

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «САРАТОВСКИЙ НАЦИО-  
НАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»  
Институт химии

Авторы-составители:  
Т.А. Акмаева, Л.Ф. Кожина

# С Е Р А И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯ

Учебно - методическое пособие

Саратов  
2016

УДК 546.22 (075.8)

**Акмаева Т.А., Кожина Л.Ф.**

Сера и ее соединения: Учебно - методическое пособие [электронный ресурс] – Саратов - 2016. – 60 с.

Учебное пособие содержит сведения о сере и ее важнейших соединениях, а также способах их получения. На основании ранее изученной теории строения атома и химической связи охарактеризованы физические и химические свойства серы и ее соединений. Большинство приведенных в пособии превращений сопровождаются уравнениями химических реакций и соответствующими термодинамическими константами. Показано применение соединений серы.

Пособие предназначено для студентов I курса, изучающих химию в Институте химии и на других факультетах.

Рекомендует

кафедра общей и неорганической химии  
Института химии СГУ  
НМС Института химии СГУ

Рецензент

доцент кафедры общей и неорганической химии  
Института химии СГУ  
к.х.н. Варламова Т.М.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Сера является одним из наиболее важных элементов современной химии, биохимии и технологии. Интерес к ней вызван важной ролью, которую играет сера в жизни человека и других живых организмов. Сера входит в состав белков, липидов, многих витаминов и биорегуляторов. Важны также соединения серы для обеспечения работы многих отраслей промышленности: химической текстильной, электронной, металлургической, а также для медицины и сельского хозяйства.

Только благодаря всестороннему изучению свойств серы и ее соединений стало возможным столь разностороннее применение. Сера образует множество соединений с неустойчивыми связями  $-S-S-$  и  $-S-O-$ , к числу которых относятся полисульфидные, полисерные и пероксосерные кислоты. Сведения о соединениях серы изложены в малодоступных для студентов учебниках и монографиях, что предопределило необходимость издания этого пособия. В данном пособии также отражены особенности строения молекул различных соединений серы и их термодинамические характеристики.

Авторы будут искренне благодарны всем, кто сочтет необходимым сделать замечания и высказать мнение о предлагаемом вниманию читателей учебно-методическом пособии. Они учтут их в своей дальнейшей работе.

## **СЕРА**

Сера применяется для очищения жилищ, так как многие держатся мнения, что запах и горение серы могут предохранить от всяких чародейств и прогнать нечистую силу.

*Плиний Старший (23-79 г.н.э.)*

Сера известна с глубокой древности, первые упоминания о ней относятся к 2000 году до нашей эры. У алхимиков сера считалась одним из "начал" всех металлов (признак горючести и желтой окраски), что подробно описано в трудах Р. Бэкона (XIII в.).

Название вещества "сера" произошло от санскритского "сира", возникшего по ассоциации с цветом природной серы и означает "светло-желтый". Элемент сера (S) имеет латинское название "sulfur", произошедшее от санскритского "сулвери" — горючий порошок.

«Одно из древнейших описаний действия серы на органические вещества приведено в Библии: « И пролил господь на Содом Гоморру дождем серу и огонь...» Что из этого вышло, известно: города были уничтожены, а души большинства их жителей отправились, надо полагать, в ад, где одним из видов топлива и источником смрада служила все та же сера...» Так описывается древнейшая химическая реакция в книге «О химии и химиках и в шутку и всерьез».

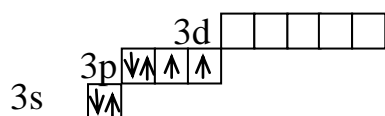
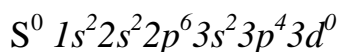
### **Положение в Периодической системе**

Сера (S) относится к элементам VI группы главной подгруппы Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева, которые называют халькогенами. Термин «халькоген» происходит от греческих слов «chalkos» - медь и «genos»- рожденный, т. е. «рождающие медные руды», обусловлено тем, сера и другие элементы-аналоги чаще всего встречаются в форме соединений меди. Они являются электронными аналогами и имеют электронную

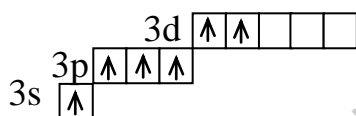
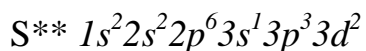
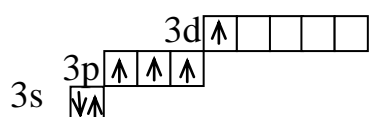
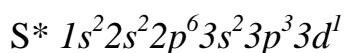
конфигурацию валентной оболочки атома  $ns^2np^4$ , где  $n$  принимает значения от 2 до 6.

Сера находится в III периоде, в образовании химических связей у нее могут принимать участие 3s-, 3p- и 3d-орбитали, поэтому максимальное число  $\sigma$ -связей атома серы (по обменному механизму) в ее соединениях равно шести.

В основном состоянии сера проявляет валентность равную II.



При переходе в возбужденное состояние атом серы проявляет валентности IV или VI.

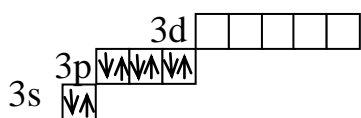


Как известно, понятие «степень окисления» не имеет химического смысла и является формальным, однако им удобно пользоваться при рассмотрении окислительно-восстановительных свойств веществ и при составлении уравнений реакций. Минимальная степень окисления серы рассчитывается с учетом положения элемента в Периодической системе:  $6 - 8 = -2$  (номер группы, в которой находится элемент минус число 8). Максимальная степень окисления равна номеру группы. Таким образом, для атома серы характерно проявление степеней окисления -2, 0, +4 и +6. Рассмотрим более подробно электронные конфигурации этих частиц.

Наличие у атома серы в основном состоянии вакантных мест на  $p$ -подуровне обуславливает способность принимать электроны (проявление окислительных свойств  $S^0 + 2e^- \rightarrow S^{-2}$ ) с образованием устойчивой 8-

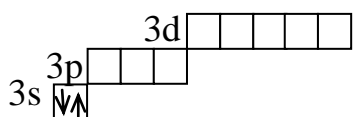
электронной конфигурации валентного уровня ( $S^{-2} 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^0$ ), а также склонность к отдаче 4 ( $S^0 - 4e^- \rightarrow S^{+4}$ ) или 6 электронов ( $S^0 - 6e^- \rightarrow S^{+6}$ ) с образованием частиц  $S^{+4} 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^0 3d^0$  и  $S^{+6} 1s^2 2s^2 2p^6 3s^0 3p^0 3d^0$  (проявление *восстановительных* свойств). Наблюдается корреляция с общей закономерностью: *вещества, содержащие элементы в промежуточной степени окисления способны проявлять окислительно-восстановительную двойственность*, т.е. могут быть и окислителями, и восстановителями в зависимости от вещества, с которым происходит взаимодействие.

Частица  $S^{-2}$  имеет электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^0$



Данная частица способна проявлять *только восстановительные свойства*, т.к имеет устойчивую 8-электронную конфигурацию.

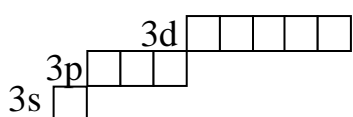
Частица  $S^{+4} 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^0 3d^0$



Наличие вакантных орбиталей на 3p-родуровне обуславливает проявление соединений серы со степенью окисления +4 *окислительных* свойств (способность присоединять электроны). Однако у данной частицы имеется возможность отдачи электронов с образованием устойчивой электронной конфигурации  $S^{+6} 1s^2 2s^2 2p^6 3s^0 3p^0 3d^0$  – проявление *восстановительных* свойств.

Проявление окислительно-восстановительной двойственности, как было отмечено, характерно для соединений, содержащих элементы в промежуточной степени окисления.

$S^{+6} 1s^2 2s^2 2p^6 3s^0 3p^0 3d^0$



Валентный уровень является вакантным, выражена способность присоединять электроны, т.е. возможно проявление только окислительных свойств.

Таким образом, наиболее устойчивые степени окисления атома серы в соединениях: -2, +2, +4, +6.

Однако существует много соединений со связью S–S, в которых сера имеет нечетные и дробные степени окисления, например FeS<sub>2</sub>.

### **Распространение в природе**

Сера весьма распространенный на Земле элемент, пятнадцатый по химической распространенности (седьмой среди неметаллов). Общее содержание серы в земной коре составляет  $4,2 \cdot 10^{-2}$  % по массе ( $5,4 \cdot 10^{-2}$  % по другим данным).

Сера встречается как в самородном состоянии, так и в различных органических и неорганических соединениях. Основными природными соединениями являются сульфидные или сернистые руды (FeS<sub>2</sub> — пирит, HgS — киноварь, ZnS — цинковая обманка, Cu<sub>2</sub>S — халькозин, PbS — галенит или свинцовый блеск и др.) и сульфатные или сернокислые руды (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O — мирабилит или глауберова соль, CaSO<sub>4</sub> — ангидрит, CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O — гипс, BaSO<sub>4</sub> — тяжелый шпат и др.). Соединения серы входят в состав горючих ископаемых: углей, нефти, природного газа; содержатся в морской воде и минеральных источниках.

В растениях сера накапливается в листьях и стеблях. В живых организмах сера входит в состав белков, липидов, некоторых витаминов и биорегуляторов.

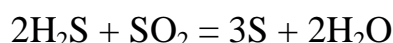
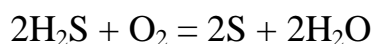
Главные месторождения самородной серы расположены в Мексике, США, Италии, Японии и России.

### **Получение серы**

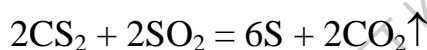
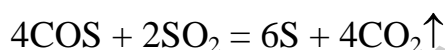
Самородную серу извлекают действием горячей воды и сжатого воздуха на содержащую ее породу непосредственно в недрах земли (метод Фраша). Свободную серу также получают выплавкой из раздробленной руды в печах

(термический метод). При помощи растворителя – сероуглерода серу извлекают из горной породы (экстракционный метод). Используя свойство гидрофобности (несмачиваемости) серы, ее отделяют от породы флотационным методом. Кроме того, серу и ее соединения получают как попутные продукты в цветной металлургии и при переработке природного газа. Широко используются химические методы получения свободной серы:

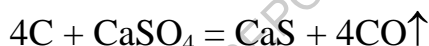
- окисление сероводорода



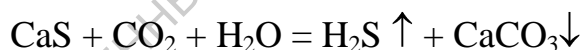
- восстановление сернистого газа в сочетании с выплавкой железа из сульфидных руд



- восстановление сульфатов



с последующим гидролизом полученного сульфида в присутствии углекислого газа



Выделяющийся сероводород окисляют кислородом воздуха.

В продажу сера поступает в виде нескольких сортов:

1. природная комовая – выплавленная непосредственно из серных руд;
2. газовая комовая – полученная из сероводорода и оксида серы (IV);
3. рафинированная – очищенная перегонкой комовая сера;
4. черенковая – расплавленная сера, сформованная в виде круглых палочек;
5. серный цвет – получается при конденсации паров серы ниже температуры плавления на стенках конденсационных камер;
6. коллоидная – особо высокодисперсная сера.

**Строение молекулы и аллотропные модификации серы**



Сера относительно устойчива в свободном состоянии, так как атомы серы образуют молекулу  $S_8$ , имеющую циклическое строение (рис. 1).



Рис. 1. Циклическое строение молекулы серы

Известны и другие модификации серы линейного строения с переменным числом атомов серы в цепи —  $S_2, S_6 \dots S_\infty$ . Способность связываться друг с другом в кольца или цепи называют *катенацией*. Образование гомоцепи можно объяснить тем, что две связи в цепи  $S-S-S$  оказываются прочнее (2·260 кДж/моль), чем связи в молекуле  $S_2$  (420 кДж/моль). Гомоцепи серы имеют зигзагообразную форму, поскольку в их образовании принимают участие электроны взаимно перпендикулярно расположенных  $p$ -орбиталей атомов:



В результате образуются большие молекулы или протяженные структуры, поэтому при комнатной температуре сера – твердое вещество. Аморфная (пластическая) сера малоустойчива в обычных условиях. Она состоит из нерегулярно расположенных зигзагообразных цепочек  $S_\infty$ .

В обычных условиях устойчивы  $\alpha$ - и  $\beta$ - модификации серы. При температуре 95,4 °С  $\alpha$ -форма переходит в  $\beta$ -форму. Энтальпия превращения одной формы в другую равна 2,93 кДж/моль.  $\alpha$ -модификация — это обычная желтая сера с плотностью 2,07 г/см<sup>3</sup>, кристаллизующаяся в ромбической форме,  $t_{пл} = 112,8$  °С.  $\beta$ -модификация — сера светло-желтого цвета с плотностью 1,96 г/см<sup>3</sup> и  $t_{пл} = 119,3$  °С, кристаллизующаяся в моноклинной системе. Форма кристаллов  $\alpha$ - и  $\beta$ - серы показана на рис. 2.

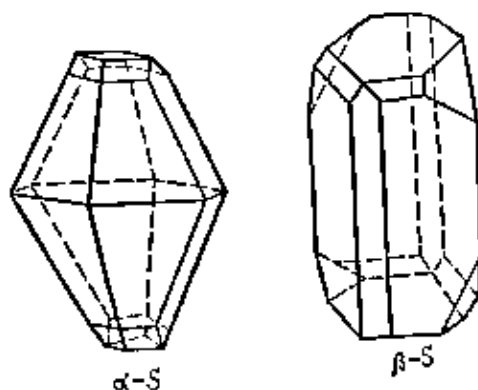


Рис. 2. Кристаллическая структура ромбической и моноклинной модификаций серы

Можно получить и другие малоустойчивые модификации серы. Например, при замораживании жидким азотом сильно нагретых паров серы получается пурпурная модификация ( $S_2$ ), устойчивая лишь при  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ . Из подкисленного раствора тиосульфата натрия извлекаются толуолом оранжево-желтые кристаллы, образованные кольцевыми молекулами  $S_6$ . Быстрым охлаждением насыщенного раствора серы в бензоле может быть получена перламутровая модификация, состоящая из молекул  $S_8$  ( $\gamma$ -серы). Известны также модификации серы, состоящие из молекул  $S_7$ ,  $S_{10}$  и  $S_{12}$ .

При температуре от комнатной вплоть до  $150\text{ }^\circ\text{C}$  молекулы серы состоят из 8 атомов. При температуре кипения ( $444,6\text{ }^\circ\text{C}$ ) пары серы содержат 3 об. % молекул  $S_2$ , 4 % –  $S_4$ , 34 % –  $S_6$ , 59 % –  $S_8$ , а при температуре выше  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  молекулы  $S_2$  диссоциируют на атомы. Изменение состава молекул вызывает изменение окраски паров серы от оранжево-желтого до соломенно-желтого цвета.



