO₃, και είναι δυνατό να δράσουν ως οξέα κατά Lewis (**όξινα οξείδια**). **Τα όξινα οξείδια ή ανυδρίτες οξέων** μετατρέπονται στα αντίστοιχα οξέα στο νερό π.χ.



Οι τυπικοί ανυδρίτες δεν αντιδρούν με το νερό, π.χ. το CO δεν αντιδρά με το νερό και δεν παράγεται το αντίστοιχο οξύ. Το **CO** είναι **τυπικός ανυδρίτης** του μυρμηκικού οξέος, **HCOOH**.

Υπεροξείδια

Στις ενώσεις αυτές το οξυγόνο έχει **αρ. οξείδωσης -1** και δεσμό **O-O**.

Μέταλλα όπως Na, Sr και Ba σχηματίζουν στερεά υπεροξείδια.

Παρασκευάζονται απευθείας από τα στοιχεία, $2\text{Na} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2$

Το Li_2O_2 παρασκευάζεται: $2\text{LiOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

(έμμεσα, διότι η απ' ευθείας αντίδραση από τα στοιχεία δίνει το οξείδιο, Li_2O)

Τα **υπεροξείδια** είναι **ασταθείς ενώσεις** που διασπώνται σε υψηλές θερμοκρασίες,



επίσης με το νερό ή αραιά διαλύματα οξέων δίνουν H_2O_2 ,



Σουπεροξείδια

Στα οξείδια των βαρύτερων στοιχείων της 1^{ης} ομάδας, του Π.Π εμφανίζεται ο **αρ. οξείδωσης -1/2** και έχουν τον τύπο **MO_2** .

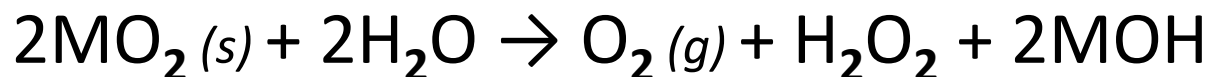
Είναι ιοντικά, στερεά, χρωματισμένα και παραμαγνητικά.

Επομένως έχουν **ασύζευκτο e**, το οποίο καταλαμβάνει το ένα από τα δύο αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά.

ΟΜΑΔΑ 16 (VIA) _ Οξειδία

Το **ιόν O_2^-** υπάρχει μόνο σε στερεές ουσίες.

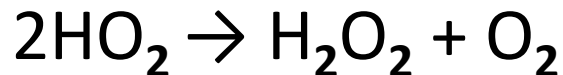
Με νερό διασπάται και δίνει,



Το ελεύθερο οξύ **HO_2** , παρασκευάζεται σε **άνυδρες συνθήκες**,



Είναι ασταθές και διασπάται,



Τα σουπεροξειδία είναι ισχυρά οξειδωτικά.

Χρησιμοποιούνται ως πηγή οξυγόνου σε κλειστούς χώρους, δεσμεύοντας το CO_2 με έκλυση οξυγόνου,



ΟΜΑΔΑ 16 (VIA) _ Οζονίδια

Τα οζονίδια έχουν γενικό τύπο MO_3

Είναι παραμαγνητικά, έγχρωμα και εκρηκτικά εκτός του $[\text{Et}_4\text{N}]\text{O}_3$

Απλά οζονίδια δίνουν τα πολύ ηλεκτροθετικά και **βαρύτερα στοιχεία** **K, Rb, Cs**, με την αντίδραση των υδροξειδίων τους με όζον:



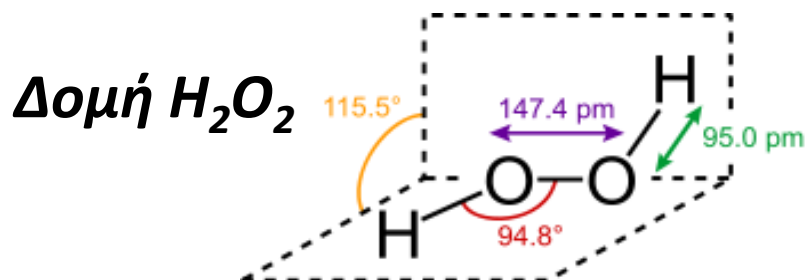
Τα οζονίδια των **ελαφρότερων στοιχείων**, **Li** και **Na** είναι γνωστά μόνο με τη μορφή των **συμπλόκων τους με κρυπτάτες**.

Τα οζονίδια διασπώνται εύκολα,

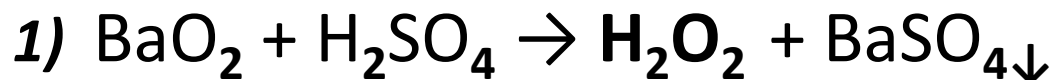


ΟΜΑΔΑ 16 (VIA) _ Υπεροξείδιο υδρογόνου

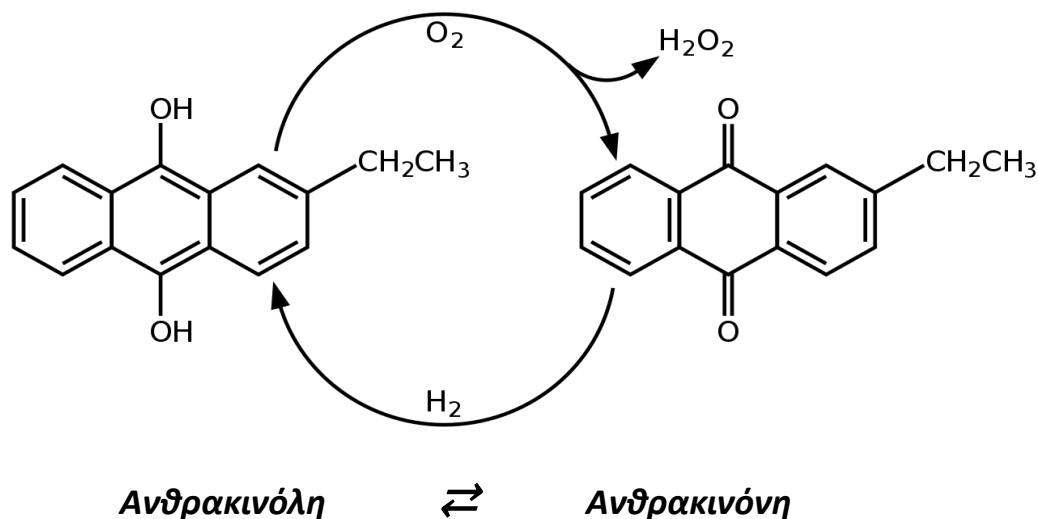
Το υπεροξείδιο υδρογόνου, H_2O_2 περιέχει την ομάδα **O-O**, όπου κάθε άτομο **O** παρουσιάζει sp^3 υβριδισμό.



