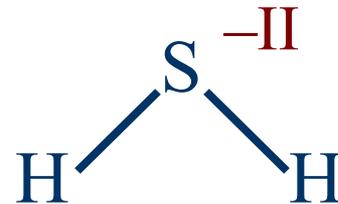
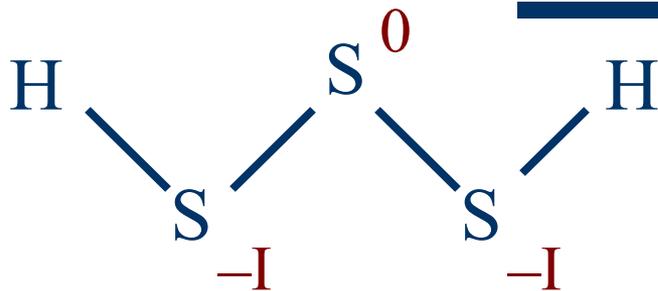


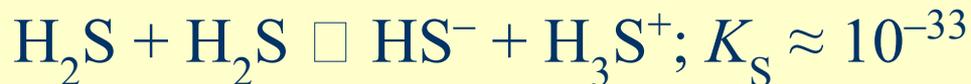
Общая и неорганическая химия. Лекция 20

Особенности химии серы.
Водородные и кислородные
соединения

Сульфаны H_2S_x ($x = 1 \div 8$)



- ◆ Сероводород – бесцветный, очень ядовитый газ с неприятным запахом (тухлых яиц), т.пл. $-85,54\text{ }^\circ\text{C}$, т.кип. $-60,35\text{ }^\circ\text{C}$.
- ◆ Молекула H_2S **диамагнитна, полярна** (дипольный момент $0,93\text{ Д}$).
- ◆ **Автопротолиз** в жидком сероводороде



Водный раствор H_2S (0,1 моль/л)

1. $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{H}_3\text{O}^+; K_{\text{K1}} = 1,05 \cdot 10^{-7}$
 2. $\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{S}^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+; K_{\text{K2}} = 1,23 \cdot 10^{-13}$
- ◆ $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HS}^-] = \sqrt{K_{\text{K1}} \cdot c_0}$
 - ◆ $[\text{S}^{2-}] \approx 1,23 \cdot 10^{-13}$ моль/л
 - ◆ при добавлении HCl (1 моль/л) концентрация $[\text{S}^{2-}]$ в сероводородной воде снижается до $\approx 1 \cdot 10^{-21}$ моль/л

Сульфиды

1. Растворимые в воде (катионы щелочных, щёлочноземельных элементов, аммония):



2. Бинарные (ковалентные):



3. Малорастворимые (см. далее)

Малорастворимые сульфиды

| Растворимые в разб. HCl | Растворимые в конц. HCl | Нерастворимые в кислотах-неокислителях |
|--|--|--|
| MnS (ПР $\approx 10^{-13}$) FeS (ПР $\approx 10^{-17}$) | CdS (ПР $\approx 10^{-28}$) CuS (ПР $\approx 10^{-36}$) SnS (ПР $\approx 10^{-28}$) PbS (ПР $\approx 10^{-28}$) | HgS (ПР $\approx 10^{-45}$) Bi ₂ S ₃ (ПР $\approx 10^{-105}$) |

Расчет концентрации сульфид-иона в растворе H_2S (0,1 моль/л)



$$[\dots]: \quad C_0 - x \qquad x \qquad x$$



$$[\dots]: \quad x - y \qquad y \qquad y + x$$

$$K_{\text{K2}} = \frac{[\text{S}^{2-}] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HS}^-]} = \frac{y \times (y + x)}{(x - y)} \approx \frac{y \times x}{x} = y$$

$$x \gg y$$

$$y = [\text{S}^{2-}] \approx K_{\text{K2}} = 1,23 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л}$$