Если нагретую до температуры кипения серу вылить в холодную воду, то образуется пластическая сера ( $\mu$ -серы), которая обладает коричневой окраской и резиноподобной тягучестью. Пластическая сера нерастворима в сероуглероде. При комнатной температуре пластическая сера довольно быстро переходит в ромбическую.

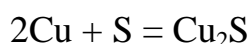
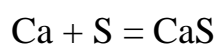
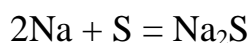
Таким образом, для серы характерно явление аллотропии (способность одного и того же элемента существовать в разных молекулярных формах –  $S_8$ ,  $S_6$ ,  $S_4$ ,  $S_2$ ) и полиморфизма (способность твердого вещества с одним и тем же составом иметь разное пространственное строение – сера моноклинная и ромбическая). Наиболее устойчивой формой является циклическая молекула  $S_8$ , а наиболее устойчивой полиморфной модификацией является сера ромбическая

### Физические свойства серы

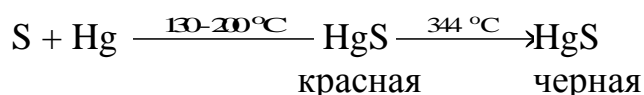
Сера – желтое хрупкое кристаллическое вещество,  $t_{\text{пл}} = 119^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = 445^\circ\text{C}$ ,  $\rho = 2,1 \text{ г/см}^3$ , очень плохо проводит тепло и электричество. В воде сера практически нерастворима, мало растворима в спирте, бензоле, эфире, анилине и феноле, хорошо растворима в сероуглероде. Чистая сера не ядовита. Сера способна долгое время сохранять электрические заряды любого знака. (является электретом – аналогом магнита). Сера имеет множество модификаций. Каждой модификации соответствуют различные температуры плавления и кипения, они отличаются друг от друга и другими физическими свойствами. Поэтому, приведенные выше данные относятся к наиболее устойчивой модификации серы – ромбической.

### Химические свойства серы

Сера относится к химически активным элементам. При обычных условиях сера взаимодействует со всеми щелочными и щелочноземельными металлами, медью, ртутью и серебром с образованием сульфидов:



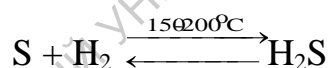
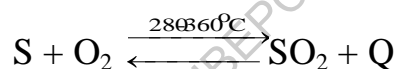
Если образование сульфидов ртути идет при нагревании, то образуются красная и черная модификации:



При нагревании сера взаимодействует с Fe, Pb, Al, Zn и другими металлами.

Сера – более слабый окислитель, чем кислород ( $S/S^{2-} E^0 = -0,48 \text{ В}$ ), об этом свидетельствует реакция окисления серы кислородом, а также то, что энергии Гиббса образования сульфида и оксида цинка соответственно равны  $-201 \text{ кДж/моль}$  и  $-321 \text{ кДж/моль}$ . Однако, скорость взаимодействия многих веществ с серой значительно выше, чем с кислородом. Так Fe, Cu, Zn и другие медленно окисляющиеся металлы реагируют с серой при нагревании почти мгновенно. Непосредственно с серой не взаимодействуют только два металла – золото и платина.

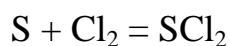
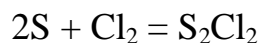
Из неметаллов непосредственно с серой не реагируют азот, иод и благородные газы. При комнатной температуре во влажном воздухе сера медленно окисляется кислородом воздуха до  $SO_2$  или  $H_2SO_4$ . Остальные неметаллы взаимодействуют с S при нагревании:



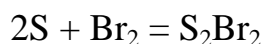
При взаимодействии серы со фтором получается химически инертное вещество – "химическая платина":



С хлором сера образует смесь хлоридов серы:

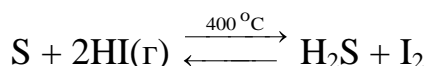


С бромом сера взаимодействует по следующей схеме:



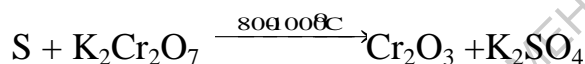
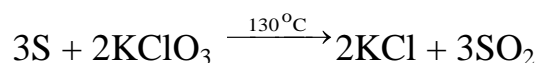
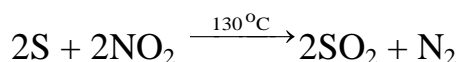
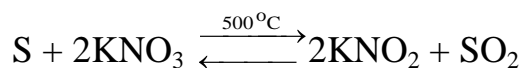
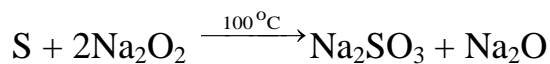
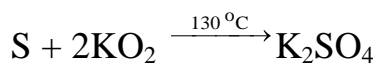
Взаимодействие серы с углеродом приводит к получению сероуглерода –  $CS_2$ , с фосфором – смеси сульфидов состава  $P_4S_x$ , где  $x = 3$  или  $7$ .

Как окислитель сера выступает в следующих реакциях:

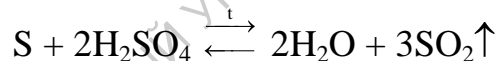




Восстановительные свойства серы проявляет при взаимодействии со следующими соединениями:



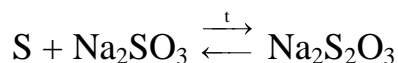
Перевести серу в растворимые соединения можно, используя взаимодействие серы с кислотами-окислителями:



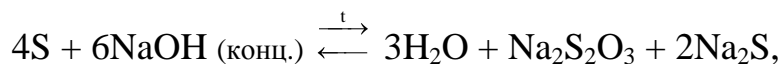
или кипячением серы с раствором щелочи:



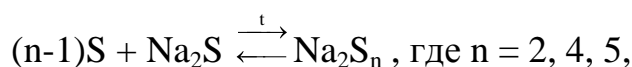
При этом возможно протекание дополнительного процесса:



Суммарное уравнение имеет вид:



Взаимодействие серы с сульфидом натрия также позволяет перейти сере в растворимые соединения:



или взаимодействие серы с пероксидом натрия (уравнение реакции приведено выше).

*Сера – химически активное вещество при повышенных температурах, облегчающих разрыв связей S – S.*

*Таким образом, сера в степени окисления «0» проявляет окислительно – восстановительную двойственность. Для определения возможности протекания окислительно-восстановительных процессов необходимо сравнить окислительно-восстановительные потенциалы окислителя и восстановителя. Если разность стандартных потенциалов окислителя и восстановителя величина положительная, то реакция осуществима в стандартных условиях.*

Ежегодное мировое потребление серы составляет около 20 млн. т. Почти половина добываемой серы идет на получение серной кислоты.

Большое количество серы идет на вулканизацию каучука. При этом каучук приобретает повышенную прочность и упругость, превращаясь в резину.

Серу используют для получения спичек, пороха, пиротехнических и светящихся составов.

Чистая сера неядовита. Прием внутрь небольших количеств регулирует обмен веществ, способствует заживлению нарывов. Мелкодисперсная (осажденная) сера входит в состав ряда лечебных мазей, которые используют для лечения кожных покровов и волос. «Сернистые бальзамы» - продукты взаимодействия серы с растительными маслами издавна использовались человеком для лечебных целей.

Серный цвет применяют для борьбы с болезнями и вредителями винограда и хлопчатника.

## **СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ, СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ -2**

### **Строение молекулы**

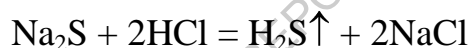
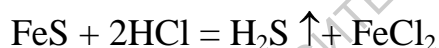
Молекула  $H_2S$  имеет угловое строение ( $\angle HSH = 92^\circ$ ,  $d_{SH} = 0,133$  нм), молекула полярна ( $\mu = 0,93$ Д).

### Физические свойства H<sub>2</sub>S

Благодаря своему строению молекулы сероводорода могут образовывать водородные связи, но эта способность у сероводорода выражена слабее, чем у воды, поэтому при нормальных условиях сероводород – газ с  $t_{пл.} = -85,6$  °С и  $t_{кип.} = -60,75$  °С. H<sub>2</sub>S бесцветен, обладает неприятным резким запахом (запах гниющего белка), тяжелее воздуха, очень ядовит (ПДК = 0,0008 мг/м<sup>3</sup>),  $\rho = 1,538$  кг/м<sup>3</sup> (25 °С), растворимость в воде невелика – 0,694 (0 °С) и 0,378 (20 °С) объемов на 1 объем воды. Растворимость в органических растворителях значительно выше, чем в воде. Сероводород легко переходит в бесцветную жидкость при 0 °С и P = 10,2 атм.

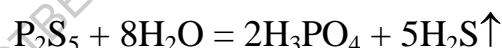
### Получение H<sub>2</sub>S

В лаборатории сероводород получают действием разбавленной соляной кислоты на сульфиды металлов (в твердом состоянии):

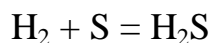


или при нагревании серы с парафином.

Или полным гидролизом бинарных соединений:



В промышленности сероводород получают как побочный продукт очистки нефти, природного и коксового газа. Также сероводород получают прямым синтезом из элементов при 150 -200°С.

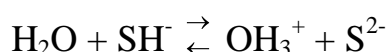
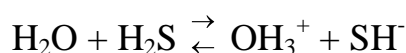


### Химические свойства H<sub>2</sub>S и его соединений

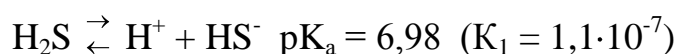
Собственная ионизация сжиженного сероводорода мала:



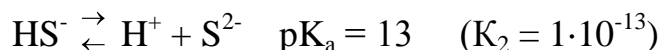
Значительно лучше сероводород ионизируется в воде:



Водный раствор  $\text{H}_2\text{S}$  представляет собой слабую кислоту, называемую сероводородной. Сероводородная кислота двухосновна и подвергается диссоциации по двум ступеням:



Практически не диссоциирует по второй ступени:



Кислотные свойства сероводородной кислоты выражены в слабой степени (за счет малой концентрации  $\text{H}^+$  в растворе) и проявляются в основном в реакциях нейтрализации со щелочами.

$\text{H}_2\text{S}$  образует два ряда солей – *сульфиды и гидросульфиды*. Большинство сульфидов имеют характерную окраску.

Сульфиды металлов можно условно разделить на четыре группы:

1. Растворимые в воде (сульфиды щелочных металлов, аммония и некоторых щелочноземельных металлов). Растворимые в воде сульфиды диссоциируют с образованием сульфид-ионов. Подвергаются обратимому гидролизу по аниону (процесс гидролиза протекает в 2 стадии):



Средняя соль  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  не существует в растворе, т.к. полностью гидролизуется до  $\text{NH}_4\text{HS}$  и  $(\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O})$ .

Гидросульфид аммония  $\text{NH}_4\text{HS}$  подвергается одновременно обратимому гидролизу по катиону и аниону (преобладает), среда раствора этой соли щелочная.

Сульфиды этой группы можно получить прямым синтезом (взаимодействием простых веществ) и по реакции обмена между раствором щелочи и сероводородной кислотой.

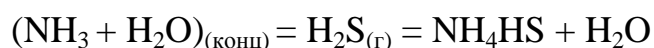
Наибольшее применение находит сульфид натрия ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), который в промышленности получают прокаливанием минерала мирабилит  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  в присутствии восстановителей:



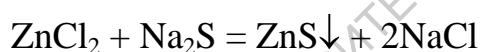


Применяется в производстве сернистых красителей и целлюлозы, для удаления волосяного покрова шкур при дублении кож, как реагент в аналитической химии.

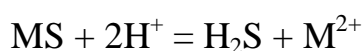
Гидросульфид аммония  $\text{NH}_4\text{HS}$  получают насыщением концентрированного раствора аммиака сероводородом:



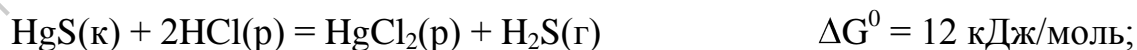
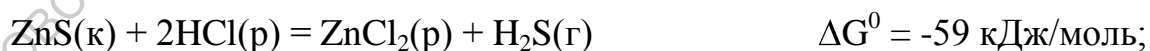
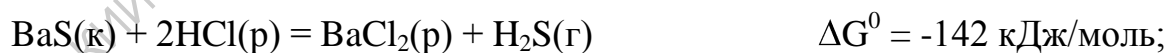
2. Нерастворимые в воде, но растворимые в разбавленных кислотах (сульфиды цинка, кадмия и др.). Такие сульфиды получают при взаимодействии растворимых в воде сульфидов с растворами солей соответствующих металлов:



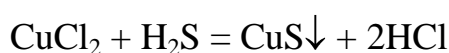
Произведение растворимости (ПР) таких сульфидов больше или сопоставимо с величиной константы диссоциации сероводородной кислоты (см. тему «Растворы»). При взаимодействии с кислотами-неокислителями происходит выделение сероводорода, что и используется как лабораторный способ получения газообразного  $\text{H}_2\text{S}$ :



Определить направление реакции обмена можно рассчитав  $\Delta G^0$  химической реакции:



3. Нерастворимые в воде и в кислотах-неокислителях (сульфиды свинца, серебра и др.). Сульфиды этой группы получают по реакции обмена растворимой соли металла с растворимым сульфидом или сероводородной кислотой:



Пр таких сульфидов значительно меньше константы диссоциации сероводородной кислоты. Данные сульфиды можно перевести в растворимое состояние, действуя на них кислотами – окислителями.

4. Сульфиды, не существующие в водных растворах (сульфиды алюминия, хрома и др.). В таблице растворимости для таких солей указывается прочерк и фраза: «разлагаются водой», происходит необратимый гидролиз:



Щелочные и щелочноземельные металлы образуют ионные сульфиды стехиометрического состава. Сульфиды остальных металлов – ковалентные соединения, как правило, нестехиометрического состава.

Сульфиды (как и оксиды) бывают основными, амфотерными и кислотными. Различие химической природы сульфидов проявляется в реакциях гидролиза и при взаимодействии сульфидов разной кислотной природы между собой:

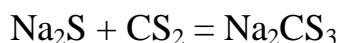
Сульфиды неметаллов обычно гидролизуются необратимо с образованием соответствующих кислот:



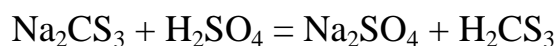
Амфотерные сульфиды в воде нерастворимы, но некоторые из них полностью гидролизуются (сульфиды алюминия, хрома и др.).



