

Сера. Сера в природе.
Применение серы.
Сероводород и сульфиды

В подгруппу кислорода входят пять элементов: кислород, сера, селен, теллур и полоний (полоний – радиоактивный элемент). Это р-элементы VI группы периодической системы Д.И. Менделеева. Они имеют групповое название – халькогены, что означает «образующие руды».

5	13	14	15	16	17	18
	III A	IV A	V A	VI A	VII A	0
B	Boron	C	Carbon	Oxygen	F	Fluorine
10.811		12.011		15.999	18.998	
13	14	15	16	17	18	
Al	Si	P	S	Cl	Ar	
Aluminium	Silicon	Phosphorus	Sulfur	Chlorine	Argon	
26.982	28.086	30.974	32.065	35.453	39.948	
30	31	32	33	34	35	36
Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Zinc	Gallium	Germanium	Arsenic	Selenium	Bromine	Krypton
65.39	69.723	72.64	74.922	78.96	79.904	83.80
48	49	50	51	52	53	54
Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cadmium	Indium	Tin	Antimony	Tellurium	Iodine	Xenon
112.415	114.82	118.71	121.76	127.6	126.9	131.29

Все халькогены в соединениях с водородом и металлами проявляют степень окисления -2 , а в соединениях с кислородом и другими активными неметаллами – обычно $+4$ и $+6$. В соединениях с фтором $+2$.



Сера в самородном состоянии, а также в виде сернистых соединений известна с древнейших времен. Она упоминается в Библии, поэмах Гомера и других. Сера входила в состав "священных" курений при религиозных обрядах; считалось, что запах горящей Серы отгоняет злых духов. Сера давно стала необходимым компонентом зажигательных смесей для военных целей, например "греческого огня" (10 в. н. э.). Около 8 века в Китае стали использовать Серу в пиротехнических целях. Издавна Серой и ее соединениями лечили кожные заболевания. В период арабской алхимии возникла гипотеза, согласно которой Сера (начало горючести) и ртуть (начало металличности) считали составными частями всех металлов. Элементарную природу Серы установил А. Л. Лавуазье и включил ее в список неметаллических простых тел (1789). В 1822 году Э. Мичерлих обнаружил аллотропию Серы.

Нахождение серы в природе

Сера широко распространена в природе. Она составляет 0,05% массы земной коры. В свободном состоянии (самородная сера) в больших количествах встречается в Италии (остров Сицилия) и США. Месторождения самородной серы имеются в Куйбышевской области (Поволжье), в государствах Средней Азии, в Крыму и других районах.

Сера часто встречается в виде соединений с другими элементами. Важнейшими ее природными соединениями являются сульфиды металлов:

- FeS_2 – железный колчедан, или пирит;
- HgS – киноварь и др.,

а также соли серной кислоты (кристаллогидраты):

- $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – гипс,
- $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – глауберова соль,
- $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – горькая соль и др.

Физические свойства серы

Сера образует несколько аллотропных модификаций.

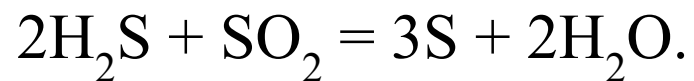
Устойчивая при комнатной температуре ромбическая сера представляет собой желтый порошок, плохо растворимый в воде, но хорошо растворимый в сероуглероде, анилине и некоторых других растворителях. Плохо проводит теплоту и электричество. Ромбическая сера состоит из циклических молекул S_8 , имеющих форму короны. При 1130C° она плавится, превращаясь в желтую легкоподвижную жидкость.

При дальнейшем нагревании расплав загустевает, так как в нем образуются длинные полимерные цепочки. А если нагреть серу до $444,60\text{C}$, она закипает. Выливая кипящую серу тонкой струйкой в холодную воду, можно получить пластическую серу – резиноподобную модификацию, состоящую из полимерных цепочек. При медленном охлаждении расплава образуются темно-желтые игольчатые кристаллы моноклинной серы. ($t_{\text{пл}} = 1190\text{C}$). Подобно ромбической сере, эта модификация состоит из молекул S_8 . При комнатной температуре пластическая и моноклинная сера неустойчивы и самопроизвольно превращаются в порошок ромбической серы.