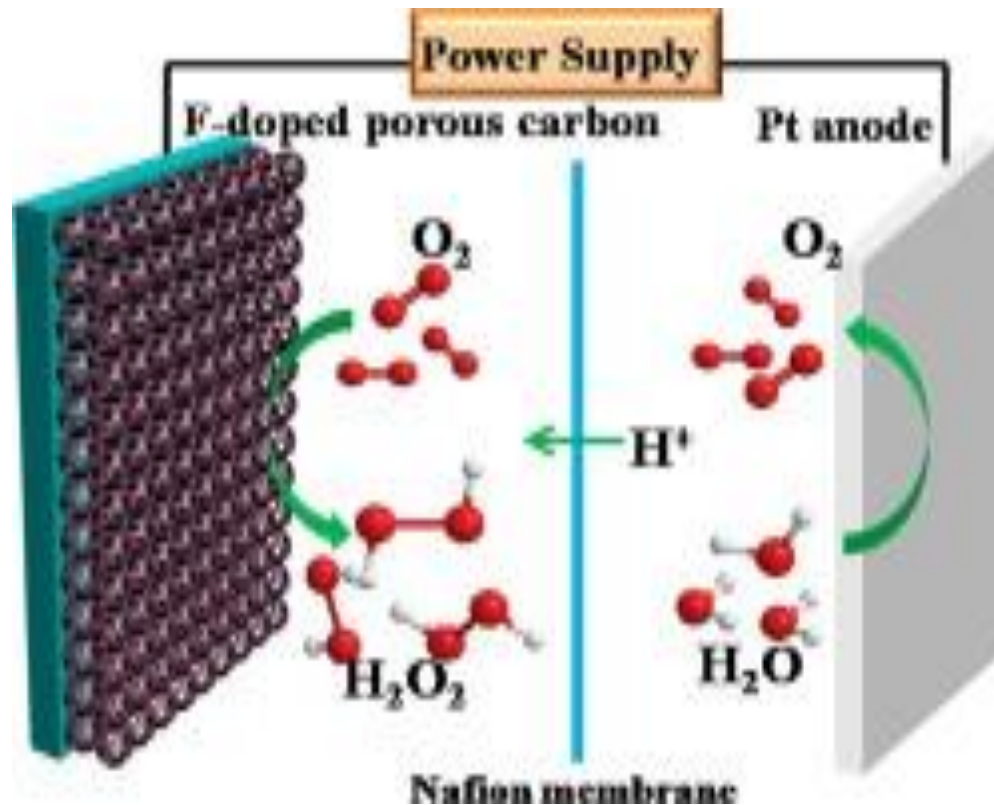
Μέθοδοι παρασκευής του H_2O_2



2) Σήμερα, λαμβάνεται H_2O_2 περιεκτικότητας 20%, με την αντίδραση οξείδωσης της ανθρακινόλης:
Κατόπιν συμπυκνώνεται με απόσταξη υπό ελαττωμένη πίεση.



3) Ηλεκτροχημική παραγωγή του H_2O_2 (από οξυγόνο και νερό)



Κάθοδος : $\text{O}_2 + 2\text{e} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ ($E^0 = 0.67 \text{ V}$)

Άνοδος : $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ ($E^0 = -1.23 \text{ V}$)

Σημ. Με ρύθμιση του δυναμικού και κατάλληλα πορώδη ηλεκτρόδια στην κάθοδο η αναγωγή του οξυγόνου δημιουργεί H_2O_2 και όχι H_2O

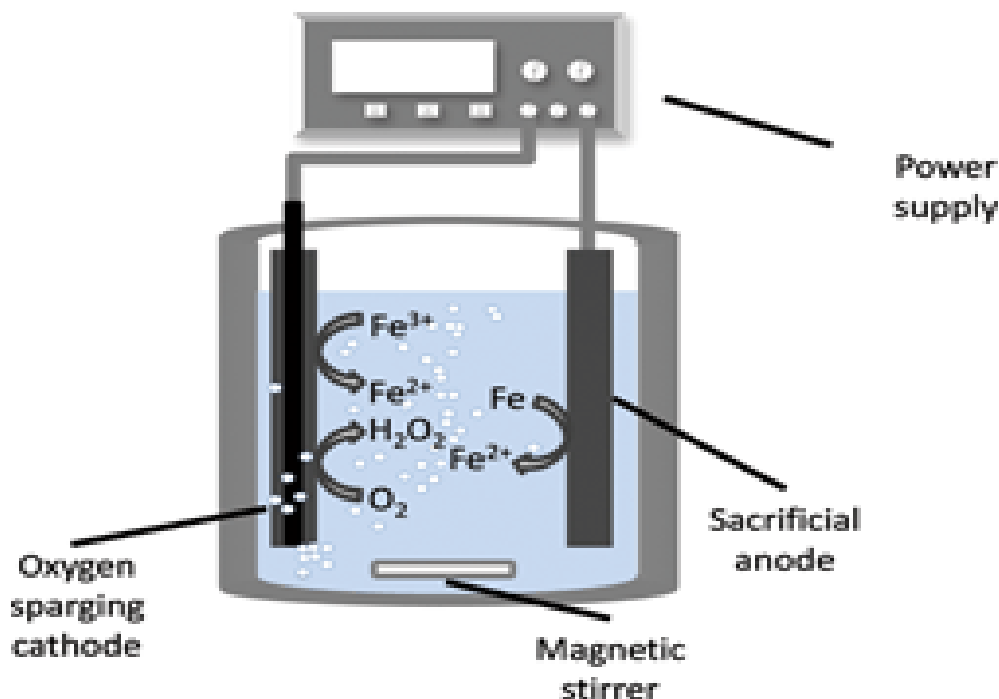
Αντιδραστήριο Fenton

Το υπεροξείδιο του υδρογόνου χρησιμεύει για τη παραγωγή του **αντιδραστηρίου Fenton** παρουσία ιόντων Fe^{2+} σε όξινο pH 2-5. Δημιουργούνται **ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου OH^*** με ένα μονήρες ηλεκτρόνιο και ισχυρότατη οξειδωτική δράση ($E^0 = +2.80 \text{ V}$),



Χρησιμοποιείται στην αποτελεσματική οξείδωση/καταστροφή των διάφορων ανθεκτικών τοξικών οργανικών ρύπων.

Το αντιδραστήριο Fenton παρασκευάζεται και **ηλεκτροχημικά** με αναγωγή οξυγόνου στη κάθοδο ηλεκτροδιάλυση του ηλεκτροδίου σιδήρου άνοδο.



ΟΜΑΔΑ 16 (VIA) _ Υπεροξείδιο υδρογόνου

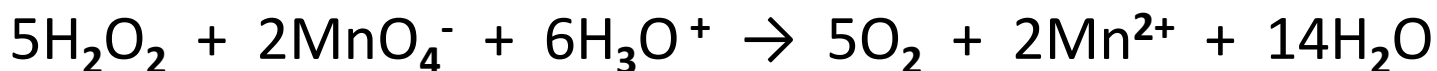
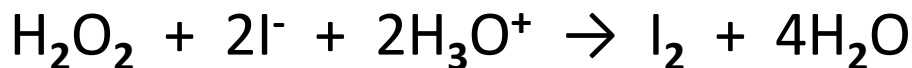
Το H_2O_2 είναι **ασταθές** και διασπάται, $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2(\text{g})$.

Η διάσπαση γίνεται με μικρή ταχύτητα, αλλά καταλύεται με προσμείξεις ή με το φως, γι' αυτό το H_2O_2 πρέπει να φυλάσσεται σε σκοτεινές φιάλες.

Σε υδατικά διαλύματα συμπεριφέρεται ως ασθενές οξύ,



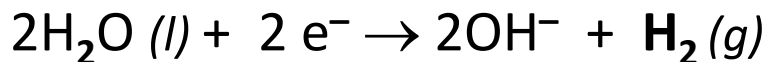
Μπορεί να δράσει ως οξειδωτικό, αλλά και αναγωγικό μέσο:



Έχει **μεγάλη διηλεκτρική σταθερά (2.1 D)** και θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως διαλύτης αντί του H_2O (1.84 D), όμως δεν χρησιμοποιείται λόγω της ισχυρής οξειδοαναγωγικής του δράσης.