При взаимодействии основных и кислотных сульфидов образуются тиосоли, например, тиокарбонат натрия:



Кислоты, отвечающие тиосолям, обычно неустойчивы и необратимо разлагаются на сероводород и соответствующий сульфид:



В подгруппах периодической системы окраска сульфидов элементов становится интенсивнее с увеличением их порядкового номера:

As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> желтый	ZnS белый	Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> желтый	GeS <sub>2</sub> белый
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> оранжевый	CdS желтый	In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> желтый	SnS <sub>2</sub> желтый
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> темно-корич.	HgS черный	Tl <sub>2</sub> S <sub>3</sub> черный	PbS черный

Различная растворимость и окраска сульфидов используется в качественном анализе для обнаружения и разделения катионов.

Величину ПР сульфидов и других малорастворимых соединений можно рассчитать, если экспериментально определить растворимость вещества в воде, и наоборот, исходя из величины произведения растворимости – рассчитать растворимость вещества. При этом не учитываются гидролиз и комплексообразование, в результате которых растворимость вещества может возрастать. Поэтому рассчитанная величина растворимости может отличаться от растворимости, определенной экспериментально.

Перерасчет ПР на растворимость S (моль/л) вещества A<sub>x</sub>B<sub>y</sub> определяется типом электролита :

x:y = 1:1	$S = \sqrt{ПР}$
x:y = 2:1(1:2)	$S = \sqrt[3]{ПР^4}$
x:y = 3:1 (1:3)	$S = \sqrt[4]{ПР^27}$
x:y = 3:2 (2:3)	$S = \sqrt[5]{ПР^40}$

В качестве примера рассмотрим алгоритм расчета растворимости сульфида свинца (моль/л, г/л), исходя из значения ПР данной соли.

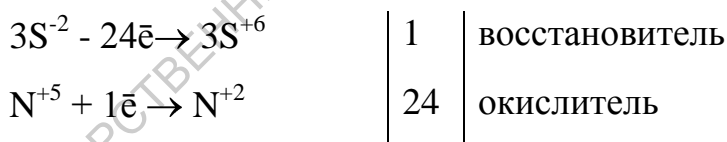
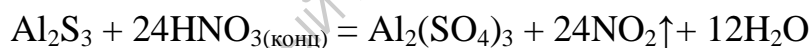
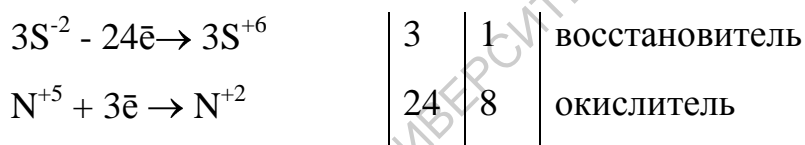
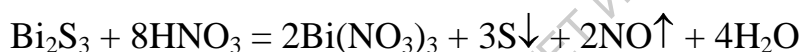
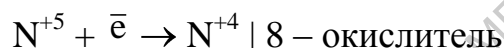
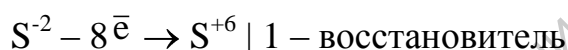
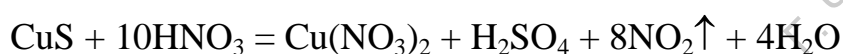
PbS – тип электролита x : y = 1 : 1; ПР = 2,5·10<sup>-27</sup>. Растворимость сульфида свинца, с использованием выше указанной формулы, составляет 5,0·10<sup>-14</sup> моль/л. Чтобы перейти к растворимости, выраженной в г/л, полученную величину растворимости необходимо умножить на молярную массу PbS:

$$5,0 \cdot 10^{-14} \text{ моль/л} \cdot 239 \text{ г/моль} = 1,2 \cdot 10^{-11} \text{ г/л.}$$

Вещества, относящиеся к электролитам одного типа и имеющие приблизительно одинаковую величину ПР, характеризуются одинаковой величиной растворимости.

Последовательность выпадения осадков из раствора, содержащего несколько ионов, способных к образованию малорастворимых соединений с одним ионом-осадителем, связана с величиной ПР. Осаждение происходит в той последовательности, в которой достигается величина ПР, т.е. первым в осадок выпадает вещество, ПР которого достигается раньше (вещество с наименьшим значением ПР).

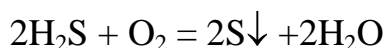
Соединения серы в степени окисления -2 (сероводородная кислота и ее соли) проявляют *восстановительные* свойства при взаимодействии с различными окислителями:



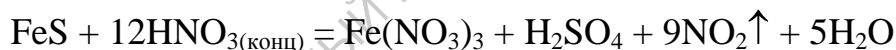
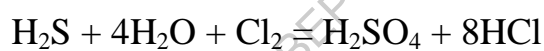
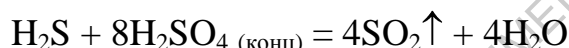
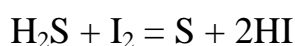
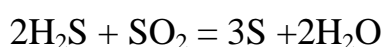
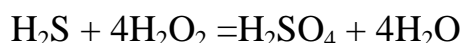
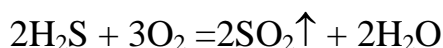
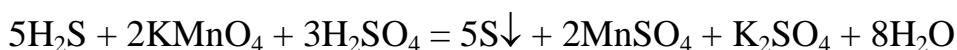
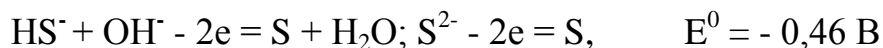
Переходы  $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}^0$  и  $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$  характеризуются следующими значениями  $E_{298}^0$ :



В смеси с воздухом  $\text{H}_2\text{S}$  постепенно окисляется, водные растворы при стоянии мутнеют за счет образования коллоидной серы:



В зависимости от условий окисления и силы окислителя сероводород и сульфиды переходят в соединения, в которых сера проявляет степени окисления 0, +4, +6:



Таким образом, сульфиды проявляют только восстановительные свойства, так как сера в них находится в низшей степени окисления. В качестве окислителей можно использовать вещества, значения стандартных потенциалов которых больше величины  $E^0$  восстановителя. Наилучшим окислителем является вещество, имеющее большее значение стандартного потенциала.

### Полисульфиды (персульфиды)

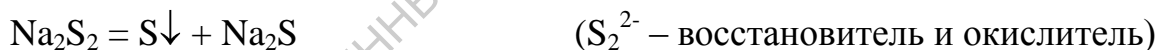
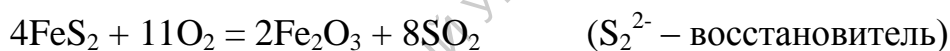
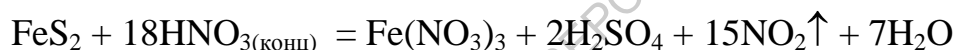
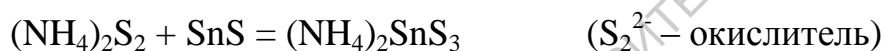
Способность серы к образованию гомоцепей проявляется в существовании полисульфидов типа  $\text{M}_2^{+1}\text{S}_n$ , полисульфидов водорода (полисульфанов)  $\text{H}_2\text{S}_n$ . Полисульфидные ионы имеют цепочечное строение:  $\text{S}_3^{2-} [\text{S}-\text{S}-\text{S}]^{2-}$  или  $\text{S}_4^{2-} [\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}]^{2-}$ .

Полисульфиды щелочных металлов образуются при взаимодействии серы с соответствующим сульфидом (при сплавлении или в концентрированном растворе):

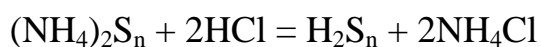


Известно лишь одно соединение с  $n = 9$ , это  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_9$ . Наиболее распространены полисульфиды, у которых  $n = 2$ . Эти полисульфиды можно рассматривать как аналоги пероксида водорода. Наиболее известным является дисульфид железа  $\text{FeS}_2$ . Имеет ионное строение  $\text{Fe}^{2+} (\text{S} - \text{S})^{2-}$ . Нерастворим в воде, не реагирует с разбавленными кислотами и щелочами. Разлагается кислотами окислителями.

Для полисульфидов характерны окислительные и восстановительные свойства:



При вливании раствора полисульфида в избыток раствора соляной кислоты образуется смесь персульфидов водорода  $\text{H}_2\text{S}_n$  ( $n = 2 \dots 23$ )



Это желтые маслянистые жидкости. По мере увеличения содержания серы окраска персульфидов (сульфанов) меняется от желтой ( $\text{S}_2^{2-}$ ) до красной ( $\text{S}_9^{2-}$ ). Сульфаны устойчивы только в кислой среде, они легко разлагаются на  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{S}$ . Сульфаны являются кислотами и тем более сильными, чем больше в них атомов серы. Об этом свидетельствует уменьшение степени гидролиза их солей с увеличением количества серы в кислотных остатках.

Соединения серы с  $n = 2 - 8$  выделены в индивидуальном состоянии, более высокие гомологи – только в виде смесей. Молекулы полисульфанов образованы неразветвленными цепочками из атомов серы.

Дисульфиды *d*-металлов подразделяют на 2 класса: 1 - соединения со слоистой структурой, а 2 - соединения с дискретными группами  $S_2^{2-}$ . В структуре слоистых дисульфидов последовательно располагаются слой серы, слой металла и другой слой серы. Такие сэндвичи соединены в кристалле через слои серы, так что один слой накладывается на другой. Такая кристаллическая структура не согласуется с обычной ионной моделью, и ее образование является признаком ковалентности связи между сульфид-ионом и катионом *d*-металла. Соединения, содержащие дискретные ионы  $S_2^{2-}$  имеют структуру пирита. Устойчивость формального иона  $S_2^{2-}$  в сульфидах металлов значительно выше, чем иона  $O_2^{2-}$  в пероксидах, и соответственно существует намного больше сульфидов, содержащих дисульфид-ион, чем пероксидов.

Общая закономерность: *4d*- и *5d*-металлы образуют дисульфиды со слоистой структурой; *3d*-металлы в степени окисления +2 обычно образуют сульфиды, содержащие дискретные ионы  $S_2^{2-}$ . Сера преимущественно образует соединения с металлами, находящимися в невысоких степенях окисления.

### **СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ, СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ +4**

$SO_2$  имеет названия: оксид серы (IV), сернистый газ или сернистый ангидрид. В старину им окуривали помещения для обеззараживания, так как сернистый газ обладает бактерицидным действием.

#### **Строение $SO_2$**

Молекула оксида серы (IV) имеет строение незавершенного треугольника [ $(SO)_2$ ],  $sp^2$ -гибридизация, содержит две  $\sigma$ - и две  $\pi$ -связи (рис. 3.),  $\angle OSO = 119,5^\circ$ ,  $d_{SO} = 0,143$  нм, кратность связи составляет 1,5;  $E_{св} = 537$  кДж/моль. Молекула оксида серы (IV) сильно полярна ( $\mu = 1,9$  D). Молекула  $SO_2$  изоэлектронна молекуле озона. Большая устойчивость молекулы указывает на возможность присутствия  $d_{\pi}-p_{\pi}$ -связывания.

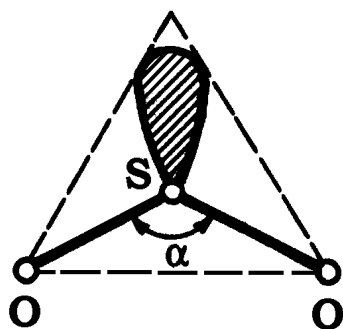


Рис. 3. Строение молекулы оксида серы (IV)

При обсуждении пространственного строения молекул в газовой фазе используют модель отталкивания валентных электронных пар (модель Гиллеспи), в соответствии с которой наиболее вероятная конфигурация соответствует наименьшему отталкиванию электронных пар или их максимальному удалению друг от друга. Алгоритм определения пространственного строения подробно рассматривался в теме «Химическая связь»

Соединение	SO <sub>2</sub>
Общее число электронов	6 + 4 = 10 10 - 4 = 6
Число электронных пар: связывающих	2
несвязывающих	1
Тип молекулы	AB <sub>2</sub> E
Пространственное расположение электронных пар	треугольник
Пространственное строение молекулы	Угловое строение
Тип гибридизации	sp <sup>2</sup> – гибридизация

### Физические свойства SO<sub>2</sub>

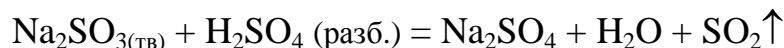
Оксид серы (IV) – бесцветный газ с характерным резким запахом, ядовит, растворим в воде (около 40 объемов в 1 объеме воды),  $t_{пл.} = -75,5 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,  $t_{кип.} = -10,1 \text{ } ^\circ\text{C}$ . SO<sub>2</sub> – соединение экзотермическое ( $\Delta G_{298}^0 = -300,4 \text{ кДж/моль}$ ). Отличается высокой термической устойчивостью. Легко сжижается. Диссоциация сернистого газа на кислород и серу наблюдается при нагревании выше



2800 °С.

### Получение SO<sub>2</sub>

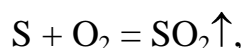
В лаборатории оксид серы (IV) получают из сульфитов щелочных металлов, обрабатывая их сильными кислотами-неокислителями:



или при взаимодействии меди с концентрированной серной кислотой:



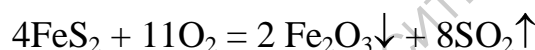
В промышленности оксид серы (IV) получают при сжигании серы:



при восстановлении раскаленным коксом сульфатных минералов:



но главный источник получения SO<sub>2</sub> в промышленности – это обжиг сульфидных минералов:

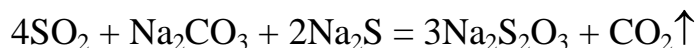
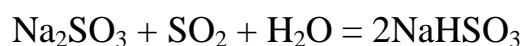
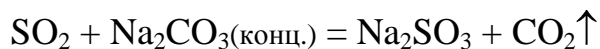
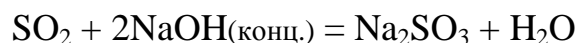
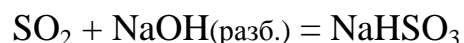
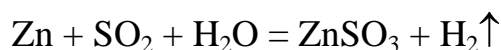


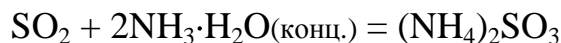
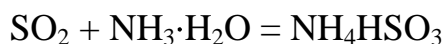
### Химические свойства SO<sub>2</sub>

Наличие неподеленной электронной пары вблизи атома серы обуславливает полярность и высокую реакционную способность молекулы SO<sub>2</sub>.