Химические свойства серы

Получение Серы: из серы самородной, а также окислением сернистого водорода и восстановлением сернистого ангидрида.

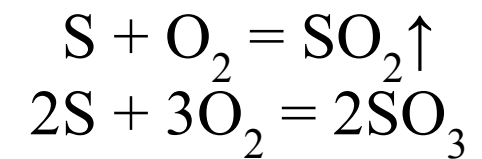
- В основе получения Серы из SO_2 лежит реакция восстановления его углем или природными углеводородными газами. Иногда это производство сочетается с переработкой пиритных руд.
- Источник сернистого водорода для производства Серы - коксовые, природные газы.



Химические свойства серы

- Сера химически активна и особенно легко при нагревании соединяется почти со всеми элементами, за исключением N_2 , I_2 , Au, Pt и инертных газов.
- На холоду S энергично соединяется с F_2 , при нагревании реагирует с Cl_2 ; с бромом.
- При нагревании (150-200 °C) наступает обратимая реакция с H_2 с получением сернистого водорода.
- При нагревании Сера взаимодействует с металлами (с металлами IA, IIA группы реагирует без нагревания) образуя соответствующие сернистые соединения (сульфиды).
- Демеркуризация: $S + Hg = HgS \downarrow$
- При температуре 800-900 °C пары Серы реагируют с углеродом, образуя сероуглерод CS_2 .

Сера легко образует соединения со многими элементами. При сгорании ее на воздухе или в кислороде образуется оксид серы (IV) SO_2 и частично оксид серы (VI) SO_3 :



Сернистый газ SO_2 – бесцветный газ с удушливым резким запахом. Яд! При растворении его в воде (при 0°C 1 объем воды растворяет более 70 объемов SO_2) образуется сернистая кислота H_2SO_3 , которая известна только в растворах.

Серный ангидрид SO_3 при комнатной температуре представляет собой бесцветную легко летучую жидкость ($t_{\text{кип}} = 44,80^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = 16,80^\circ\text{C}$), которая со временем переходит в асбестовидную модификацию, состоящую из блестящих шелковистых кристаллов. Волокна серного ангидрида устойчивы лишь в запаянном сосуде. Поглощая влагу воздуха, они превращаются в густую бесцветную жидкость – олеум (от лат. oleum – «масло»). С водой SO_3 взаимодействует очень энергично: при этом выделяется так много теплоты, что образующиеся мельчайшие капельки серной кислоты создают туман. Работать с этим веществом нужно крайне осторожно!

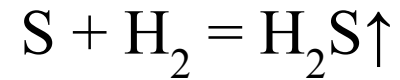
Сероводород и сульфиды

Сероводород H_2S - бесцветный газ с запахом тухлых яиц. Он хорошо растворим в воде (при $20\text{ }^\circ\text{C}$ в 1 объеме воды растворяется 2,5 объема сероводорода). Раствор сероводорода в воде называется сероводородной водой или сероводородной кислотой (она обнаруживает свойства слабой кислоты).

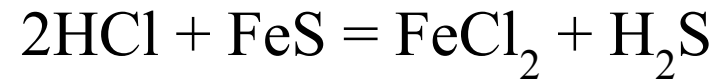
Сероводород - очень ядовитый газ, поражающий нервную систему. Поэтому работать с ним надо в вытяжных шкафах или с герметически закрывающимися приборами. Допустимое содержание H_2S в производственных помещениях составляет 0,01 мг в 1 л воздуха.

Сероводород встречается в природе в вулканических газах и в водах некоторых минеральных источников, например Пятигорска; Мацесты. Он образуется при гниении серосодержащих органических веществ различных растительных и животных остатков. Этим объясняется характерный неприятный запах сточных вод, выгребных ям и свалок мусора.