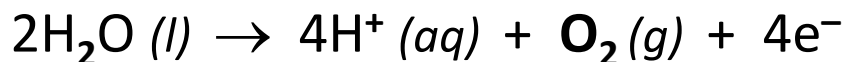
ΟΜΑΔΑ 16 (VIA) _ Νερό (Υδωρ νεαρόν)

Το νερό, είναι **ασθενές οξειδωτικό μέσο** (δυνατότητα αναγωγής του H^+):

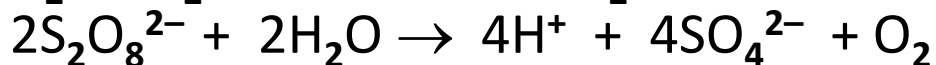
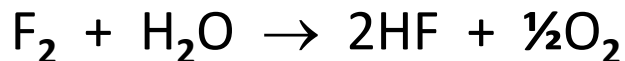


π.χ. με πολύ ισχυρά αναγωγικά μέταλλα: $2Na + H_2O \rightarrow NaOH + H_2$

Το νερό, είναι **ήπιο αναγωγικό μέσο** (δυνατότητα οξείδωσης του O^{2-}):

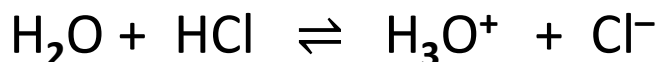
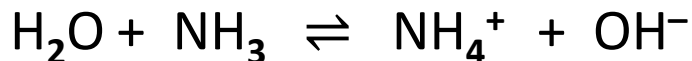


π.χ. με πολύ ισχυρά οξειδωτικά:

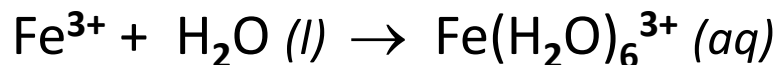


($E^0 F/F^- = 2,87 \text{ V}$), ($E^0 S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-} = 2,07 \text{ V}$), ($E^0 O/O^{2-} = 1,23 \text{ V}$)

Το νερό, είναι **οξύ** ή και **βάση κατά Brønsted** (δυνατότητα απόσπασης ή και πρόσληψης του κατιόντος H^+):

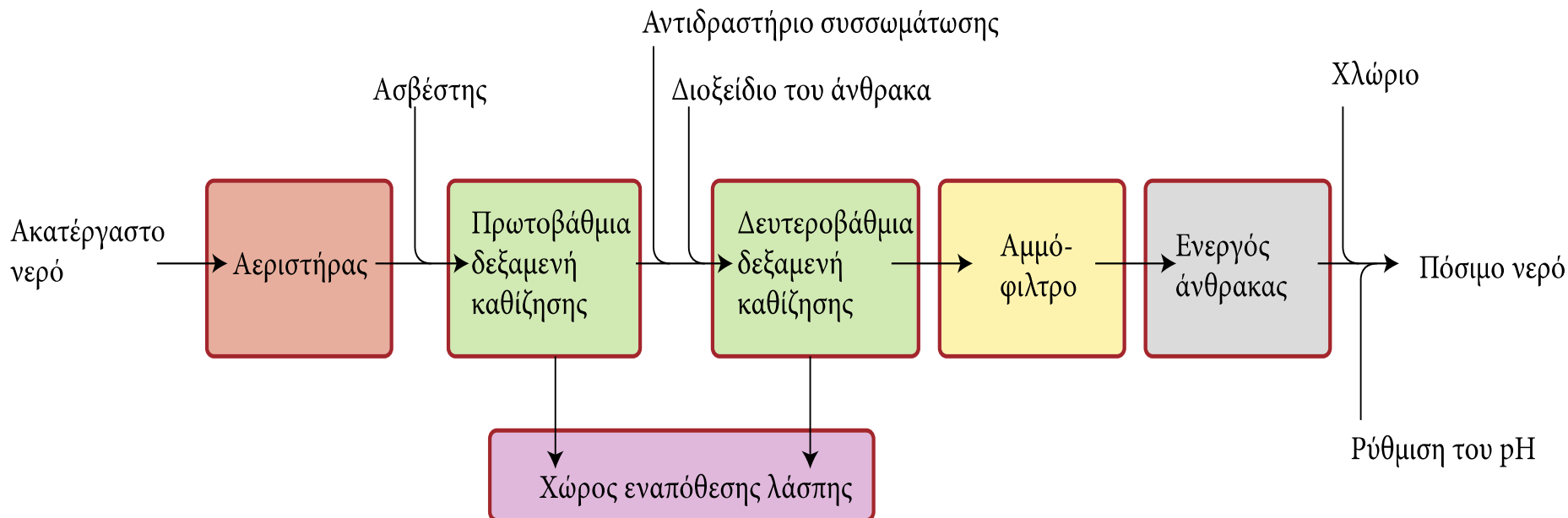


Το νερό με τα ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων του οξυγόνου είναι και **βάση κατά Lewis** (δυνατότητα ενυδάτωσης κατιόντων):



ΟΜΑΔΑ 16 (VIA) _ νερό

Ο καθαρισμός του H_2O είναι διεργασία πολλών βημάτων: **α)** Αερισμός για την απομάκρυνση των H_2S , Fe , Mn . **β)** $Ca(OH)_2$ για την καταβύθιση κατιόντων Mg^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} . **γ)** $AlCl_3$ ή $Al_2[SO_4]_3$ για την κροκίδωση. **δ)** Αλκαλικό pH για την απομάκρυνση του Al ως $Al(OH)_3$. **ε)** Cl_2 (1g/τ νερού), το οποίο σχηματίζει $HClO$, ως απολυμαντικό.

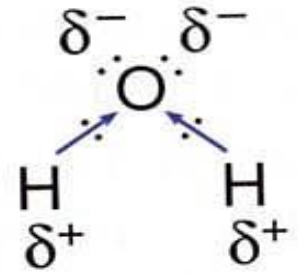


Σημ.: Κροκίδωση είναι η χημική μη αντιστρεπτή συσσωμάτωση.

Θρόμβωση είναι η φυσική αντιστρεπτή συσσωμάτωση.

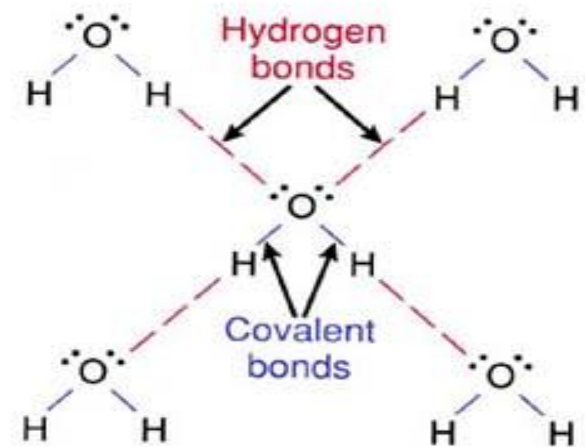
ΟΜΑΔΑ 16 (VIA) _ Ύδωρ

Το μόριο του νερού, H_2O είναι μη γραμμικό, οι δεσμοί είναι πολικοί, $\text{H}^{\delta+} - \text{O}^{\delta-}$ και το μόριο έχει σημαντική **διπολική ροπή**.