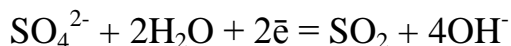
Абсолютно сухой SO<sub>2</sub> в обычных условиях не взаимодействует с галогенами, H<sub>2</sub>S, CO, H<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>.

В присутствии воды оксид серы (IV) взаимодействует с активными металлами, оксидами, гидроксидами, карбонатами и гидрокарбонатами металлов с образованием сульфитов и гидросульфитов.

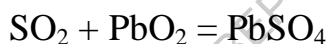
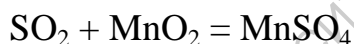
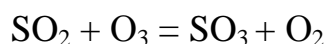
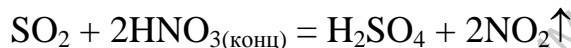
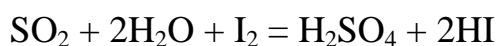
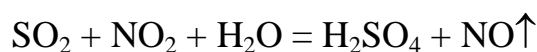
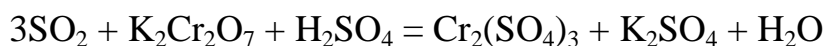
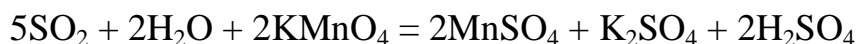




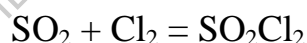
Оксид серы (IV) проявляет свойства типичного *восстановителя*, что обусловлено присутствием в молекуле неподеленной электронной пары, на это указывает следующая полуреакция:



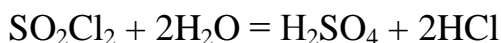
Сильные окислители окисляют  $\text{SO}_2$  до сульфат-иона:



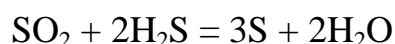
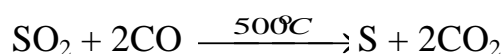
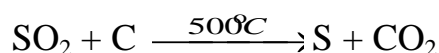
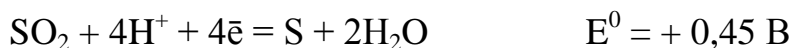
Оксид серы (IV) окисляется хлором на солнечном свете до оксохлорида серы (VI) (тионилхлорида):



тионилхлорид легко гидролизуется:



*Окислительные* свойства оксида серы (IV) выражены слабо. Известно небольшое число реакций, в которых  $\text{SO}_2$  проявляет функцию окислителя:

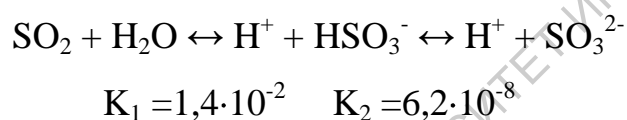


Именно последним процессом обусловлено образование свободной серы при вулканических процессах.

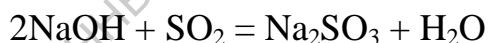
Наличие неподеленной электронной пары в молекуле  $\text{SO}_2$  обуславливает комплексообразующие свойства, за счет наличия неподеленной электронной пары как у атома серы, так и у атома кислорода, является донором электронов и принимает участие в образовании связи по донорно-акцепторному механизму. Может координироваться с атомом металла, как через атом серы, так и через атом кислорода.

### Сернистая кислота и ее соли

Водный раствор  $\text{SO}_2$  называется сернистой кислотой условно. Основная масса растворенного оксида серы (IV) находится в растворе в гидратированной форме  $\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Раствор имеет кислую реакцию среды, но в индивидуальном виде  $\text{H}_2\text{SO}_3$  не выделена из-за ее термодинамической неустойчивости. Лишь незначительная часть молекул  $\text{SO}_2$  взаимодействует с водой:



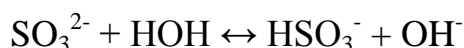
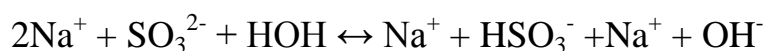
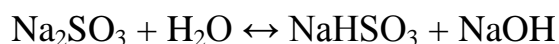
Указанное равновесие в присутствии щелочи легко смещается в сторону образования анионов  $\text{HSO}_3^-$  и  $\text{SO}_3^{2-}$ , при этом образуются соли  $\text{M}_2^+\text{SO}_3$  – сульфиты и  $\text{M}^+\text{HSO}_3$  – гидросульфиты.



Большинство гидросульфитов не существует в водных растворах.

В воде растворимы лишь соли щелочных металлов и гидросульфиты.

Растворимые сульфиты слабо гидролизуются в водных растворах:

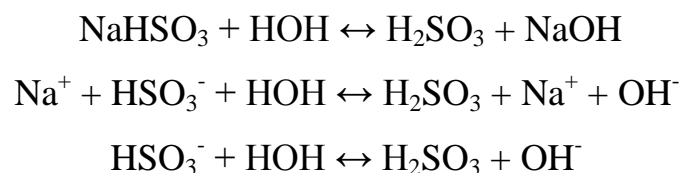


$$K_{r1} = K(\text{H}_2\text{O}) / K_2(\text{H}_2\text{SO}_3)$$

$$K_{r1} = 10^{-14} / 6,2 \cdot 10^{-8}$$

$$K_{r1} = 1,6 \cdot 10^{-7}$$

Для гидросульфитов в растворах идут одновременно два конкурирующих процесса – гидролиз и диссоциация:



$$K_{r1} = K(\text{H}_2\text{O}) / K_1(\text{H}_2\text{SO}_3)$$

$$K_{r1} = 10^{-14} / 1,4 \cdot 10^{-2}$$

$$K_{r2} = 7,1 \cdot 10^{-13}$$



Поскольку константа ионизации ( $\text{HSO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$   $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ ) намного больше константы гидролиза ( $K_{r2} = 7,1 \cdot 10^{-13}$ ), процесс диссоциации преобладает над процессом гидролиза, и реакция среды в растворе будет кислая.

Ион  $\text{HSO}_3^-$  имеет две таутомерные формы – симметричную, преобладающую в смеси, (некислотную) со строением тетраэдра  $[\text{S}(\text{H})(\text{O})_3]$  и несимметричную (кислотную) со строением незавершенного тетраэдра  $[:\text{S}(\text{O}_2)(\text{OH})]$ , в которых осуществляется  $sp^3$ -гибридизация атомных орбиталей серы.

Ион  $\text{SO}_3^{2-}$  имеет тетраэдрическое строение  $[:\text{S}(\text{O})_3]$  (рис. 4).

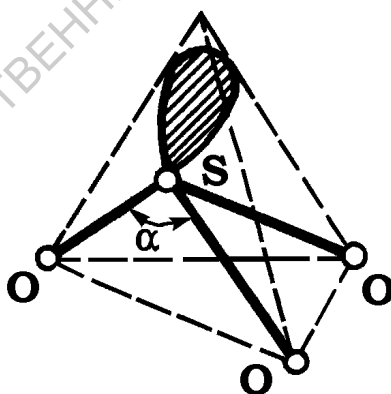
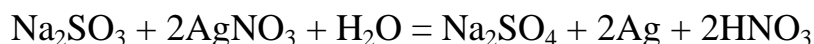
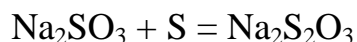
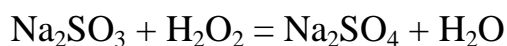
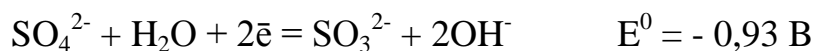


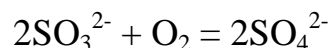
Рис. 4. Строение иона  $\text{SO}_3^{2-}$

Неподеленная электронная пара атома серы пространственно направлена, ион  $\text{SO}_3^{2-}$  – активный донор электронной пары и легко переходит в тетраэдрические ионы  $\text{HSO}_3^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ . Делокализация  $\pi$ -связи в сульфит-ионе, при-

водит к увеличению кратности связи и увеличению устойчивости иона. Легкость перехода иона  $\text{SO}_3^{2-}$  в ион  $\text{SO}_4^{2-}$  обуславливает его довольно сильные восстановительные свойства:

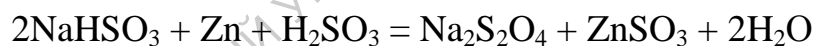
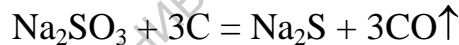


Растворы сульфитов постепенно окисляются даже кислородом воздуха:

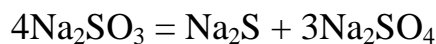


Именно этим обусловлено, что твердые сульфиты и их растворы всегда содержат примесь сульфатов.

При взаимодействии с более сильными восстановителями ион  $\text{SO}_3^{2-}$  проявляет окислительные свойства:

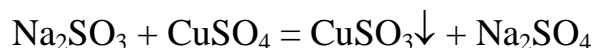


Нагревание твердых, кристаллических сульфитов и гидросульфитов щелочных металлов приводит к реакциям диспропорционирования и конденсации:

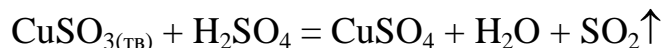


$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$  – соль дисернистой кислоты, дисульфит калия.

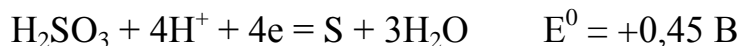
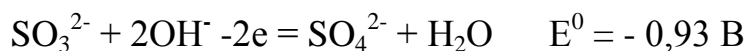
Нерастворимые в воде сульфиты получают по обменным реакциям в растворе:



Действие более сильных кислот на сульфиты сопровождается выделением сернистого газа.



Таким образом, для соединений серы (+4) характерно проявление окислительно-восстановительной двойственности, восстановительные свойства более характерны, чем окислительные:



Сернистый газ используют в качестве отбеливателя в бумажной и текстильной промышленности, им также отбеливают различные натуральные материалы (меха, шерсть, шелк, солому), так как  $\text{SO}_2$  не разрушает их структуры в отличие от хлора и хлорной извести. Оксид серы (IV) применяют в качестве консерванта для хранения фруктов, им производят дезинфекцию помещений от грибков, плесени и насекомых. "Сульфитный щелок" ( $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ ) применяют в целлюлозной промышленности для извлечения из древесины лигнина.

## СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ, СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ +6

### Строение молекулы $\text{SO}_3$

В газовой фазе молекулы  $\text{SO}_3$  имеют треугольное строение ( $sp^2$ -гибридизация), содержат 3 $\sigma$ - и 3 $\pi$ -связи,  $d_{\text{S-O}} = 0,143 \text{ нм}$ ,  $\angle\text{OSO} = 120^\circ$ , молекула неполярна.

При обсуждении пространственного строения молекул в газовой фазе используют модель отталкивания валентных электронных пар (модель Гиллеспи), в соответствии с которой наиболее вероятная конфигурация соответствует наименьшему отталкиванию электронных пар или их максимальному удалению друг от друга.

Соединение	$\text{SO}_3$
Общее число электронов	$6 + 6 = 12$ $12 - 6 = 6$
Число электронных пар: связывающих	3
несвязывающих	0
Тип молекулы	$\text{AB}_3$

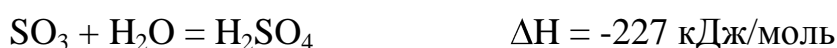
Пространственное расположение электронных пар	треугольник
Пространственное строение молекулы	треугольник
Тип гибридизации	$sp^2$ – гибридизация

### Физические свойства $SO_3$

Белое гигроскопичное вещество, при плавлении образует бесцветную легкоподвижную жидкость. Кристаллический триоксид серы плавится при  $16^\circ C$ . Молекулы  $SO_3$  существуют лишь в газовой фазе (при  $t$  выше  $44,7^\circ C$ ). В твердом состоянии существует в виде аморфного летучего тримера  $(SO_3)_3$ , ниже  $25^\circ C$  тример переходит в полимер. Кристаллический оксид серы (VI) существует в нескольких аллотропных модификациях.  $\gamma-SO_3$  – льдовидная модификация, представляет собой прозрачную массу, напоминающую лед, при длительном хранении постепенно переходит в модификацию, внешне напоминающую асбест.  $\alpha-SO_3$  – асбестовидная модификация, состоит из зигзагообразных цепей  $(SO_3)_\infty$ . Полимерные структуры легко переходят друг в друга и твердый оксид серы (VI) обычно состоит из смеси различных модификаций, относительное содержание которых зависит от условий получения образца. Разнообразие форм оксида серы (VI) обусловлено способностью молекул  $SO_3$  полимеризоваться благодаря образованию донорно-акцепторных связей.

### Химические свойства $SO_3$

$SO_3$  термически неустойчив, полностью разлагается при  $700^\circ C$ . Одно из самых реакционноспособных соединений.  $SO_3$  бурно взаимодействует с водой с выделением большого количества теплоты, образуя серную кислоту:



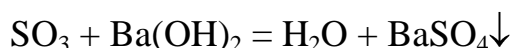
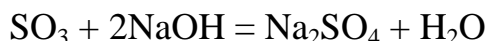
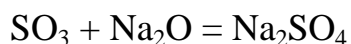
Оксид серы (VI) хорошо растворяется в концентрированной серной кислоте, этот раствор носит техническое название "олеум" (в переводе с латинского – "масло").



при этом происходит образование примеси  $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$  и  $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_{13}$

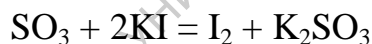
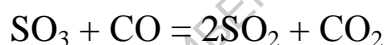
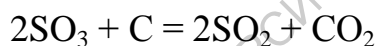
В промышленности производят олеум, содержащий 20 – 65 %  $\text{SO}_3$ .

$\text{SO}_3$  – кислотный оксид, ему свойственны все реакции, характерные для кислотных оксидов:

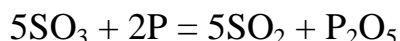
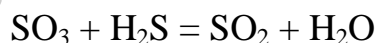


Последняя реакция является качественной реакцией на  $\text{SO}_3$ , сульфат бария выпадает в виде белого кристаллического осадка, нерастворимого в сильных кислотах ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ).

Проявляет сильные *окислительные* свойства:



Окислительные свойства усиливаются при повышении температуры.



### Получение $\text{SO}_3$

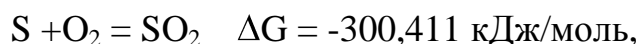
$\text{SO}_3$ , серный ангидрид, получают каталитическим окислением  $\text{SO}_2$  кислородом воздуха при  $t = 450^\circ\text{C}$ :



В качестве катализатора применяют оксид ванадия  $\text{V}_2\text{O}_5$  с добавками  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{SiO}_2$  (активаторы). Без катализатора реакция протекает очень медленно, так как для ее осуществления требуются тройные столкновения молекул (2 молекулы  $\text{SO}_2$  и 1 молекула  $\text{O}_2$ ), вероятность такого столкновения без катализатора чрезвычайно мала.