Найдем $[S^{2-}]$ в р-ре: H_2S (0,1 моль/л) + HCl (1 моль/л)



$$[...]: \quad C_0 - x \qquad x \qquad x + C_1$$



$$[...]: \quad x - y \qquad y \qquad y + x + C_1$$



$$x \gg y; C_1 \gg x; C_0 \gg x$$

$$C_1$$

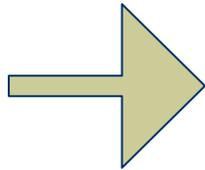
$$C_1$$

$$C_1$$

$$K_{K2} = \frac{[S^{2-}] \times [H_3O^+]}{[HS^-]} = \frac{y \times (y + x + C_1)}{(x - y)} \approx \frac{y \times C_1}{x}$$

$$K_{K1} = \frac{[HS^-] \times [H_3O^+]}{[H_2S]} = \frac{x \times (x + C_1)}{(C_0 - x)} \approx \frac{x \times C_1}{C_0}$$

$$K_{K2} = \frac{y \times C_1}{x}$$



$$y = [S^{2-}] \approx \frac{K_{K1} \times K_{K2} \times C_0}{C_1^2}$$

$$[HS^-] = x \approx \frac{K_{K1} \times C_0}{C_1}$$

$$y = [S^{2-}] \approx 1,29 \cdot 10^{-21} \text{ моль/л}$$

Условия осаждения: $C(M^{2+}) \times C(S^{2-}) \geq \text{ПР} (MS)$

- В кислотной среде не осаждаются MnS (ПР $\approx 10^{-13}$), FeS (ПР $\approx 10^{-17}$)
- В кислотной среде осаждаются CdS (ПР $\approx 10^{-28}$), CuS (ПР $\approx 10^{-36}$), SnS (ПР $\approx 10^{-28}$), PbS (ПР $\approx 10^{-28}$) и др.

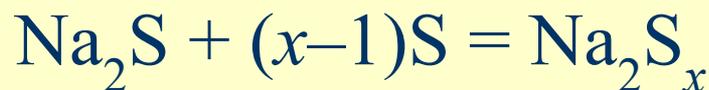
Восстановительные свойства

- ◆ $\text{H}_2\text{S} - 2e^- = \text{S} + 2\text{H}^+$; $\phi^\circ = +0,14 \text{ В}$ (pH < 7)
- ◆ $\text{HS}^- + \text{OH}^- - 2e^- = \text{S} + \text{H}_2\text{O}$; $\phi^\circ = -0,48 \text{ В}$
 $\text{S}^{2-} - 2e^- = \text{S}$; $\phi^\circ = -0,44 \text{ В}$ (pH > 7)
- ◆ $\text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 = 2\text{HI} + \text{S}$
 $\text{H}_2\text{S} + 4\text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = 8\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$
- ◆ $2\text{H}_2\text{S}$ (изб.) + $\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{S}$
 $2\text{H}_2\text{S} + 3 \text{O}_2$ (изб.) = $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2$

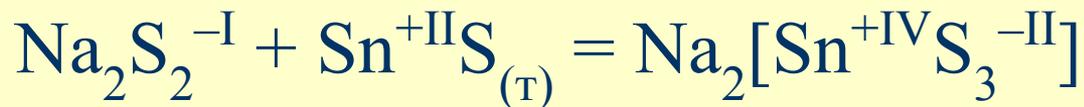
Получение

- ◆ В промышленности: $\text{H}_2 + \text{S} \square \text{H}_2\text{S}$
- ◆ В лаборатории: $\text{FeS} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}\uparrow$