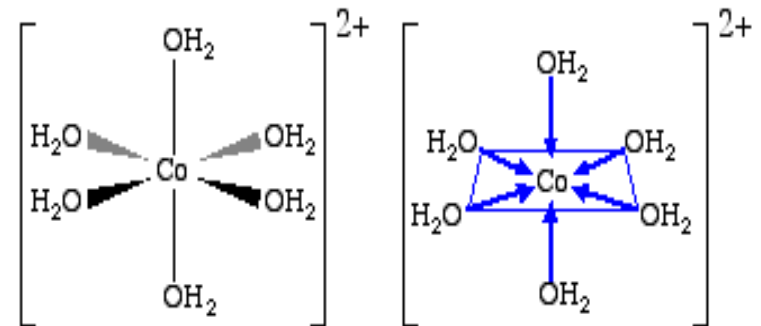


Δημιουργεί **γέφυρες υδρογόνου**.

Στον πάγο, μελέτες με ακτίνες Χ, έδειξαν ότι κάθε άτομο O, περιβάλλεται από 4H.



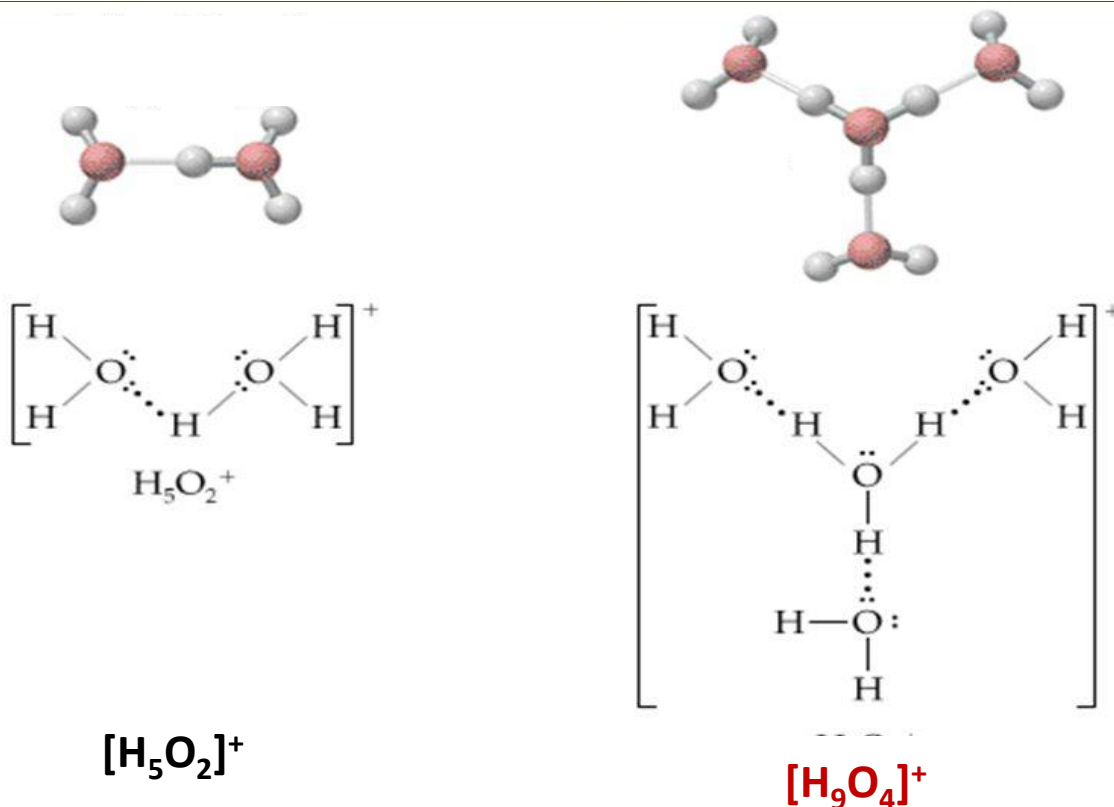
Εξ αιτίας της διπολικής ροπής του H_2O , σχηματίζονται σε διαλύματα **εφυδατωμένα** (ενυδατωμένα) ιόντα. Η εφυδάτωση συνοδεύεται με έκλυση θερμότητας που διευκολύνει τη διάλυση του άλατος.



ΟΜΑΔΑ 16 (VIA) _ Ύδωρ

Η διαλυτότητα των ιοντικών ενώσεων εξαρτάται από: α) την ενέργεια πλέγματος (ενδόθερμη) και β) την ενέργεια εφυδάτωσης (εξώθερμη).

Η εφυδάτωση (ενυδάτωση) ενός πρωτονίου συνοδεύεται με σχηματισμό ιόντων, όπως: H_3O^+ , H_5O_2^+ , H_9O_4^+



ΟΜΑΔΑ 16 (VIA) _ Νερό

Τα στερεά που αποτελούνται από μόρια μιας ένωσης και μόρια νερού, ονομάζονται **υδρίτες**. Ανάλογα με τον τρόπο σύνδεσης τους στο κρυσταλλικό πλέγμα, διακρίνονται σε:

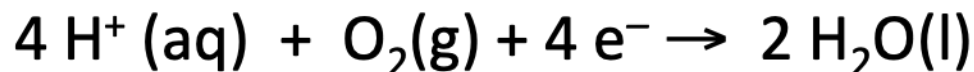
- I. Κατιοντικό νερό.** Τα ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων του οξυγόνου του νερού με τα κατιόντα των μετάλλων δημιουργούν σύμπλοκα. Πολλά κατιόντα σχηματίζουν σύμπλοκα συνήθως με 4 ή 6 μόρια νερού όπως $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
- II. Ανιοντικό νερό.** Σε ορισμένα άλατα ανάμεσα στα ιόντα παρεμβάλλεται ένα μόριο νερού. Π.χ στο $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ υπάρχουν τα ιόντα: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ $[\text{H}_2\text{O}\text{SO}_4]^{2-}$, το 5^ο μόριο νερού συνδέεται με τα ανιόντα διαφορετικά και ονομάζεται **ανιοντικό**.
- III. Νερό πλέγματος.** Μόρια νερού καταλαμβάνουν θέσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα και όταν αυτά απομακρυνθούν το πλέγμα καταστρέφεται (π.χ. στις στυπτηρίες, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$).
- IV. Ζεολιθικό νερό.** Το νερό αυτό παρεμβάλλεται ανάμεσα στις διάφορες στιβάδες του κρυσταλλικού πλέγματος και μπορεί να απομακρυνθεί χωρίς να καταστραφεί το πλέγμα.

Άσκηση αυτοαξιολόγησης.

- Γράψτε τις ημιαντιδράσεις και τη συνολική αντίδραση για την οξείδωση του νερού από το F_2 .
- Υπολογίστε το πρότυπο δυναμικό και τη ΔG° για την αντίδραση.

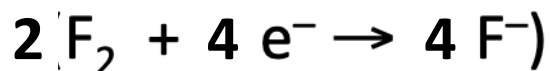


$$E^\circ = +2.87 \text{ V}$$



$$E^\circ = +1.23 \text{ V}$$

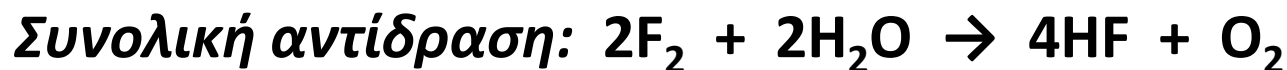
Επειδή το F_2 είναι ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο



$$E^\circ = +2.87 \text{ V}$$



$$E^\circ = -1.23 \text{ V}$$



$$E_{\text{στοιχείου}} = E^\circ_{\text{καθ.}} - E^\circ_{\text{ανόδ.}} = +2.87 \text{ V} - 1.23 \text{ V} = +1.64 \text{ V}$$

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

$$-(4 \text{ mol}) \times (96,485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}) \times (1.64 \text{ V}) = -633 \text{ C}\cdot\text{V} = -633 \text{ J}$$

$(\Delta G^\circ < 0, \text{ αυθόρμητη αντίδραση})$

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ 16 (VIA) _ Παραγωγή

Το **θείο** βρίσκεται στη στοιχειακή του μορφή ή σε κρυσταλλική κατάσταση (θειάφι) και με βακτηρηδιακή δράση μετατρέπεται σε H_2S



Η ρομβική μορφή (α) είναι η σταθερότερη.