При сгорании серы на воздухе образуется  $\text{SO}_2$ , хотя термодинамически более выгодно образование  $\text{SO}_3$  :



$$\Delta H = -297,10 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta H = -396,11 \text{ кДж/моль}$$

В результате сгорания серы образуется  $\text{SO}_2$ , так как при нагревании выше  $600^\circ\text{C}$   $\text{SO}_3$  разлагается:



### Серная кислота ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и ее соли

Молекула серной кислоты имеет искаженно-тетраэдрическое строение  $[\text{S}(\text{O})_2(\text{OH})_2]$  ( $sp^3$  – гибридизация), содержит ковалентные  $\sigma$ -связи S–OH ( $d = 0,154 \text{ нм}$ ) и  $\sigma$ - $\pi$  связи S–O ( $d = 0,143 \text{ нм}$ ) (рис. 5). Ион  $\text{SO}_4^{2-}$  имеет правильное тетраэдрическое строение, происходит делокализация  $\pi$ -связей, что приводит к увеличению кратности связи S–O до 1,5 и обеспечивает значительную устойчивость сульфат-ионов в растворе.

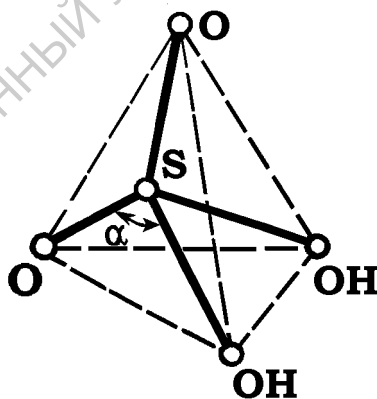


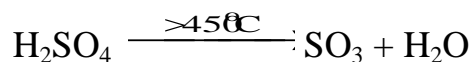
Рис. 5. Строение молекулы серной кислоты

#### Физические свойства $\text{H}_2\text{SO}_4$

$\text{H}_2\text{SO}_4$  – бесцветная жидкость, очень вязкая,  $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ , гигроскопична,  $t_{\text{пл}} = 10,4^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = 296^\circ\text{C}$ . В твердом состоянии молекулы  $\text{H}_2\text{SO}_4$  связаны водородными связями.

#### Химические свойства $\text{H}_2\text{SO}_4$

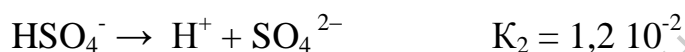
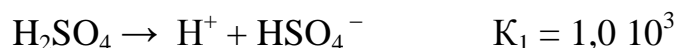
При нагревании выше 450°C безводная H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> полностью разлагается:



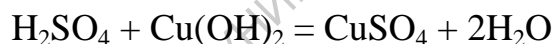
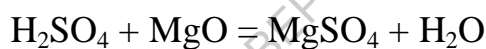
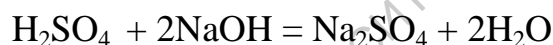
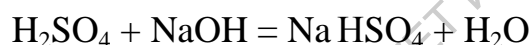
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – ионизирующий растворитель. Собственная ионизация незначительна:



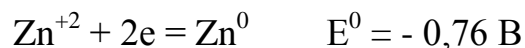
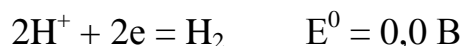
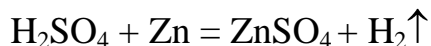
Безводная серная кислота слабый электролит. По мере разбавления серной кислоты водой ее свойства изменяются и из слабого электролита в концентрированных растворах она превращается в сильный электролит:



Общие кислотные свойства серной кислоты, обусловленные наличием в растворе H<sup>+</sup> проявляются при взаимодействии со следующими веществами:

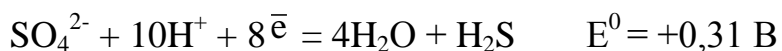
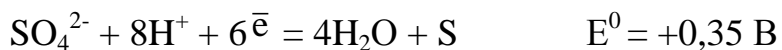
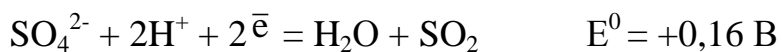


Разбавленная серная кислота взаимодействует с металлами, находящимися в электрохимическом ряду напряжений металлов до водорода и имеющими значение стандартного электродного потенциала  $E^0 < 0,0 \text{ В}$  с выделением водорода:

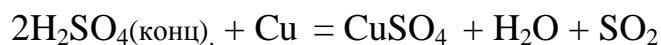


Окислителем в разбавленных растворах серной кислоты являются ионы H<sup>+</sup>.

В концентрированной серной кислоте симметрия молекул заметно искажена, поэтому серная кислота проявляет окислительные свойства, продуктами восстановления являются SO<sub>2</sub>, S, H<sub>2</sub>S.



На характер продуктов реакции влияет активность металла:



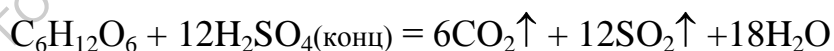
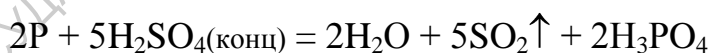
*Общая закономерность: чем выше температура, при которой протекает реакция и сильнее восстановитель, с которым взаимодействует концентрированная серная кислота, тем глубже происходит восстановление серной кислоты, и тем ниже степень окисления атома серы в продуктах восстановления серной кислоты.*

Поверхность металлов Fe, Be, Bi, Co, Mg, Nd, Cr, Al пассивируется концентрированной серной кислотой на холоду. При нагревании с концентрированной серной кислотой эти металлы будут взаимодействовать с ней, например:



Золото и металлы платиновой группы не взаимодействуют с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Неметаллы и органические вещества окисляются до соответствующих оксидов и кислот:

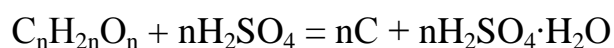


Серная кислота широко используется для окисления органических веществ.

*Необходимо отметить, что в рассмотренных примерах используется концентрированная серная кислота. Реакция протекает в нестандартных условиях. Отход от стандартных условий увеличивает окислительные свойства серной кислоты и окислителем является сульфат-ион.*

Водоотнимающая способность  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (гигроскопичность) обусловлена образованием ряда простых гидратов серной кислоты:  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,

$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Гидраты серной кислоты отдают воду с большим трудом. Из них особенно прочным является  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Способность серной кислоты отнимать воду настолько сильна, что ею вода извлекается из аквакомплексов многих катионов, а также из кислот, спиртов, углеводов и др. соединений, не содержащих воду, но способных превращаться с выделением воды.

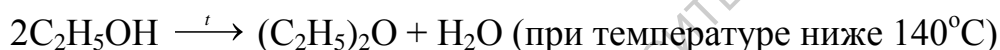


Водоотнимающие свойства серной кислоты широко используются в органическом синтезе:

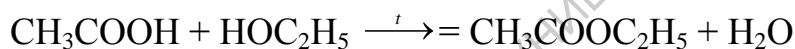
- при получении алкенов из спиртов:

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow{t} \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (в присутствии серной кислоты, при температуре выше  $140^\circ\text{C}$ )

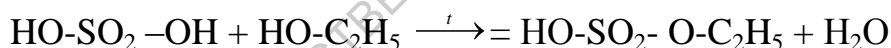
- при получении простых эфиров (межмолекулярная дегидратация):



- реакция этерификации: (получение этилового эфира уксусной кислоты)

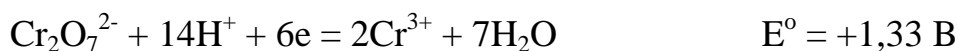
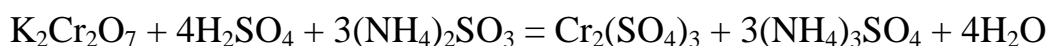


Промежуточной стадией является образование этилсерной кислоты (сложного эфира)

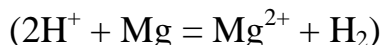


Ожоги, причиненные серной кислотой, вызываются, прежде всего, ее дегидратирующим действием.

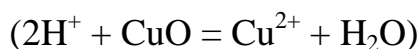
Очень часто разбавленная серная кислота используется для создания среды протекания реакции, т.к. многие окислители проявляют более сильные окислительные свойства в кислой среде, например, перманганат и дихромат калия:



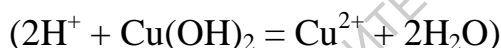
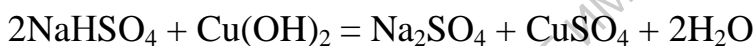
Соли серной кислоты – средние и кислые сульфаты. Из гидросульфатов в твердом виде получены только соединения щелочных металлов –  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{NaHSO}_4$ , которые проявляют сильные кислотные свойства, т.к. образованы сильной двухосновной кислотой:



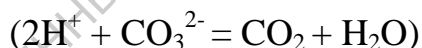
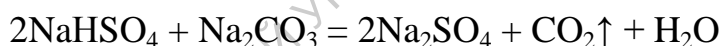
Признак реакции – выделение бесцветного газа.



Признак реакции – растворение черного порошка оксида меди  $\text{CuO}$  и образование раствора голубого цвета.



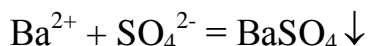
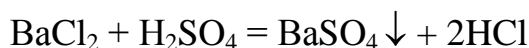
Признак реакции – растворение студенистого осадка гидроксида меди  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  и образование раствора голубого цвета.



Признак реакции – выделение углекислого газа.

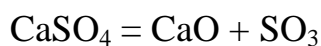
Гидросульфаты других металлов известны только в растворах.

Из средних сульфатов мало растворимы в воде  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{RaSO}_4$ ,  $\text{PbSO}_4$ . Для обнаружения сульфат-ионов в растворе используют растворимые соли бария:



$\text{BaSO}_4$  – белый кристаллический осадок, нерастворимый в воде и кислотах.

Сульфаты щелочных металлов при нагревании до  $1000 - 1200^\circ\text{C}$  не разлагаются, а сульфаты щелочноземельных металлов разлагаются при температуре выше  $1000^\circ\text{C}$ :



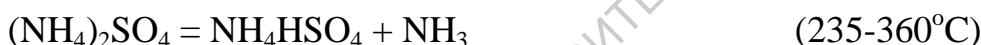
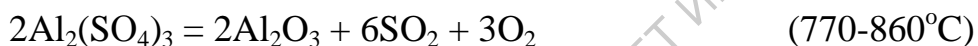
Суммарное уравнение:



Сульфаты других металлов разлагаются при более низких температурах на оксид металла и оксид серы (VI), который затем распадается на оксид серы (IV) и кислород.



Суммарное уравнение:



Чем более отрицательно значение  $E^0$  металла, тем устойчивее к нагреванию будет его сульфат. Сульфаты металлов с большим положительным значением ( $\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Hg} \quad E^0 = +0,85 \text{ В}$ ) разлагаются при прокаливании подобно сульфату ртути:



Общая закономерность: *чем выше активность металла, тем более устойчив его сульфат.*

Средние сульфаты кристаллизуются из воды обычно в виде кристаллогидратов:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и др. Одним из важнейших является пентагидрат сульфата меди  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (медный купорос). В этом соединении вокруг атома меди координированы 4 молекулы воды в плоскости и два сульфат-иона  $\text{SO}_4^{2-}$  по оси. Пятая молекула воды играет роль мостика, объединяющего водородными связями молекулы воды в плоскости и  $\text{SO}_4^{2-}$ -группу (рис. 6).

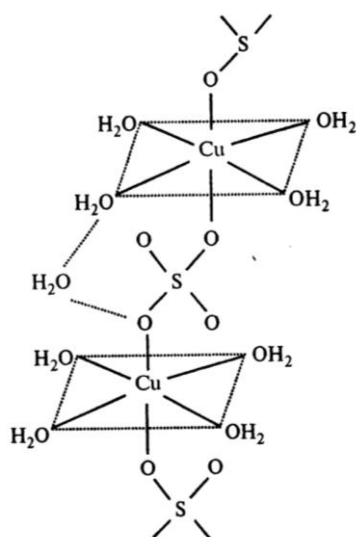


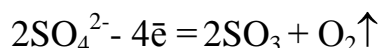
Рис. 6. Структура медного купороса ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )

Сильная гидратация характерна для многозарядных ионов с малым радиусом. Вода образует химическую связь с катионом металла (аквакомплекс), и в этом случае образуются кристаллогидраты. Кристаллизационная вода, входящая в состав кристаллогидрата, является гидратной оболочкой катиона.

Двойные сульфаты (квасцы)  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  и др. в водных растворах диссоциируют, как будто состоят из отдельных сульфатов:

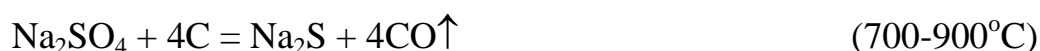


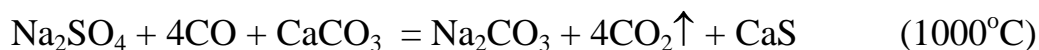
При электролизе сульфатов (плавление которых происходит без разложения) в расплаве на аноде происходит процесс с участием сульфат-ионов:



Растворимые в воде сульфаты не подвергаются гидролизу по аниону. Сульфат-ион симметричен ( $sp^3$ -гибридизация, тетраэдрическое строение) в нейтральных и щелочных растворах не проявляет окислительных свойств. В сульфат-ионе происходит делокализация пи-связей, что увеличивает кратность связи до 1,5 и стабилизирует этот ион.

Твердые сульфаты восстанавливаются водородом, коксом при нагревании:



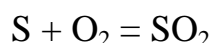
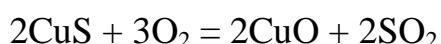
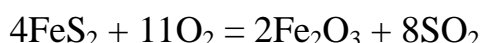


### Получение серной кислоты

Сырьем для получения серной кислоты служат сера, сульфиды металлов, сероводород, отходящие газы теплоэлектростанций, сульфаты железа, кальция и другие серосодержащие минералы.

Основные стадии получения серной кислоты в промышленности:

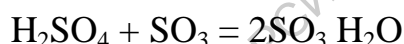
— обжиг сырья с получением  $\text{SO}_2$



— окисление  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$  (конверсия)



— абсорбция  $\text{SO}_3$  концентрированной серной кислотой



Синтезированный  $\text{SO}_3$  поглощают концентрированной серной кислотой. Поглощение водой неэффективно, т.к. газообразный  $\text{SO}_3$  реагирует сначала с водяным паром и значительная часть серной кислоты получается в виде тумана; происходит сильное разогревание смеси и разложение серной кислоты.