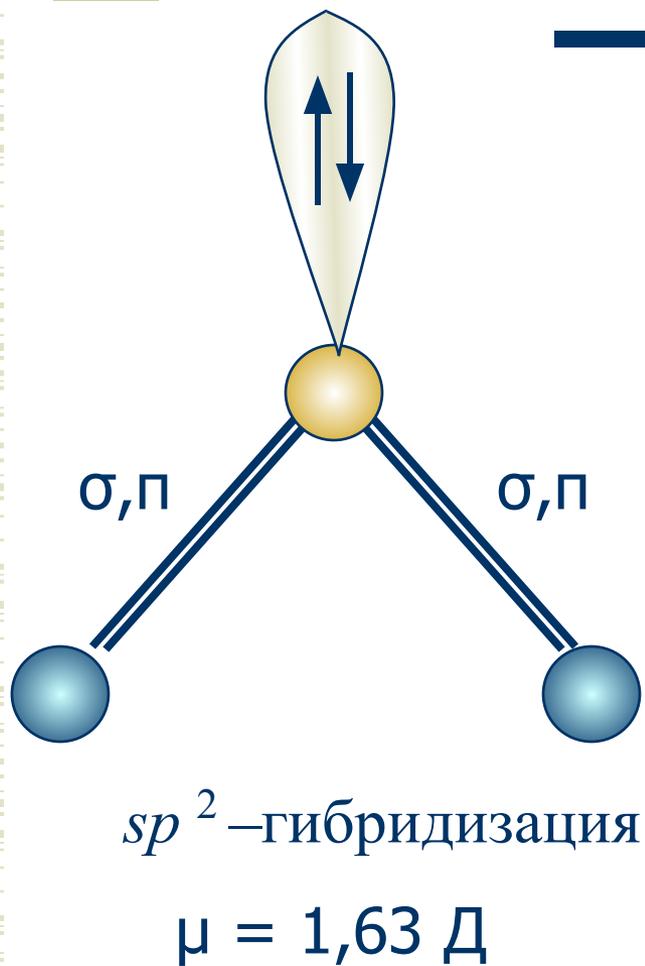
Полисульфиды:



Окислительные св-ва полисульфидов

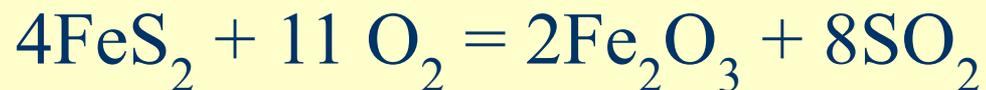


Кислородные соединения. SO_2



- ◆ SO_2 – бесцветный газ с резким запахом, термически устойчив, т. пл. = $-75,5 \text{ }^\circ\text{C}$, т. кип. = $-10,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

- ◆ Получение: **обжиг пирита**



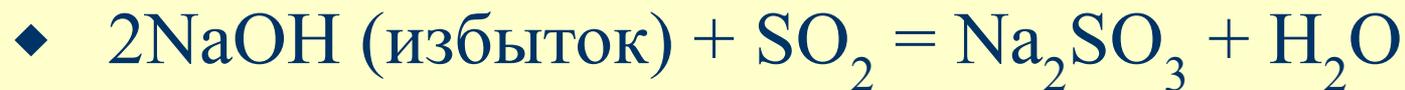
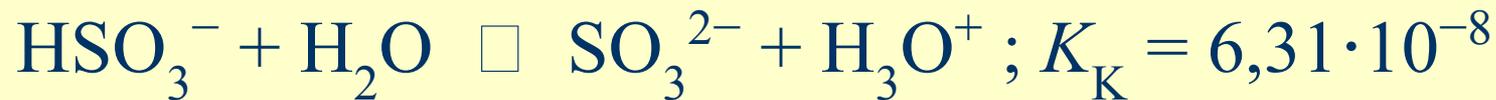
- ◆ **В лаборатории:**



В водном растворе:



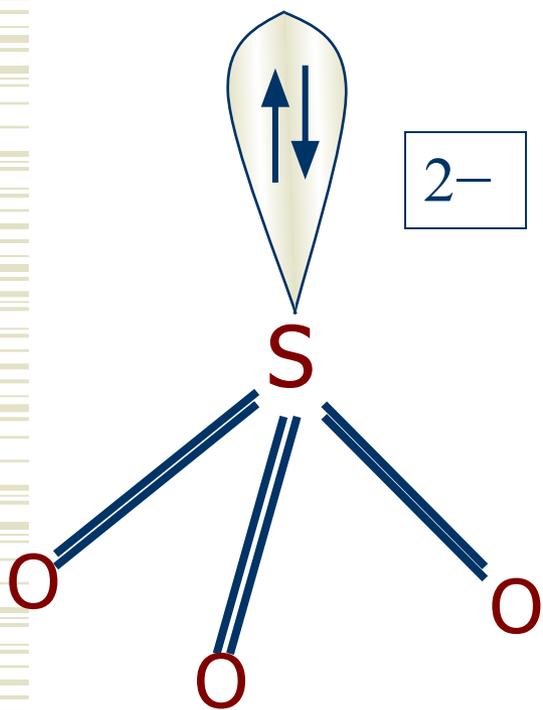
$$K_{\text{K}} = 1,66 \cdot 10^{-2}$$



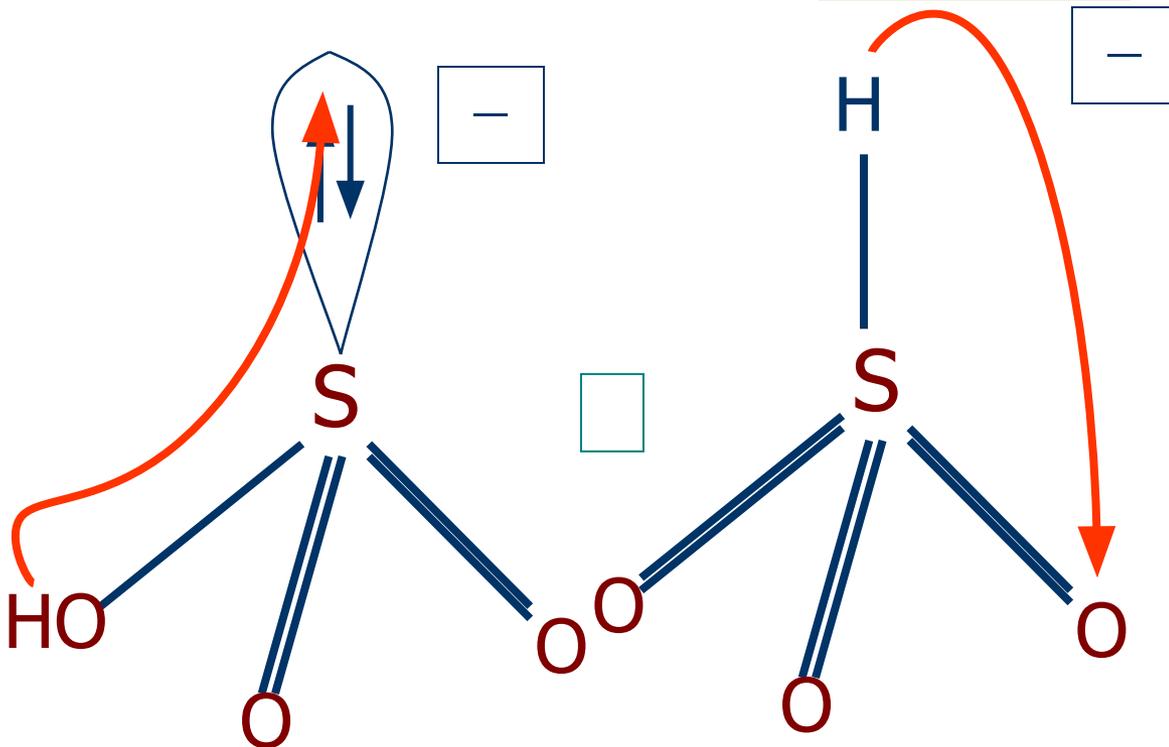
Окислительно-восстановительные свойства



Строение анионов SO_3^{2-} и HSO_3^-



Сульфит-ион