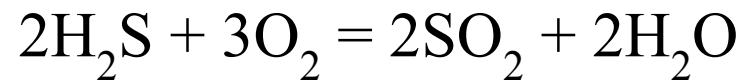
Сероводород может быть получен непосредственным соединением серы с водородом при нагревании:



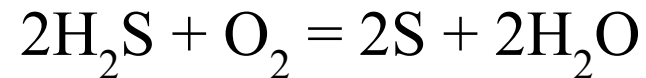
Но обычно его получают действием разбавленной соляной или серной кислоты на сульфид железа (II):



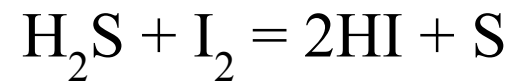
Газообразный H_2S горит на воздухе голубым пламенем с образованием оксида серы (IV) и воды:



При недостатке кислорода образуются сера и вода:



Энергично реагирует сероводород с растворами галогенов:



Происходит выделение серы и обесцвечивание раствора йода.

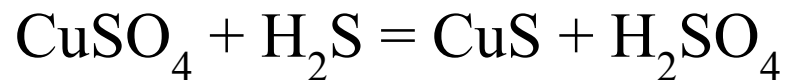
Сероводородная кислота как двухосновная образует два ряда солей

- средние (сульфиды)
- кислые (гидросульфиды).

Например, Na_2S - сульфид натрия, NaHS - гидросульфид натрия.

Гидросульфиды почти все хорошо растворимы в воде.

Сульфиды щелочных и щелочно-земельных металлов также растворимы в воде, а остальных металлов практически нерастворимы или мало растворимы; некоторые из них не растворяются и в разбавленных кислотах. Поэтому такие сульфиды можно легко получить, пропуская сероводород через соли соответствующего металла, например:



Некоторые сульфиды имеют характерную окраску: CuS и PbS - черную, CdS - желтую, ZnS - белую, MnS - розовую, SnS - коричневую, Sb_2S_3 — оранжевую и т. д. На различной растворимости сульфидов и различной окраске многих из них основан качественный анализ катионов.

Тест. «Кислород и сера»

1. Электронное строение атома серы ...

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

2. Сера **отличается** от кислорода тем, что ...

- 1) имеет аллотропные модификации
2) при нормальных условиях твердое вещество
3) имеет цвет
4) взаимодействует при определенных условиях с водородом

3. Кислород можно получить в результате реакции:



- 1) обмена 3) окислительно-восстановительная
2) разложения 4) замещения

4. Признаки, **отличающие** озон от кислорода ... и ...

1) количественный состав молекулы

2) агрегатное состояние

3) газ, тяжелее воздуха

4) способность уничтожать вредные микроорганизмы

5. Кислород поступает в атмосферу в результате ...

1) дыхания животных и растений

2) фотосинтеза

3) гниения пищевых отходов

4) горения различных веществ

6. Сумма коэффициентов в **левой** части уравнения реакции взаимодействия алюминия с серой равна:

1) 5 2) 2 3) 3 4) 4

7. С оксидом серы (VI) может взаимодействовать ... и ...

1) NaOH 2) O_2 3) MgO 4) SiO_2

8. Только для серы **в отличие** от кислорода характерно ...

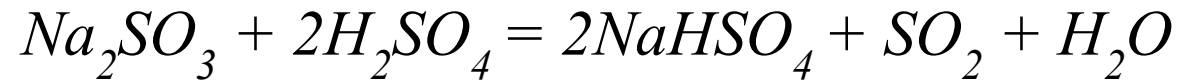
- 1) Взаимодействие при нагревании с металлами
- 2) Образование двух кислотных оксидов
- 3) Наличие аллотропных модификаций
- 4) Образование газообразного водородного соединения с неприятным запахом

Ответы и критерии

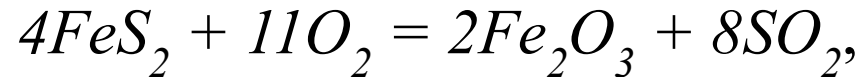
1	3
2	2
3	2,3
4	1
5	2
6	1
7	1,3
8	4

5	9-10
4	7-8
3	5-6
2	0-4

В лабораторных условиях для получения SO_2 действуют на твердый сульфит натрия концентрированной серной кислотой:

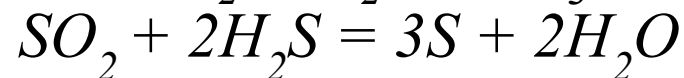
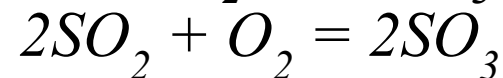
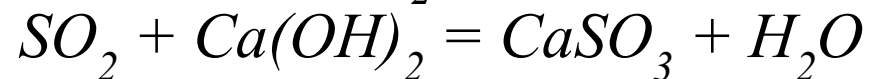


В промышленности SO_2 получают при обжиге сульфидных руд, например пирита:



или при сжигании серы. Сернистый газ является полупродуктом в производстве серной кислоты. Его используют также (вместе с гидросульфитами натрия $NaHSO_3$ и кальция $Ca(HSO_3)_2$) для выделения целлюлозы из древесины. Этим газом окуривают деревья и кустарники, чтобы уничтожить вредителей сельского хозяйства.

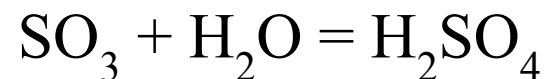
Химические реакции, характерные для SO_2 :



Свойства оксидов

Оксид серы (VI)

- Оксид серы (VI) получают окислением SO_2 кислородом только в присутствии катализатора (V_2O_5) при температуре и давлении: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3 + \text{Q}$.
- Оксид серы (VI) энергично соединяется с водой, образуя серную кислоту:

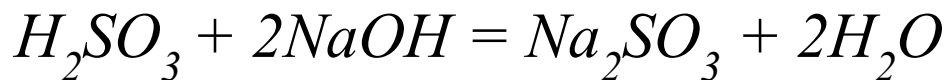


Свойства кислот и их солей

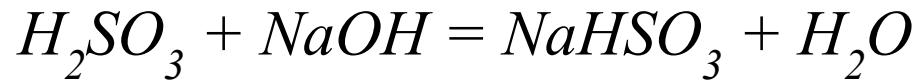
Сернистая кислота — это слабая двухосновная кислота, ей соответствуют два типа солей сульфиты, и гидросульфиты ($\text{Ba}(\text{HSO}_3)_2$). Существует только в водном растворе и легко разлагается на исходные вещества: $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3$

Сернистая кислота обладает всеми свойствами кислот.

Сульфиты образуются при полной нейтрализации кислоты щелочью:



Гидросульфиты получают при недостатке щелочи (по сравнению с количеством, необходимым для полной нейтрализации кислоты):



Как и оксид серы (IV), сернистая кислота и ее соли являются сильными восстановителями. H_2SO_3 легко окисляется в серную кислоту даже кислородом воздуха: $2H_2SO_3 + O_2 = 2H_2SO_4$

Поэтому долго хранившиеся растворы сернистой кислоты всегда содержат серную кислоту.

Оксид серы (IV) и сернистая кислота обесцвечивают многие красители, образуя с ними бесцветные соединения. Обычно оксидом серы (IV) белят шерсть, шелк и солому (хлорной водой эти материалы разрушаются). Важное применение находит раствор гидросульфита кальция $Ca(HSO_3)_2$ (сульфитный щелок), которым обрабатывают волокна древесины и бумажную массу.

Серная кислота и ее соли

Серная кислота — тяжелая бесцветная маслянистая жидкость.

Крайне гигроскопична. Поглощает влагу с выделением большого количества теплоты, поэтому нельзя воду приливать к концентрированной кислоте — произойдет разбрызгивание кислоты. **Для разбавления надо серную кислоту приливать небольшими количествами к воде.**

- Безводная серная кислота растворяет до 70% оксида серы (VI).
- При обычной температуре она не летуча и не имеет запаха.
- При нагревании отщепляет SO_3 до тех пор, пока не образуется раствор, содержащий 98,3% H_2SO_4 . Безводная H_2SO_4 почти не проводит электрический ток.

Концентрированная серная кислота обугливает органические вещества — сахар, бумагу, дерево, волокна и т. д. отнимая от них элементы воды.