Раствор  $\text{SO}_3$  в серной кислоте имеет техническое название олеум. Он представляет собой смесь полисерных кислот ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$  — примеры). Оксид серы (VI) и полисерные кислоты энергично взаимодействуют с водой с образованием серной кислоты и ее гидратов:



Эти реакции сопровождаются большими тепловыми эффектами, и потому работа с  $\text{SO}_3$ , олеумом и концентрированной серной кислотой требует большой осторожности. Растворенный  $\text{SO}_3$  гарантирует безводность олеума



(при попадании воды тут же образуется серная кислота), что позволяет безопасно перевозить его в стальных цистернах.

По разнообразию применения серная кислота занимает 1 место среди кислот. Главный потребитель серной кислоты – производство минеральных удобрений; предприятия по производству взрывчатых веществ; для осушки газов - сильные водоотнимающие свойства серной кислоты. Сульфирование органических соединений для получения красителей, лекарственных препаратов. Применение в машиностроении для очистки поверхности металлов перед покрытием – никелированием и хромированием. Получение искусственных волокон, пластмасс, моющих средства, эмульгаторов, гербицидов.

$H_2SO_4$  применяют почти во всех отраслях производства.

Д.И. Менделеев писал: "Там, где техническая деятельность развита, там потребляется и много серной кислоты". И ему же принадлежат слова: едва ли найдется другое, искусственно добываемое вещество, столь часто применяемое в технике, как серная кислота».

Этой фразой определяется значение серной кислоты для народного хозяйства.

ПДК для серной кислоты в воздухе в производстве составляет  $0,3 \text{ мг/м}^3$ .

### **ТИОСЕРНАЯ КИСЛОТА И ЕЕ СОЛИ**

Молекула  $H_2S_2O_3$  представляет собой искаженную тетраэдрическую пирамиду (рис. 7).

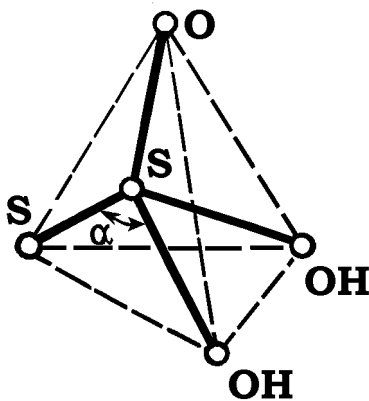
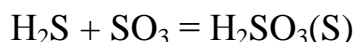


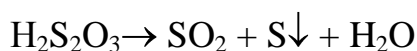
Рис. 7. Строение молекулы тиосерной кислоты

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  [ $\text{H}_2\text{SO}_3(\text{S})$ ] – тиосерная кислота, выделена в виде бесцветной маслянистой жидкости при  $t < -83\text{ }^\circ\text{C}$  в среде диэтилового эфира:



когда окислительно-восстановительные процессы сильно заторможены.

Попытки выделить  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  из ее растворов упариванием приводит к внутримолекулярной окислительно-восстановительной реакции



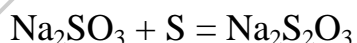
В водных растворах  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  проявляет свойства сильной кислоты ( $K_2 = 2 \cdot 10^{-2}$ ).

Соли тиосерной кислоты – тиосульфаты более устойчивы, чем сама кислота. Тиосульфаты в твердом состоянии – бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. Малорастворимы в воде тиосульфаты серебра, таллия (I), свинца и бария.

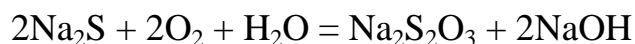
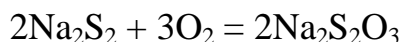
Гидротиосульфаты неизвестны, так как в кислой среде тиосульфаты разлагаются:



В лаборатории тиосульфат натрия можно получить взаимодействием раствора сульфита натрия с порошковой серой при нагревании:



В промышленности получают окислением дисульфида или сульфида натрия кислородом воздуха:



а также нейтрализацией водного раствора щелочи смесью сероводорода и оксида серы (IV):



Водные растворы тиосульфатов не гидролизуются.

Строение тиосульфат-ионов условно можно представить двумя графическими формулами (рис. 8).

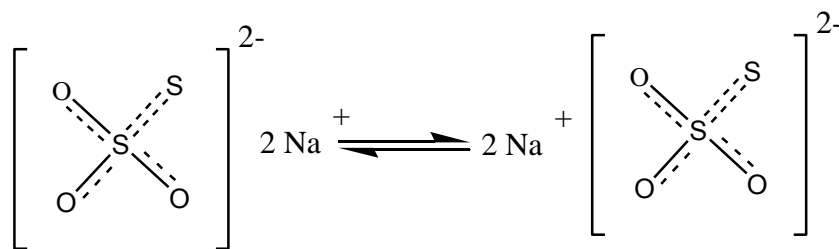
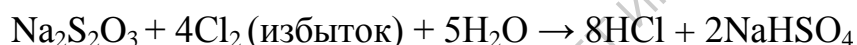
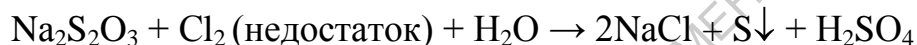


Рис. 8. Строение молекулы тиосульфата натрия

Это сообщает молекуле тиосульфата способность к диспропорционированию в кислой среде:



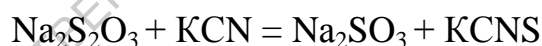
Свойства тиосульфат-иона определяются в первую очередь атомом серы со степенью окисления  $-2$ , как более реакционноспособным. Следовательно, тиосульфат-иону присущи восстановительные свойства сульфид-иона:



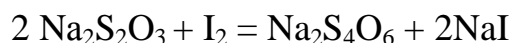
С солями тяжелых металлов тиосульфат натрия дает плохо растворимые сульфиды:



Тиосульфат-ион отдает атом серы цианид-иону, тем самым, превращая его в нетоксичный тиоционат(роданид)-ион:



Под действием слабых окислителей, например  $\text{I}_2$ , происходит сшивка молекул тиосульфата:



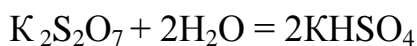
Данная реакция протекает количественно и лежит в основе метода титриметрического анализа – иодометрии (определение окислителей и восстановителей).

Тиосульфат-ион вступает в реакции комплексообразования, эту реакцию применяют для извлечения серебра из руд:



Равновесие процесса растворения галогенидов серебра смещено в сторону прямой реакции, образования комплексного соединения. На это указывает





Химия водных растворов  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  и ее солей является химией  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и сульфатов.

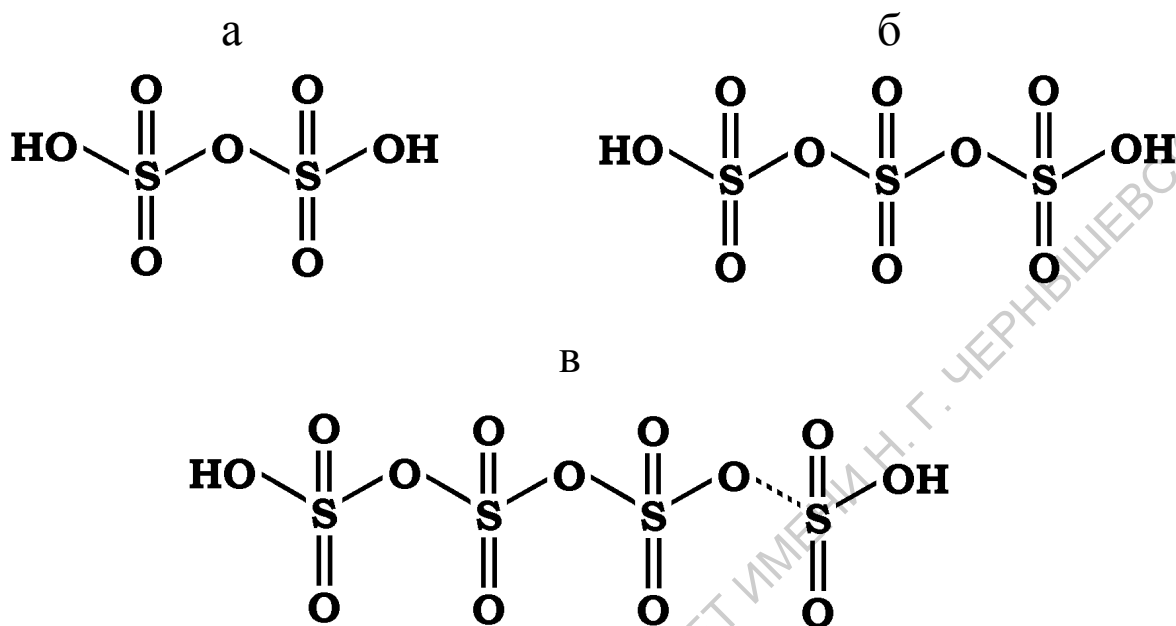


Рис. 9. Структурные формулы: а — дисерная кислота ( $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$ ), б — трисерная кислота ( $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ ), в — полисерная кислота ( $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{SO}_3$ )

Пиросульфит натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) применяют в качестве консерванта для хранения зерна и винограда. Пиросульфит калия используют в фотографии и при крашении тканей.

### **ПОЛИТИОНОВЫЕ КИСЛОТЫ**

Тетраэдрические структурные единицы могут соединяться через атом серы или цепочки из атомов серы, образуя ряд политионовых кислот (рис. 10). Общая формула политионовых кислот —  $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ , где  $x = 3 - 6$ .

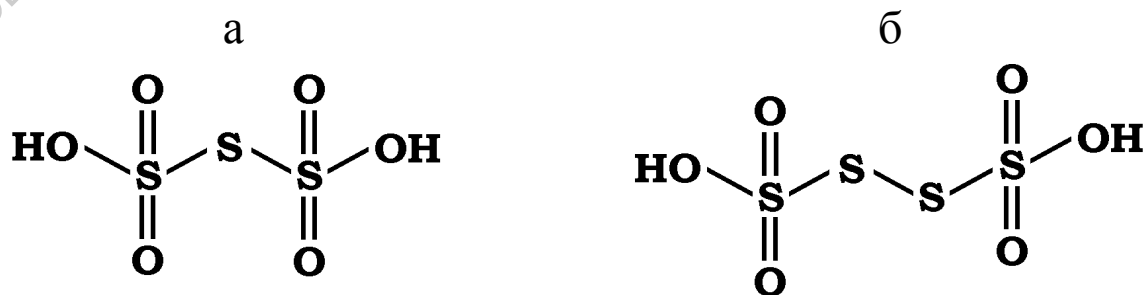


Рис. 10. Структурные формулы: а — трисульфоновая кислота ( $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$ ), б — тетратионовая кислота ( $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ )

## ПЕРОКСОСЕРНЫЕ КИСЛОТЫ

Роль мостика, объединяющего тетраэдрические структурные единицы может играть пероксидная (-O-O-) группировка атомов.

$(\text{H}_2\text{SO}_5) \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3(\text{O}_2)$ , пероксомonosерная кислота (кислота Каро).

$(\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8) \rightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2)$ , пероксодисерная кислота.

Каждый атом S окружен тетраэдром из атомов кислорода (рис. 11).

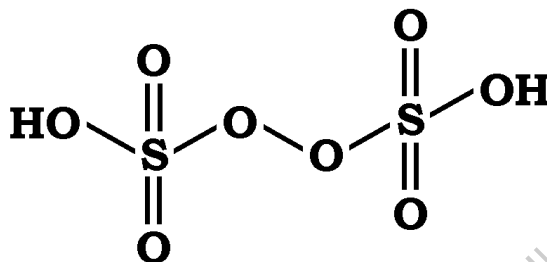
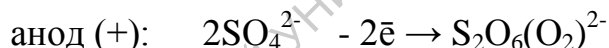
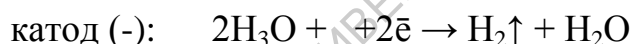
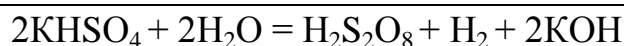
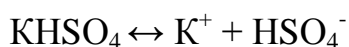
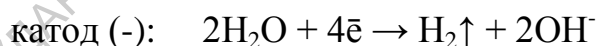
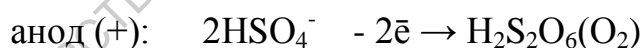


Рис. 11. Структурная формула пероксодисерной кислоты

Для синтеза  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2)$  применяют электрохимический метод – электролиз концентрированных водных растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



Пероксосульфаты калия и аммония в лаборатории получают электролизом гидросульфатов калия и аммония:

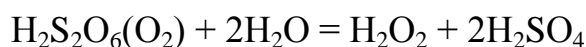
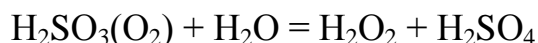


Пероксокислоты  $\text{H}_2\text{SO}_5$  и  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  представляют собой бесцветные гигроскопичные кристаллы, плавящиеся с разложением ( $\text{H}_2\text{SO}_5 - t_{\text{пл.}} = 47^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 - t_{\text{пл.}} = 65^\circ\text{C}$ ).

$\text{H}_2\text{SO}_5$  – одноосновная кислота. В молекуле  $\text{H}_2\text{SO}_5$  водород, связанный с пероксогруппой, на металл не замещается.

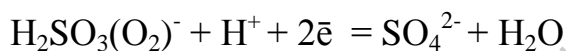
Известны гидропероксомonosульфаты  $\text{KHSO}_3(\text{O}_2)$ .

Обе кислоты гидролизуются при нагревании с образованием пероксида водорода:

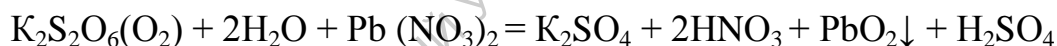
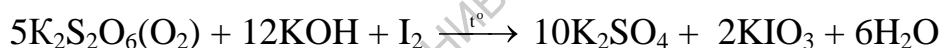


Ниже температуры, равной 0°C, водные растворы кислот устойчивы. Все соли этих кислот растворимы в H<sub>2</sub>O.