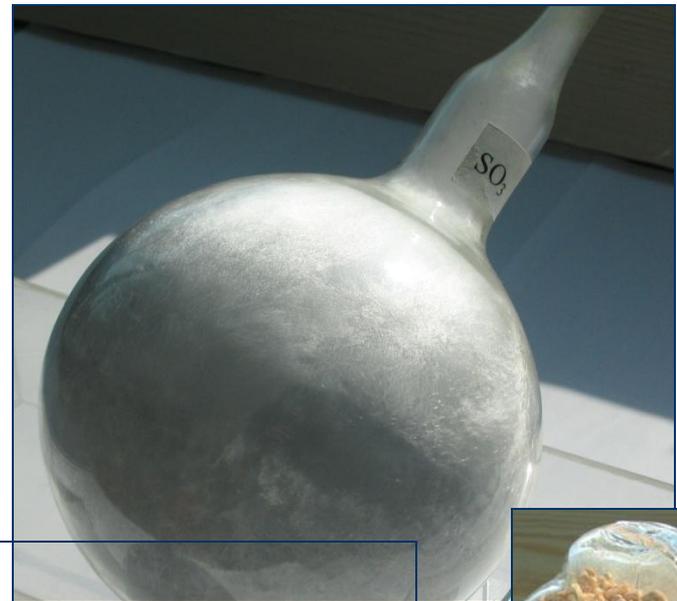
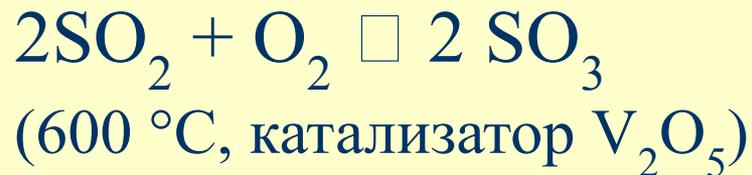
Гидросульфит-ион: **таутомерия**

Триоксид серы (SO_3)_x

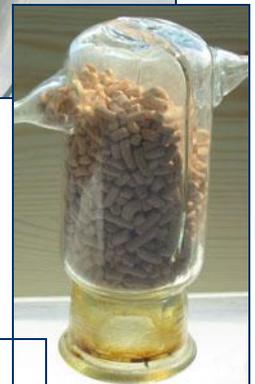
- ◆ полиморфные модификации α , β и γ (т. пл. 16,8 °С, 32,0 °С и 62,2 °С)