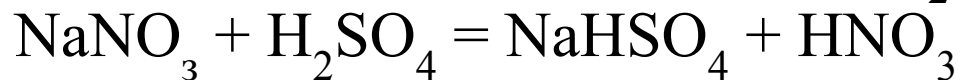
Кислота, **которая идет в продажу, имеет бурый цвет от случайно попавших и обуглившись в ней пыли и органических веществ.**



**Слабонервным не
смотреть!**

Серная кислота и ее соли

Как сильная нелетучая кислота H_2SO_4 вытесняет другие кислоты из сухих солей.



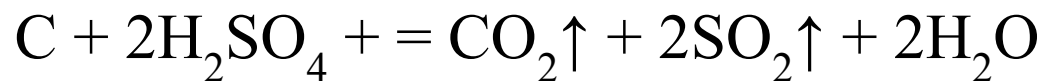
Однако если H_2SO_4 добавляется к растворам солей, то вытеснения кислот не происходит.

Концентрированная серная кислота при обычной температуре со многими металлами не реагирует. Поэтому **безводную серную кислоту можно хранить в железной таре и перевозить в стальных цистернах.** Однако при нагревании концентрированная H_2SO_4 взаимодействует почти со всеми металлами (кроме Pt, Au и некоторых других), а так же с неметаллами. При этом она выступает как окислитель, сама восстанавливается обычно до $\text{SO}_2 \uparrow$. Водород в этом случае не выделяется, а образуется вода.



Серная кислота и ее соли

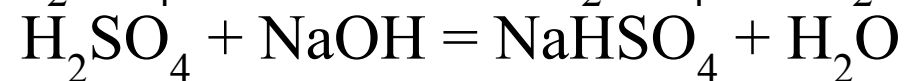
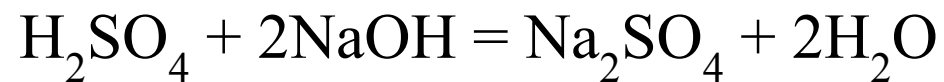
Концентрированная серная кислота с некоторыми неметаллами:



Серная кислота обладает всеми свойствами кислот.

Серная кислота, будучи двухосновной, образует два ряда солей: средние, называемые **сульфатами**, и кислые, называемые **гидросульфатами**.

Сульфаты образуются при полной нейтрализации кислоты щелочью (на 1 моль кислоты приходится 2 моля щелочи), а гидросульфаты — при недостатке щелочи (на 1 моль кислоты — 1 моль щелочи):

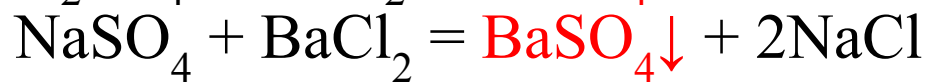
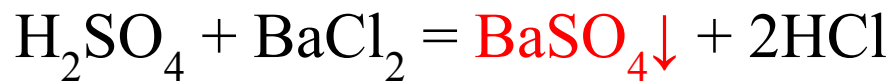


Многие соли серной кислоты имеют большое практическое значение.

Серная кислота и ее соли

Большинство солей серной кислоты растворимо в воде.

Соли CaSO_4 и PbSO_4 мало растворимы в воде, а BaSO_4 практически нерастворима как в воде, так и в кислотах. Это свойство позволяет использовать любую растворимую соль бария, например BaCl_2 , как реагент на серную кислоту и ее соли (точнее, на ион SO_4^{2-}):



При этом выпадает белый нерастворимый в воде и кислотах осадок сульфата бария.

ПРОИЗВОДСТВО СЕРНОЙ КИСЛОТЫ (1)



- ❑ ПЕРВАЯ СТАДИЯ - обжиг пирита в печи для обжига в "кипящем слое".
- ❑ ВТОРАЯ СТАДИЯ – каталитическое окисление SO_2 в SO_3 кислородом в контактном аппарате.
- ❑ ТРЕТЬЯ СТАДИЯ - поглощение SO_3 серной кислотой в поглотительной башне.

«Едва ли найдется другое, искусственно добываемое вещество, столь часто применяемое в технике, как серная кислота»

Д.И. Менделеев



Производство серной кислоты

1. Республика Корея
2. Япония
3. Канада
4. Индия
5. Германия