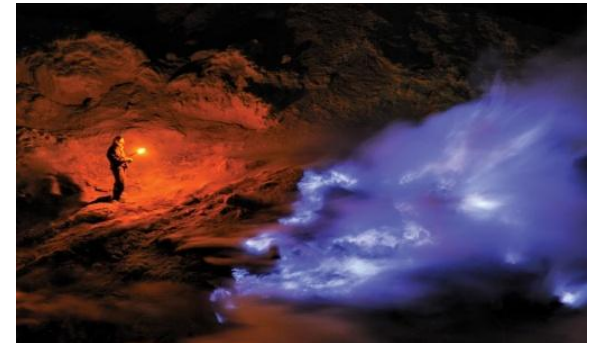
Οι βελόνες (β) είναι μονοκλινές θείο.

Το θείο εξάγεται από τα κοιτάσματα του με τη **μέθοδο Frash**.

Το χαμηλό σημείο τήξεως του θείου (115°C) είναι η βάση της **διεργασίας Frasch**:

1. Υπέρθερμοι υδρατμοί προκαλούν τήξη του θείου
2. Το τήγμα, ανέρχεται στην επιφάνεια με πεπιεσμένο αέρα.

Το χαρακτηριστικό **μπλε χρώμα του καιόμενου θείου** οφείλεται στα **διεγερμένα μόρια S_2** στους ατμούς, λόγω θερμοκρασίας.



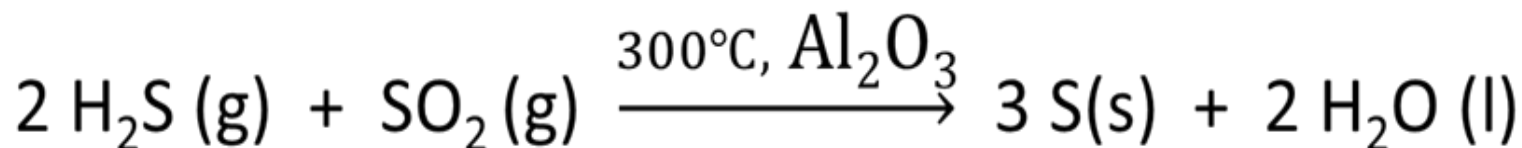
ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ 16 (VIA) _ Παραγωγή

Το θείο βρίσκεται συνήθως στο πετρέλαιο ως υδρόθειο, H_2S

Μια μέθοδος για την **απομάκρυνση του H_2S** από το πετρέλαιο και από το φυσικό αέριο είναι η **διεργασία Claus**. Το H_2S πρώτα οξειδώνεται προς διοξείδιο του θείου:



Κατόπιν, το SO_2 οξειδώνει το υπολειπόμενο υδρόθειο:



ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ 16 (VIA) _ Παραγωγή

Το **σελήνιο** παλαιότερα το έπαιρναν από τη στάχτη των καμινάδων των εγκαταστάσεων φρύξης των θειούχων ορυκτών που επεξεργάζονταν με KCN προς KSeCN και κατόπιν με HCl,

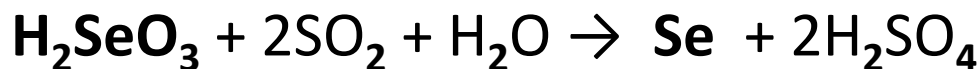


Σήμερα, το **Se**, όπως και το **Te** λαμβάνεται από την λάσπη της ανόδου κατά τον ηλεκτρολυτικό καθαρισμό του χαλκού και νικελίου.

Επειδή υπάρχουν όμως μικροποσότητες Ag και Cu, με θέρμανση σχηματίζονται τα Ag_2Se και Ag_2Te που επεξεργάζονται,



Με διαβίβαση SO_2 το αλκαλικό Na_2SeO_3 μετατρέπεται σε **σεληνιώδες οξύ**, H_2SeO_3 και εν συνεχεία καταβυθίζεται ως στοιχειακό σελήνιο,



Το ραδιενεργό **πολώνιο**, $^{210}_{84}\text{Po}$ σχηματίζεται με βομβαρδισμό του $^{209}_{83}\text{Bi}$ με νετρόνια.

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ 16 (VIA) _ Χρήσεις

Μεγάλες ποσότητες **θείου** χρησιμοποιούνται για τη παραγωγή SO_2 , και H_2SO_4 . Σημαντικό μέρος του χρησιμοποιείται για το **βουλκανισμό των ελαστικών**. Επίσης εφαρμογή βρίσκει και στη φαρμακευτική. Το θείο χρησιμοποιείται για τη παραγωγή **σπίρτων** και **πυροτεχνημάτων**.

Το **σελήνιο** βρίσκει εφαρμογή στη ξηρογραφία, τη φωτογραφική και τη κατασκευή διατάξεων όπως, φωτοβολταϊκά, φωτοκύτταρα κ.ά. λόγω της **φωτοαγωγιμότητας** του.

Το **τελλούριο** προστίθεται σε κράματα Al, Sn και Pb για τη βελτίωση των ιδιοτήτων τους.

Το ισότοπο **πολώνιο-210** χρησιμοποιείται ως πηγή θερμικής ακτινοβολίας και ως πηγή νετρονίων σε πυρηνικούς αντιδραστήρες.

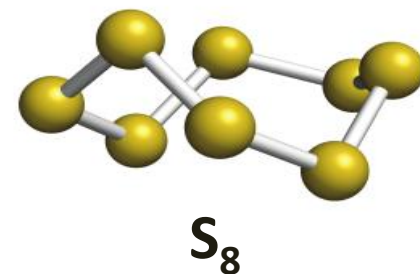
Όλες οι ενώσεις των **Se**, **Te** και **Po** είναι **πολύ τοξικές**.

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ 16 (VIA) _ Αλλοτροπία

Το θείο παρουσιάζει μεγάλη αφθονία αλλοτροπικών μορφών.

Στερεό θείο. Όλες οι μορφές του περιέχουν είτε δακτύλιους S_6 , S_8 , $S_{12}, \dots, S_{20}$, είτε αλυσίδες ατόμων S .

- Το **κυκλοοκτάθριο**, S_8 , είναι η πιο σταθερή μορφή. Είναι κίτρινο και κρυσταλλικό. Στη συνήθη θερμοκρασία χαρακτηρίζεται ως **ορθορομβικό**, S_α . Λαμβάνεται από αντιδράσεις που ελευθερώνεται θείο. Το S_α στους $95,5^\circ\text{C}$ μετατρέπεται σε **μονοκλινές**, S_β .
- Το **κυκλοεξάθριο**, S_6 , είναι ρομβοεδρικό και διασπάται εύκολα. Λαμβάνεται από το $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ με HCl στους -10°C **(κινητική αντιδράσεων)**.
- **Μη κυκλικό S** , όταν λιωμένο θείο (με θέρμανση), ριχθεί σε παγωμένο νερό, σχηματίζεται το **πλαστικό θείο**, που αποτελείται από πολυμερείς ελικοειδείς αλυσίδες δεσμών **-S-S-**, και είναι αδιάλυτο στο διθειάνθρακα, CS_2 . Οι δεσμοί **-S-S-** συναντώνται στα αμινοξέα και στις πρωτεΐνες και στην κερατίνη των μαλλιών μας.



ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ 16 (VIA) _ Αλλοτροπία

Υγρό θείο. Όταν λιώσει το S_8 λαμβάνεται κίτρινο, ευκίνητο υγρό το S_λ . Με αύξηση της θερμοκρασίας μετατρέπεται σε καστανό με μεγαλύτερο ιξώδες (σχηματισμός πολυμερούς αλυσίδας). Στους 440°C βράζει, πάνω από 600°C βρίσκεται ως διατομικό, S_2 **παραμαγνητικό και κυανό (ανάλογο του O_2)**.

Σελήνιο. Υπάρχουν 6 αλλοτροπικές μορφές. Οι 3 περιέχουν δακτύλιους Se_8 και είναι κόκκινες.

Το **άμορφο σελήνιο** (κόκκινο), με πολυμερή αλυσίδα ατόμων Se, που περιέχει ακανόνιστους δακτύλιους.

Το **μεταλλικό σελήνιο** (σταχτί) περιέχει ελικοειδείς αλυσίδες ατόμων Se. Εμφανίζει αυξανόμενη ηλεκτρική αγωγιμότητα με την ακτινοβολία (χρησιμοποιείται στα φωτοβολταϊκά).

Τελούριο. Απαντά σε δύο μορφές, την κρυσταλλική (σταχτί) και την άμορφη (καστανή σκόνη).

Πολώνιο. Απαντά επίσης σε δύο μορφές, την α - με κυβική δομή και τη β - με ρομβοεδρική.

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ 16 (VIA) _ Οξείδια

Τα στοιχεία της ομάδας σχηματίζουν με το οξυγόνο δύο τύπους οξειδίων, XO_2 και XO_3 . Το θείο σχηματίζει τα οξείδια: SO_2 , SO_3 επιπρόσθετα και τα ασταθή S_2O , SO .

Διοξείδιο του θείου, SO_2 . Είναι αέριο σε κανονική θερμοκρασία, παρασκευάζεται με καύση του θείου, $\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 \uparrow$
ή με φρύξη των σουλφιδίων, $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2 \uparrow$

- Το υγρό SO_2 είναι διπολικό, άριστο διαλυτικό, παρουσιάζει αγωγιμότητα που οφείλεται στο ιοντισμό του μορίου:



- Είναι **επαμφοτερίζον** και μπορεί να δράσει ως **οξύ** και **βάση κατά Lewis**. Με τα μεταβατικά μέταλλα σχηματίζει σύμπλοκα.

Τριοξείδιο του θείου, SO_3 . Παρασκευάζεται με οξείδωση του SO_2

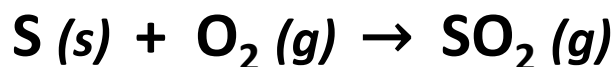
- Ατμοί SO_3 διαλύονται στο **πυκνό H_2SO_4** και δίνουν το **ατμίζον θειϊκό οξύ**, που είναι γνωστό ως **πυροθειϊκό οξύ**, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$:



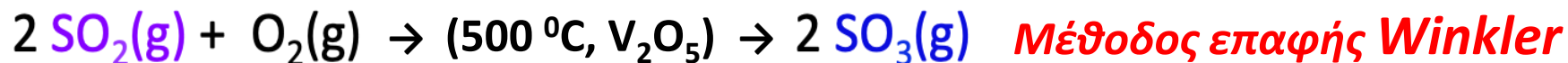
- Στην αέρια φάση έχει επίπεδη τριγωνική δομή.
- Το υγρό SO_3 είναι πολύ υγροσκοπικό και ισχυρό οξειδωτικό.

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ 16 (VIA) _Οξείδια (Παραγωγή θειικού οξέος)

Σύμφωνα με τη **μέθοδο επαφής Winkler** γίνεται πρώτα η καύση του θείου σε ατμόσφαιρα οξυγόνου για παραγωγή του SO_2



Με θέρμανση και καταλύτη βαναδίου, το SO_2 μετατρέπεται σε SO_3 :

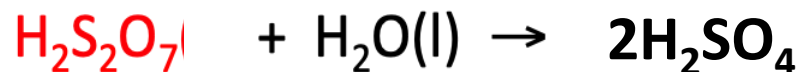


Το SO_3 με το H_2O δίνει H_2SO_4 : $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$

Το SO_3 διαλύεται στο παραγόμενο θειικό οξύ. Μετασχηματίζεται σε **oleum**, ένα πυκνό ελαιώδες υγρό, το οποίο είναι δυνατό να μεταφερθεί ευκολότερα :



Για να χρησιμοποιηθεί, προστίθεται στο νερό με αποτέλεσμα το σχηματισμό θειικού οξέος :



ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ 16 (VIA) _ Οξειδία

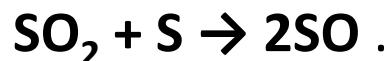
Διοξείδιο του σεληνίου, SeO_2 . Λαμβάνεται με καύση του *Se* στον αέρα, σχηματίζει άχρωμους κρυστάλλους. Αντιδρά με το νερό και σχηματίζει κρυσταλλικό σεληνιώδες οξύ H_2SeO_3

Τριοξείδιο του σεληνίου, SeO_3 . Λαμβάνεται με αφυδάτωση του σεληνικού οξέος, H_2SeO_4 (με P_4O_{10}). Σχηματίζει άχρωμους υγροσκοπικούς κρυστάλλους και είναι πιο ισχυρό οξειδωτικό από το SeO_2 .

Διοξείδιο του τελουρίου, TeO_2 . Παρασκευάζεται με αφυδάτωση του τελουρώδους οξέος, H_2TeO_3 . Απαντά σε 2 κρυσταλλικές μορφές την λευκή και την κίτρινη. Είναι αδιάλυτο στο νερό, διαλύεται στα οξέα.

Τριοξείδιο του τελουρίου, TeO_3 . Λαμβάνεται με αφυδάτωση του τελουρικού οξέος, $\text{Te}(\text{OH})_6$ (H_6TeO_6 , *όρθο-μορφή*). Η μορφή H_2TeO_4 είναι άγνωστη. Το οξείδιο βρίσκεται σε δύο μορφές την *α*- (πορτοκαλί, στερεό) και την *β*- (σταχτόχρωμη σκόνη).

Μονοξείδιο του θείου, SO . Είναι πολύ ασταθές, λαμβάνεται στην αέρια φάση με την αντίδραση,



Διθειούχο μονοξείδιο, S_2O . Πολύ ασταθές, έχει την ίδια δομή με το SO_2

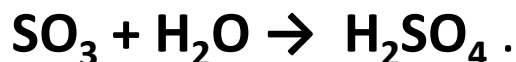
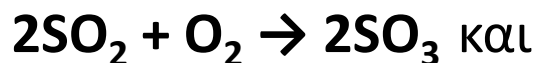
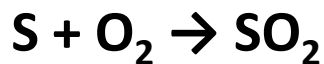
ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ 16 (VIA) _ Οξέα

Υποθειώδες ή διθειώδες οξύ, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Είναι πολύ ισχυρό αναγωγικό, διασπάται γρήγορα με ίχνη υγρασίας. Σταθερά μόνο τα άλατα του. Το άλας $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ είναι γνωστό ως **υποσουλφίτ**. Χρησιμοποιείται ως αναγωγικό στη φωτογραφική.