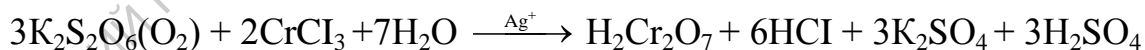
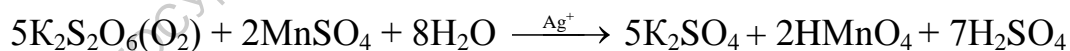
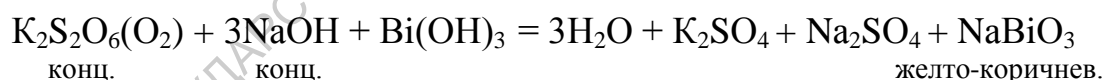
Пероксосульфаты – сильные окислители. Чем выше алгебраическая величина стандартного потенциала, тем сильнее вещество как окислитель. Они способны окислить Mn<sup>2+</sup> до MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cr<sup>3+</sup> до Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>. В кислой среде полуреакции протекают следующим образом:



Пероксокислоты и их соли, проявляя сильные окислительные свойства, обугливают бумагу, сахар и даже парафин.



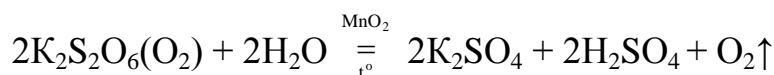
где Me = Fe, Co, Ni



Пероксосульфаты разлагаются во влажном воздухе при слабом нагревании и стоянии раствора:

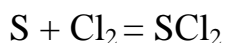
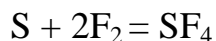
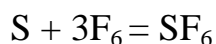


а также разлагаются в горячей воде:



## ГАЛОГЕНИДЫ СЕРЫ

Сера образует соединения с фтором состава  $SF_6$ ,  $SF_4$ ,  $SF_2$ ,  $S_2F_2$ ,  $S_2F_{10}$ ; с хлором –  $SCl_4$ ,  $SCl_2$ ,  $S_xCl_2$ ,  $x = 2 - 100$ ; с бромом –  $S_xBr_2$ , где  $x = 2 - 24$ . Большинство этих соединений образуется при непосредственном взаимодействии элементов:



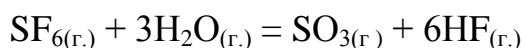
С уменьшением электроотрицательности галогенов уменьшается и склонность серы к взаимодействию с ними.

Иодиды серы не выделены, хотя катионы состава  $(S_7I)^+$  и  $(S_2I_4)^{2+}$  обнаружены в некоторых соединениях.

$S_4Hal_2$  – галогенсульфаны – подобны по строению сульфанам. Получают их обычно взаимодействием при низких  $t^\circ$  сульфанов с избытком галогенида серы или быстрым охлаждением продуктов взаимодействия при нагревании паров  $S_2Hal_2$  с водородом. Они представляют собой маслянистые жидкости различных оттенков красного цвета, обладающие неприятным запахом и медленно разлагающиеся в обычных условиях на  $S_2Hal_2$  и S.

Все фториды (кроме  $S_2F_{10}$ ) – бесцветные газообразные вещества.  $S_2F_{10}$  – жидкость, по химическим свойствам похожая на  $SF_6$ , но отличается меньшей инертностью (по сравнению с  $SF_6$ ) и очень ядовит.

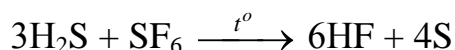
$SF_6$  – газ, температура плавления равна  $-51^\circ C$ ; температура кипения или возгонки равна  $-64^\circ C$ , имеет октаэдрическое строение. Энергия связи оценивается в 329 кДж/моль,  $d_{SF} = 0,156$  нм. Молекула неполярна.  $SF_6$  отличается высокой химической устойчивостью. На него не действуют ни вода, ни щелочи, ни кислоты, несмотря на то, что гидролиз  $SF_6$  характеризуется большим отрицательным значением  $\Delta G$ :



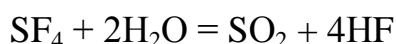
$$\Delta G^\circ_{298} = -460 \text{ кДж}$$



Низкая реакционная способность SF<sub>6</sub> объясняется кинетическими факторами, обусловленными валентным и координационным насыщением центрального атома молекулы SF<sub>6</sub> и ее высокой энергией ионизации (19,3 эВ). При нагревании до 400°C гексафторид серы взаимодействует с сероводородом:



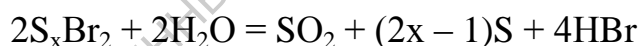
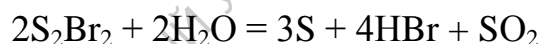
Остальные фториды серы химически активные вещества, при взаимодействии с водой образуют соответствующий оксид и фтороводород:



При высоких температурах SF<sub>6</sub>, SF<sub>4</sub>, S<sub>2</sub>F<sub>10</sub> – сильные фторирующие агенты.

Тетрафторид серы имеет строение искаженного тетраэдра,  $t_{\text{пл.}} = -121^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип.}} = -37^\circ\text{C}$ .

Хлориды и бромиды серы – жидкости, желто-оранжевого цвета, неустойчивые в водной среде:

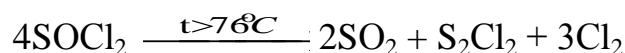


SCl<sub>2</sub> имеет угловое строение молекулы ( $\angle\text{ClSCl} = 103^\circ$ ,  $d_{\text{SCl}} = 0,200$  нм),  $t_{\text{пл.}} = -121^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип.}} = 60^\circ\text{C}$ .



Известны оксогалогениды серы (IV) и серы (VI). Оксогалогениды серы (IV) – SOCl<sub>2</sub>, SOF<sub>2</sub>, SOFCl, SOBr<sub>2</sub> имеют форму тригональной пирамиды с атомом серы в вершине,  $\angle\text{OSCl} = 100^\circ$ ,  $\angle\text{ClSCl} = 114^\circ$ . Одна из sp<sup>3</sup> – гибридных орбиталей занята неподеленной парой электронов. Молекулы полярны.

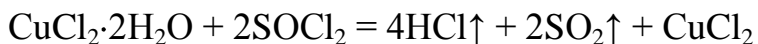
SOCl<sub>2</sub> – хлористый тионил (тионилхлорид) бесцветная жидкость с резким запахом,  $t_{\text{пл.}}^\circ = -104^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип.}}^\circ = 76^\circ\text{C}$ . Молекула полярна ( $\mu = 1,44$  Д). Нагревание SOCl<sub>2</sub> выше температуры кипения приводит к разложению:



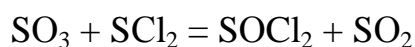
Жидкий  $\text{SOCl}_2$  в ничтожной степени диссоциирован, вероятно, по схеме:



Хороший растворитель для малополярных соединений. Применяют для получения безводных хлоридов металлов из их кристаллогидратов:



Тионилхлорид можно получить взаимодействием оксида серы (IV) с хлоридом фосфора (V), а также взаимодействием оксида серы (VI) с хлоридом серы (II):



$\text{SOF}_2$  – бесцветный газ, молекула полярна ( $\mu = 1,62$  Д),  $t_{\text{пл.}} = -129$  °С,  $t_{\text{кип.}} = -43$  °С, медленно разрушается при обычных условиях в водной среде.

$\text{SOFCl}$  – бесцветный газ,  $t_{\text{пл.}} = -137$  °С,  $t_{\text{кип.}} = 12$  °С.

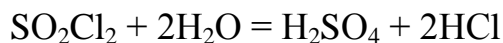
$\text{SOBr}_2$  – оранжевый газ, молекула полярна ( $\mu = 1,47$  Д),  $t_{\text{пл.}} = -52$  °С,  $t_{\text{кип.}} = 138$  °С.

$\text{SOF}_4$  – газ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  – жидкость.

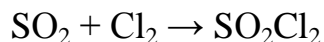
$\text{SO}_2 \text{Hal}_2$  – имеют искаженное тетраэдрическое строение.

$\text{SO}_2\text{F}_2$  – сульфурилфторид,  $t_{\text{пл.}} = -135,81$  °С,  $t_{\text{кип.}} = -55,37$  °С, химически инертен, разлагается лишь растворами щелочей.

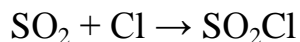
$\text{SO}_2\text{Cl}_2$  – сульфурилхлорид, жидкость,  $t_{\text{пл.}} = -54$  °С,  $t_{\text{кип.}} = 69,5$  °С, ядовит, дымит на воздухе вследствие гидролиза:



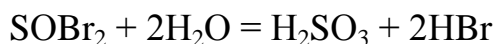
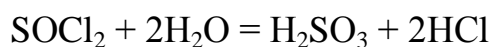
Сульфурилхлорид получают взаимодействием оксида серы (IV) с газообразным хлором:



реакция протекает по цепному механизму:



Фторид-оксиды серы (VI) – газообразные вещества, устойчивые к воздействию воды,  $\text{SOF}_2$  не реагирует с водой до  $150^\circ\text{C}$ , а остальные оксогалогениды серы подвергаются полному гидролизу:



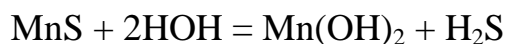
Тионилхлорид и сульфурилхлорид являются хлорангидридами сернистой и серной кислот.

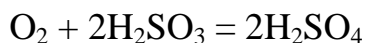
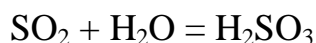
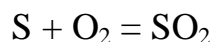
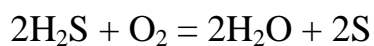
Галогенопроизводные серы — галогениды и оксогалогениды серы являются хорошими растворителями. Тионилхлорид используют для изготовления красителей и фармацевтических препаратов.

### ***КРУГОВОРОТ СЕРЫ В ПРИРОДЕ***

Сера — характерный представитель группы активно дегазируемых элементов. Среди газообразных соединений серы наиболее обычными являются оксид серы (IV) и сероводород. Сероводород сильно токсичен из-за способности прочно связываться с катионами меди ферментов дыхательной системы. Значительная часть соединений серы переходит в твердые минералы, среди которых наиболее распространен пирит. В биохимическом процессе круговорота серы в природе также участвует и свободная сера, содержащаяся в биосфере.

Массоперенос серы в биосфере не ограничен миграцией газообразных соединений, он также включает миграцию водорастворимых соединений этого элемента в поверхностных и грунтовых водах. Образование водорастворимых соединений серы связано с переходом нерастворимых сульфидов, содержащихся в горных породах, в хорошо растворимые сульфаты. Сульфиды металлов подвергаются гидролизу и окислению, в результате чего образуется серная кислота, нерастворимые гидроксиды железа III, марганца IV и легко растворимые сульфаты:

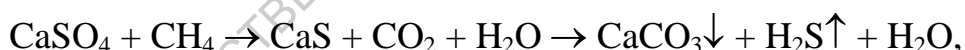




Эти процессы идут гораздо быстрее под действием тиобактерий, в результате микробиологических процессов. Водорастворимые сульфаты выщелачиваются из выветривающихся горных пород и уносятся с поверхности суши вместе с песком в водоемы. Концентрация ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  в морской воде 2,7 г/л. В системе Мирового океана аккумулировано  $3,7 \cdot 10^{15}$  т  $\text{SO}_4^{2-}$ , в том числе  $1,2 \cdot 10^{15}$  т серы. Микробиологический процесс превращения сульфидов в серу осуществляется под действием света и может быть выражен уравнением:



В противовес окислительным процессам идут также восстановительные. В более глубоких слоях земли под действием повышенной температуры сульфаты реагируют с органическими веществами:



аналогичными по химизму являются процессы, происходящие под действием десульфидирующих бактерий.

Сера — обязательный компонент живого вещества, так как она входит в состав белков. В составе живого вещества Мировой суши, образованного в основном высшими растениями, концентрация серы невелика — 0,34 % сухой биомассы. В животных и бактериях из-за большого содержания в биомассе белков концентрация серы значительно выше. Отношение C:S в белках около 16, в углеводах — 80, в наземных растениях — более 200, в животных — около 70. Отметим, что в живом веществе океана среднее содержание серы

1,20 % сухого вещества. Отношение С к S в морских растениях около 50, почти такое же как у наземных животных.

Природные уровни концентрации серосодержащих газов в атмосфере весьма незначительны. Содержание  $H_2S$  и  $SO_2$  в атмосфере очень непостоянно. С учетом вклада антропогенных факторов концентрация каждого из газов оценивается около  $2 \cdot 10^{-8}$  %, суммарное количество серы в атмосфере составляет  $14 \cdot 10^5$  т.

Своеобразие глобального цикла серы в биосфере обусловлено следующими тремя причинами. *Во-первых*, способностью этого элемента под влиянием микробиологических процессов образовывать газообразные соединения ( $H_2S$ ,  $SO_2$  и некоторые другие) и благодаря этому активно участвовать в массообмене между сушей и океаном, с одной стороны, и атмосферой – с другой. *Во-вторых*, переходом сернистых газов в хорошо растворимые сульфаты и заменой газовой миграции серы на водную. Это происходит благодаря быстрому окислению восстановленных и недоокисленных сернистых газов кислородом атмосферы и образованием хорошо растворимых сульфатов, легко вымывающихся из атмосферы и включающихся в водную миграцию. *В-третьих*, широким развитием сульфатредуцирующих бактериальных процессов в водных бассейнах и гидроморфных ландшафтах, в которые поступают растворенные сульфаты. Образующийся при растворении сульфатов сероводород переводит растворенные в воде железо и другие металлы в форму труднорастворимых сульфидов. Таким образом в круговороте серы участвуют все три природных компонента: воздух, вода и почва, а также специальные микроорганизмы, осуществляющие реакции окисления или восстановления серы и ее соединений (рис. 12).

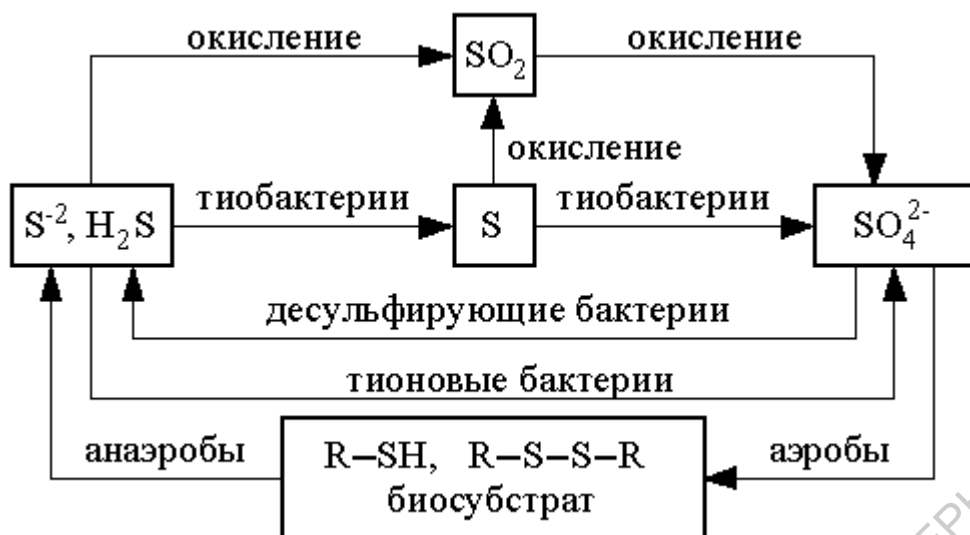


Рис. 12. Схема круговорота серы в природе

Серьезную опасность для круговорота серы представляет оксид серы (IV). Сжигание ископаемого топлива и переработка сульфидных руд привели к существенному увеличению его содержания в воздухе. В большой концентрации он становится опасным для биотических компонентов экосистем: снижается биологическая продуктивность из-за угнетения процессов фотосинтеза и закисления среды. При загрязнении атмосферного воздуха оксидами азота и углеводородами и при наличии ультрафиолетового излучения оксид серы (IV) превращается в оксид серы (VI), образующий с парами воды аэрозоль серной кислоты, которая так же снижает продуктивность зеленых растений. Снижение продуктивности наземной и водной растительности приводит к нарушению в общей цепи круговорота серы в природе.

Для самоконтроля степени усвоения изученного материала приведены тестовые задания. Тесты содержат две формы заданий: закрытая (с выборочными ответами) и открытая форма. Среди недостатков тестов с выборочными ответами отмечают возможность случайного выбора правильного ответа. Для устранения этого недостатка используется варьирование числа правильных ответов: в одном вопросе может быть только один правильный ответ, в другом два или более. Имеются вопросы, где все приведенные ответы явля-

ются правильными. В процессе поиска ответов на конкретные вопросы студентам необходимо научиться ориентироваться среди многообразных химических объектов и химических взаимодействий. Это требует проработки теоретического материала. Выполнение тестовых заданий учит студента правильно работать с книгой, вырабатывает привычку систематического и последовательного изучения материала. Компоновка вопросов по вариантам может иной при выполнении аналогичных заданий во время лабораторных занятий при проверке подготовленности студента.

### Вариант

1. Сера в свободном состоянии образует наиболее **стабильные** молекулы:

- 1) S<sub>2</sub>                      2) S<sub>4</sub>                      3) S<sub>6</sub>                      4) S<sub>8</sub>

2. Укажите схемы реакций, в которых сера **восстановитель**:

- 1)  $S + O_2 \xrightarrow{e}$                       2)  $S + P \rightarrow$   
3)  $S + Ag \xrightarrow{e}$                       4)  $S + Cl_2 \rightarrow$

3. Укажите схемы **качественных** реакций на сульфат-ион:

- 1)  $CuSO_4 + Fe \rightarrow$                       2)  $Na_2SO_4 + BaCl_2 \rightarrow$   
3)  $K_2S + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$                       4)  $Ba(NO_3)_2 + H_2SO_4 \rightarrow$

4. Какие ионы **не могут** совместно находиться в растворе в значительных количествах:

- 1) S<sup>2-</sup> и H<sup>+</sup>                      2) SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> и Ba<sup>2+</sup>  
3) K<sup>+</sup> и S<sup>2-</sup>                      4) Pb<sup>2+</sup> и S<sup>2-</sup>

5. Для окислительно-восстановительной реакции, протекающей по схеме:



укажите сумму коэффициентов в **правой** части уравнения.

### Вариант

1. Укажите формулы, в которых сера шестивалентна:

- 1) SO<sub>2</sub>                      2) K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>                      3) SO<sub>3</sub>                      4) K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>

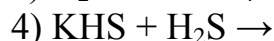
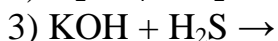
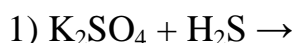
2. Какие утверждения **неверны** для элементов VI группы главной подгруппы?

- 1) высшая валентность атомов всех элементов равна 6  
2) все элементы являются неметаллами  
3) сверху вниз постепенно нарастают металлические свойства  
4) сверху вниз увеличиваются восстановительные свойства

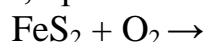
3. Какие вещества образуются при взаимодействии концентрированной серной кислоты с медью?

- 1) CuSO<sub>4</sub>                      2) H<sub>2</sub>                      3) H<sub>2</sub>O                      4) SO<sub>2</sub>

4. Укажите схемы осуществимых реакций с участием сероводородной кислоты?



5. Укажите сумму коэффициентов в **левой** части уравнения для окислительно-восстановительной реакции, протекающей по схеме:



### Вариант

1. Какие характеристики **верны** для описания серы:

- 1) не имеет аллотропных модификаций
- 2) практически не проводит электрический ток
- 3) хорошо смачивается водой
- 4) в органическом растворителе лучше растворима, чем в воде

2. Как изменяется **сила кислот** в ряду  $H_2S - H_2SO_3 - H_2SO_4$

- 1) уменьшается
- 2) возрастает
- 3) не изменяется

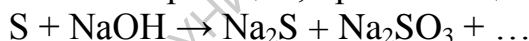
3. Какие металлы при  $25^\circ C$  реагирует с разбавленной, но **не реагирует** с концентрированной серной кислотой?

- 1) цинк
- 2) железо
- 3) алюминий
- 4) магний

4. Для получения оксида серы (IV) в лаборатории используют:

- 1)  $Cu + H_2SO_4 \xrightarrow{t}$
- 2)  $FeS + O_2 \xrightarrow{t}$
- 3)  $H_2S + O_2 \xrightarrow{t}$
- 4)  $S + O_2 \xrightarrow{t}$

5. Расставьте коэффициенты методом электронного баланса и укажите **наименьшее общее кратное** чисел отданных и принятых электронов для окислительно-восстановительной реакции, протекающей по схеме:



### Вариант

1. Электронная конфигурация внешнего энергетического уровня иона  $S^{2-}$

- 1)  $\dots 3s^2 3p^2$
- 2)  $\dots 3s^2 3p^6$
- 3)  $\dots 4s^2 4p^6$
- 4)  $\dots 3s^2 3p^4$

2. Укажите схему процесса **окисления**:

- 1)  $H_2S \rightarrow H^+ + (HS)^-$
- 2)  $(HSO_3)^- \rightarrow (SO_4)^{2-}$
- 3)  $(SO_3)^{2-} \rightarrow (SO_4)^{2-}$
- 4)  $(S)^{2-} \rightarrow S^0$

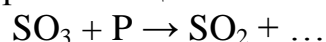
3. Какие металлы реагируют с концентрированной и **не реагируют** с разбавленной серной кислотой?

- 1) медь
- 2) серебро
- 3) алюминий
- 4) железо

4. Оксид серы (IV) образуется в реакциях:

- 1)  $Al + H_2SO_4 \text{ (конц)} \xrightarrow{25^\circ C}$
- 2)  $Ca(HSO_3)_2 + H_2SO_4 \text{ (разб)} \rightarrow$
- 3)  $Cu + H_2SO_4 \text{ (разб)} \rightarrow$
- 4)  $Ag + H_2SO_4 \text{ (конц)} \rightarrow$

5. Напишите уравнение реакции и укажите **наименьшее общее кратное** чисел отданных и принятых электронов для окислительно-восстановительной реакции, протекающей по схеме:





### Вариант

1. Укажите электронную конфигурацию **внешнего** электронного уровня серы в степени окисления +6:

- 1)  $3s^23p^2$     2)  $3s^23p^6$     3)  $2s^22p^6$     4)  $3s^23p^0$

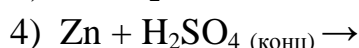
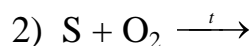
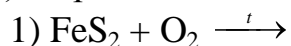
2. Какие металлы вытесняют водород из разбавленной серной кислоты?

- 1) ртуть    2) цинк    3) железо    4) медь

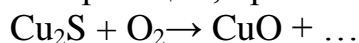
3. Оксид серы (IV) проявляет **кислотные** свойства в реакциях с :

- 1)  $K_2O$     2)  $Na_2O$     3)  $H_2S$     4)  $O_2$

4. Какие химические реакции используют для получения оксида серы (IV) в промышленности?



5. Расставьте коэффициенты методом электронного баланса и укажите **наименьшее общее кратное** чисел отданных и принятых электронов для окислительно-восстановительной реакции, протекающей по схеме:



### Вариант

1. Как меняется **прочность** связи Н – Э в ряду:  $H_2O — H_2S — H_2Se$

- 1) увеличивается    2) уменьшается    3) не изменяется

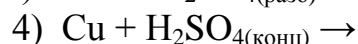
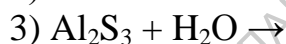
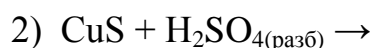
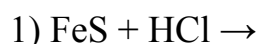
2. При сгорании серы в кислороде преимущественно образуется соединение:

- 1)  $SO$     2)  $SO_2$     3)  $SO_3$     4)  $S_2O_3$

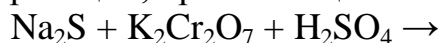
3. Охарактеризуйте связи в молекуле сероводорода:

- 1) ионные    2) ковалентные полярные  
3)  $2\delta$  – связи    4)  $2\delta$  и  $2\pi$  – связи

4. Взаимодействие каких веществ приводит к образованию сероводорода?



5. Укажите сумму коэффициентов в **левой** части уравнения для окислительно-восстановительной реакции, протекающей по схеме:



### Вариант

1. Сера и хром находятся в **одной группе**, но в разных подгруппах, т. к.:

- 1) в атомах этих элементов разное число энергетических уровней  
2) высшая валентность серы и хрома не совпадают  
3) у атома серы и хрома одинаковое число валентных электронов  
4) при одинаковом числе валентных электронов их распределение по энергетическим уровням разное

2. В каких соединениях степень окисления серы одинаковая?

- 1)  $FeS_2$     2)  $Ca(HSO_3)_2$     3)  $K_2S$     4)  $Na_2SO_3$

3. Укажите схемы процессов **окисления**:



4. В каких реакциях серная кислота проявляет окислительные свойства за счёт катиона  $H^+$  ?

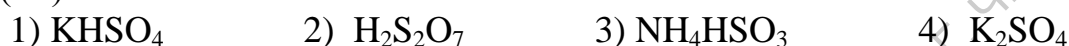


5. Укажите **коэффициент** перед формулой восстановителя для окислительно-восстановительной реакции, протекающей по схеме:

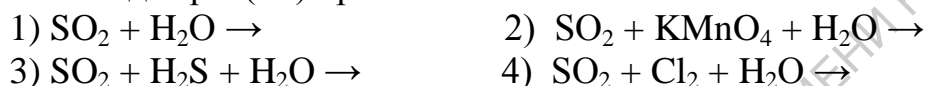


### Вариант

1. Укажите формулы соединений, в которых степень окисления серы равна (+6)?



2. Оксид серы (IV) проявляет **окислительные** свойства в реакции:



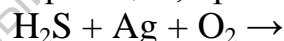
3. С какими веществами реагирует **разбавленная** серная кислота?



4. С помощью каких соединений можно **обнаружить** присутствие в водном растворе  $(SO_4)^{2-}$  ?

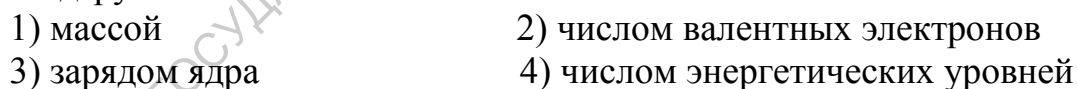


5. Расставьте коэффициенты методом электронного баланса и укажите **наименьшее общее кратное** чисел отданных и принятых электронов для окислительно-восстановительной реакции, протекающей по схеме:

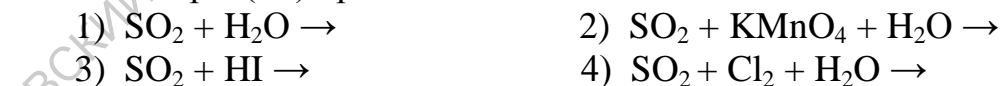


### Вариант

1. Атомы серы **отличаются** от атомов других элементов VI группы главной подгруппы:



2. Оксид серы (IV) проявляет **восстановительные** свойства в реакции:



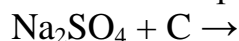
3. Соединения, в которых степень окисления серы **максимальна**:



4. Укажите схемы реакций, в которых реагирует **разбавленная** серная кислота:



5. Для окислительно-восстановительной реакции, протекающей по схеме:





## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шрайвер Д., Эткинс П. Неорганическая химия. В 2-х т. Т.1. / Пер. с англ. М.Г. Розовой, С.Я.Истомина, М.Е. Тамм. – М.: Мир, 2009. – 679 с.
2. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высш. шк., 1998 – 743 с.
3. Ершов Ю.А., Попков А.С., Берлянд А. С., Книжник А.З. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. – М.: Высш. шк., 2000. – 560 с.
4. Зайцев О.С. Химия. Современный краткий курс. –М.: Агар, 1997 – 416 с.
5. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. – М.: Химия, 1994. – 592 с.
6. Князев Д.А., Смарыгин С.Н. Неорганическая химия. – М.: Высш. шк., 1990 – 425 с.
7. Лидин Р.А. Справочник по общей и неорганической химии. – М.: Просвещение: Учеб. лит., 1997. – 256 с.
8. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ. – М.: Химия, 1987. – 320 с.
9. Химическая энциклопедия: В 5-и т. Т. 4. – М.: Большая Российская энцикл., 1995. – 639 с.
10. Лунин В.В. Химия. Всероссийские олимпиады. Вып. 1/ В.В. Лунин, О.В. Архангельская, И.А. Тюльков; под ред В.В. Лунина. – М.: Просвещение, 2010. – 191 с.
11. Химическая технология неорганических веществ: В 2 кн. Кн. 1. Учебное пособие / Т.Г. Ахметов, Р.Т. Порфирьева, Л.Г. Гайсин и др.; Под ред. Т.Г. Ахметова. – М.: Высш.шк., 2002. – 688 с.
12. Неорганическая химия. Химия элементов: Учебник в 2 томах./ Ю.Д. Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе.- 2-е изд., перераб. и доп. –М.:Изд-во МГУ; ИКЦ «Академкнига», 2007.
13. Коренев Ю.М., Григорьев А.Н., Желиговская Н.Н., Дунаева К.М. Задачи и вопросы по общей и неорганической химии с ответами и решениями. – М.: Мир, 2004. -368 с.
14. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ/ под.ред. Р.А. Лидина –М.: КолосС, 2006. - 480 с.