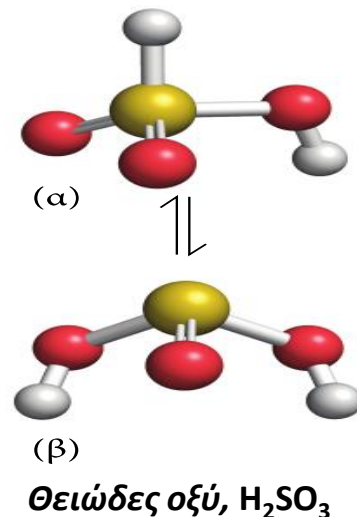
Θειώδες οξύ, H_2SO_3 . Το ελεύθερο οξύ δεν έχει απομονωθεί. Στα διαλύματα υπάρχει κυρίως ως **υδρίτης ($\text{SO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)**. Άλατά του είναι γνωστά ως **μπισουλφίτ** που χρησιμοποιούνται ως αναγωγικά μέσα.

(Na_2SO_3 θειώδες νάτριο, μπισουλφίτ)

Θειϊκό οξύ, H_2SO_4 . Παρασκευάζεται με τη **μέθοδο επαφής Winkler**, στους 500°C με καταλύτες επαφής, V_2O_5 ή Pt (όπως προαναφέρθηκε, διαφ. 33):



Το SO_3 διαλύεται στο πυκνό H_2SO_4 και σχηματίζει το **ατμίζον θειϊκό οξύ (*oleum 98%*)** το οποίο μετά αραιώνεται για να δώσει το θειϊκό οξύ,



ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ 16 (VIA) _ Οξέα

Το θειικό οξύ είναι άχρωμο ελαιώδες υγρό **(βιτριόλι)**.

Με το νερό σχηματίζει **αζεοτροπικό μίγμα** με σ.ζ. 317 °C και περιεκτικότητα 98,5% w/v.

- Η ανάμειξη του θειϊκού οξέος με το νερό είναι **εξώθερμη αντίδραση** (880 kJ/mol). Όταν το νερό προστίθεται στο H₂SO₄, προκαλεί βίαιη εκτίναξη του μίγματος, γι' αυτό πάντα προστίθεται το οξύ στο νερό και με ανάδευση.

Χρησιμοποιείται ως αφυγραντικό. Λόγω της ισχυρής αφυγραντικής του ιδιότητας προκαλεί **απανθράκωση** πολλών οργανικών ουσιών.

- Είναι ισχυρό οξειδωτικό, οξειδώνει πολλά μέταλλα και αμέταλλα,
$$4P + 8H_2SO_4 \rightarrow 4H_3PO_4 + 2H_2O + 7SO_2 + S$$
- Αντικαθιστά τα NO₃⁻ και Cl⁻ στα άλατά τους, επειδή είναι λιγότερο πτητικό,
$$2NaCl + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2HCl$$

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ 16 (VIA) _ Οξέα

Θειοθειϊκό οξύ, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Παρασκευάζεται σε μη υδατικά διαλύματα
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{HCl} + 2\text{Et}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Et}_2\text{O} + 2\text{NaCl}$ στους -78°C ,
ή $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Το θειοθειικό άλας **$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$** , γνωστό ως “**hypo**”,
χρησιμοποιείται στη στερέωση των φωτογραφικών πλακών. Επίσης
είναι γνωστό και ως **αντιχλώριο**, επειδή εξουδετερώνει το χλώριο:
 $4\text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaHSO}_4 + 8\text{HCl}$.
Είναι μέτριο αναγωγικό αντιδραστήριο.

Θειονικά οξέα, $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$. Παρασκευάζονται κατά την ανοδική οξείδωση
οξέων του θείου, $2\text{HSO}_3^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6 + 2\text{e}^-$, $2\text{HS}_2\text{O}_3^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{e}^-$
ή με αντίδραση, $2\text{H}_2\text{S} + 6\text{SO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6 + \text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$

Υπεροξο- οξέα. Περιέχουν την υπεροξο-ομάδα **-O-O-**. Γνωστά τα
υπεροξο-μονοθειϊκό οξύ, H_2SO_5 και
υπεροξο-διθειϊκό οξύ, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ 16 (VIA) _ Οξέα

Το **υπεροξο-διθειϊκό οξύ**, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ είναι άχρωμο υγρό. Λαμβάνεται με ηλεκτρόλυση (ανοδική οξείδωση) των θειϊκών αλάτων:



Είναι ισχυρό οξειδωτικό. Η υδρόλυσή του δίνει υπεροξο-μονοθειϊκό και θειϊκό οξύ, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_5 + \text{H}_2\text{SO}_4$

Το **υπεροξο-μονοθειϊκό οξύ**, H_2SO_5 είναι κρυσταλλικό, πολύ ισχυρό οξειδωτικό ($E^0 = +2.51 \text{ V}$) και εκρηκτικό. Ονομάζεται **οξύ Caro**.

Σεληνώδες οξύ, H_2SeO_3 . είναι άχρωμο υγροσκοπικό στερεό.

Σχηματίζεται με υδρόλυση του SeO_2 .

Σεληνικό οξύ, H_2SeO_4 . Είναι πολύ ισχυρό οξειδωτικό. **Το θερμό και πυκνό οξύ μπορεί να διαλύσει τα ευγενή μέταλλα Au και Pt:**



Τελουρώδες οξύ, H_2TeO_3 . Παράγεται με αντίδραση του TeO_2 με οξέα.

Τελουρικό οξύ, $\text{Te}(\text{OH})_6$ ή H_6TeO_6 (η μορφή H_2TeO_4 είναι άγνωστη).

Οι ιδιότητες δείχνουν ότι είναι το εφυδατωμένο $\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ 16 (VIA) _ Χημική συμπεριφορά

Η δραστηριότητα των στοιχείων ακολουθεί τη σειρά: $O > S > Se > Te$

Τα στοιχεία δεν αντιδρούν με το νερό ή αραιά οξέα.

Όλα οξειδώνονται από πυκνό HNO_3 και δίνουν H_2SO_4 , H_2SeO_3 , H_2TeO_3 (μείωση σταθερότητας της οξειδωτικής κατάστασης από $+6 \rightarrow +4$).

Παρουσιάζουν πολλούς αρ. οξείδωσης (-2, +4, +6).

Η οξειδωτική κατάσταση -2 είναι σταθερή. Η σταθερότητα ελαττώνεται από το O στο Te.

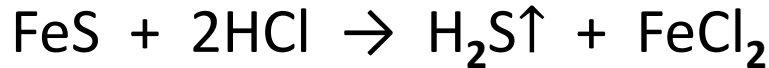
Οι διαφορές της ελεύθερης ενέργειας στις διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις του S δεν είναι πολύ μεγάλες. Το τετρασθενές S (IV) συμπεριφέρεται είτε ως οξειδωτικό είτε ως αναγωγικό.

Το Se (VI) και το Te (VI) σε αλκαλικό περιβάλλον δρουν ως οξειδωτικά και μετατρέπονται στα σταθερότερα, Se (IV) και Te (IV).

Το ραδιενεργό Po (VI) είναι το πιο ισχυρό οξειδωτικό της ομάδας.

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ 16 (VIA) _ Υδρογονούχες ενώσεις

Οι υδρογονούχες ενώσεις H_2X είναι ομοιοπολικές. Είναι αέρια άχρωμα, δύσοσμα και δηλητηριώδη. Παρασκευάζονται με την επίδραση οξέων σε άλατα των μετάλλων τους.



Όλα διαλύονται σε νερό και καίγονται στον αέρα με κυανή φλόγα.



Στην ομάδα, από πάνω προς τα κάτω:

- Η θερμική σταθερότητα ελαττώνεται
- Η γωνία δεσμού $H-X-H$ ελαττώνεται
- Σε υδατικά διαλύματα παρατηρείται αύξηση της διάστασης τους
- Η αναγωγική δύναμη αυξάνει

Σουλφάνια $H-(S_n)-H$. Τα σουλφάνια, H_2S_n ($2 \leq n \leq 8$) απομονώθηκαν σε καθαρή κατάσταση και είναι κίτρινα υγρά.

Μίγμα σουλφανίων λαμβάνεται από πολυσουλφίδιο νατρίου και HCl ,



Δεσμοί **S-S** υπάρχουν σε πολλές ενώσεις, στα αμινοξέα στις πρωτεΐνες, στα ένζυμα και στην κερατίνη των μαλλιών μας.

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ 16 (VIA) _ Σουλφίδια

Σχεδόν όλα τα μέταλλα σχηματίζουν ενώσεις με τα στοιχεία της ομάδας. Οι ενώσεις του θείου ονομάζονται **σουλφίδια**. Το υδρόθειο με τα αλκάλια δίνει δύο σειρές αλάτων,



Μόνο τα στοιχεία της 1^{ης} και 2^{ης} ομάδας δίνουν όξινα σουλφίδια (υδρογονοσουλφίδια, NaHS) και πολυσουλφίδια (Na_2S_n)

Τα **πολυσουλφίδια**, S_n^{2-} , λαμβάνονται με διάλυση του θείου στα ιοντικά σουλφίδια, $\text{Na}_2\text{S} + \text{S}_8 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_n$

Τα μεταβατικά μέταλλα σχηματίζουν σουλφίδια που είναι αδιάλυτα στο νερό και χρωματισμένα.

Τα σουλφίδια διαχωρίζονται σε 2 κατηγορίες ανάλογα με τη διαλυτότητα τους σε **διάλυμα HCl 2M**.

Τα **διαλυτά**, ανήκουν τα στοιχεία της **1^{ης} σειράς του d-τομέα** του Π.Π με γινόμενο διαλυτότητας, $K_{sp} = 10^{-20} - 10^{-30}$.

Τα **αδιάλυτα** στο οξύ έχουν γινόμενο διαλυτότητας ($< 10^{-30}$).

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ 16 (VIA) _ Αλογονούχες ενώσεις

Οι αλογονούχες ενώσεις των S, Se, Te είναι σχεδόν όλες ομοιοπολικές ενώσεις, πτητικές και υδρολύονται εύκολα.

- **Διχλωρίδιο θείου, SCl_2** . Είναι κόκκινο υγρό, διαλύει το S και δίνει διχλωροσουλφάνια (S_nCl_2). Με το αιθυλένιο σχηματίζει τον **υπερίτη** (χρησιμοποιήθηκε ως **χημικό όπλο** στον Α' παγκόσμιο και στον πόλεμο Ιράν-Ιράκ), $\text{SCl}_2 + 2\text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$. Είναι πτητικό υγρό και πολύ **τοξικό-θανατηφόρο**.
- **Διχλωρίδιο διθείου, S_2Cl_2** . Είναι τοξικό κίτρινο υγρό, με δυσάρεστη οσμή. Στην αέρια φάση έχει αλυσίδα Cl-S-S-Cl. Έχει ίδια δομή με το H_2O_2 . Χρησιμοποιείται στον **βουλκανισμό** του καουτσούκ.
- **Τετραφθορίδιο θείου, SF_4** δεν μπορεί να παρασκευαστεί απευθείας από τα στοιχεία (σχηματίζεται το SF_6), αλλά έμμεσα:
$$3\text{SCl}_2 + 4\text{NaF} \rightarrow \text{SF}_4 + \text{S}_2\text{Cl}_2 + 4\text{NaCl}$$
- Το SF_4 είναι αέριο, ισχυρό φθοριωτικό και υδρολύεται με το νερό.
$$\text{SF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_2 + 4\text{HF}$$

Αλογονούχες και Οξο-αλογονούχες ενώσεις

Τα **τετραχλωρίδια** λαμβάνονται απευθείας από τα στοιχεία με χλώριο,
 $S + 2Cl_2 \rightarrow SCl_4$. Τα $SeBr_4$, $TeBr_4$, $PoBr_4$ είναι ασταθή.

Τα **εξαφθορίδια** λαμβάνονται επίσης απευθείας από τα στοιχεία. Το SF_6 είναι άχρωμο αέριο εξαιρετικά αδρανές.

Οξο-αλογονούχες ενώσεις. Τα **S** και **Se** δίνουν δύο σειρές αυτών των ενώσεων, α) θειονύλο- και σεληνύλο-αλογονούχα, SOX_2 και $SeOX_2$
β) σουλφυρύλο-αλογονούχα, SO_2X_2 και το μόνο SeO_2F_2 .

Θειονυλοχλωρίδιο, $SOCl_2$. Παρασκευάζεται με την αντίδραση,
 $PCl_5 + SO_2 \rightarrow SOCl_2 + POCl_3$. Είναι υγρό και χρησιμοποιείται για τη παρασκευή άνυδρων αλογονούχων ενώσεων και **χλωριδίων των οργανικών οξέων, $R-CO-Cl$** : $SOCl_2 + R-COOH \rightarrow SO_2 + R-CO-Cl + HCl$
Αντιδρά βίαια με το νερό, $SOCl_2 + H_2O \rightarrow SO_2 + 2HCl$

Χλωριούχο σουλφυρύλιο, SO_2Cl_2 . Παράγεται με επίδραση SO_2 σε Cl_2 με καταλύτη $FeCl_3$, $SO_2 + Cl_2 \rightarrow SO_2Cl_2$

Είναι σταθερό, υδρολύεται στο νερό και χρησιμοποιείται ως χλωριωτικό μέσο.

Φθοριούχο σουλφυρύλιο, SO_2F_2 είναι αδρανές, διαλύεται στο νερό χωρίς να υδρολύεται.

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ 16 (VIA) _ Ενώσεις S-N

Τα δύο στοιχεία **S** και **N** έχουν περίπου ίδια ηλεκτραρνητικότητα, γι' αυτό σχηματίζουν ομοιοπολικές ενώσεις. Αρκετές σχηματίζουν δομές με δακτύλιους ή ανοικτές αλυσίδες.

Τετρανιτρίδιο τετραθείου, S_4N_4 . Είναι η πιο γνωστή ένωση, παρασκευάζεται, $6SCl_2 + 16NH_3 \rightarrow S_4N_4 + 2S + 12NH_4Cl$. Είναι πορτοκαλί στερεά ουσία και **θερμοχρωμική** (άχρωμη-πορτοκαλί-κόκκινη), εκρήγνυται σε απότομες μεταβολές θερμοκρασίας ή μετακίνησης.

Δινιτρίδιο διθείου, S_2N_2 . Σχηματίζεται με την αντίδραση,



Είναι στερεή, εκρηκτική και αδιάλυτη στο νερό ουσία.

Πολυμερίζεται στο **πολυθειαζύλιο $(SN)_x$** .

Αν και ομοιοπολική ένωση, είναι αγωγός του ηλεκτρισμού με αύξηση της αγωγιμότητας σε ελάττωση της θερμοκρασίας (στους 0,26 K υπεραγωγός).

Το πολυμερές συμπεριφέρεται ως ψευδο-μέταλλο (συρμάτινοι αγωγοί).