- ◆ возгоняется при нагревании

- ◆ **Получение:**

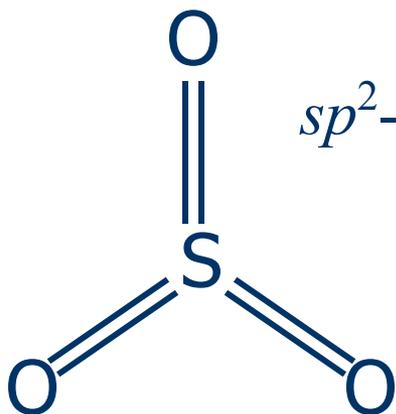


Препарат (SO_3)_x

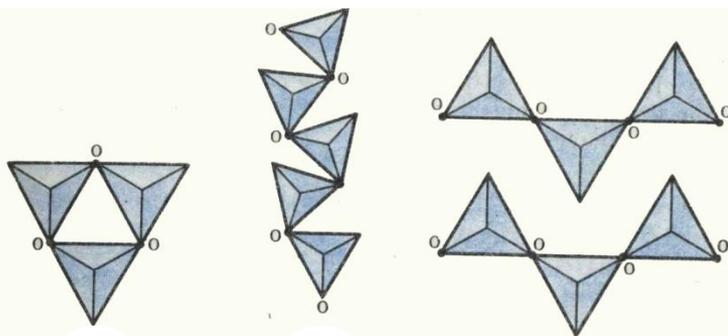


Катализатор V_2O_5

Молекула SO_3 – неполярная и диамагнитная

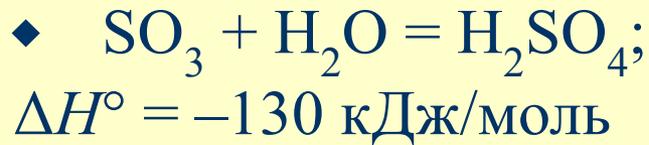


sp^2 -гибридизация

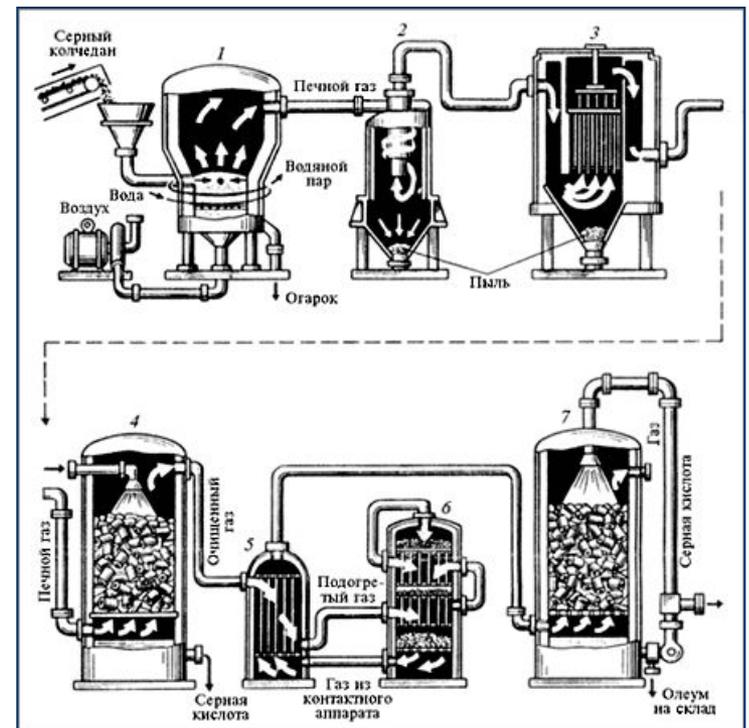


- ◆ α -модификация SO_3 – тример S_3O_9
- ◆ β -модификация - зигзагообразные цепочки, состоящие из тетраэдрических фрагментов $[\text{SO}_4]$
- ◆ в γ -модификация цепочки тетраэдров $[\text{SO}_4]$ объединяются в сетчатые слои.

SO₃ – кислотный оксид

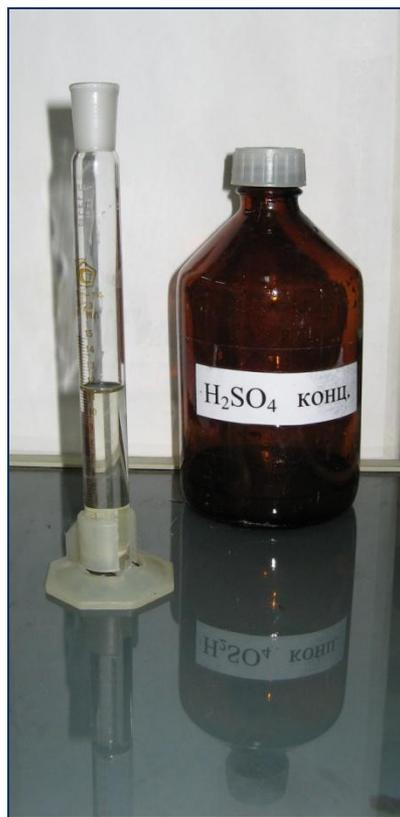


◆ в промышленности:



Сернокислотное производство

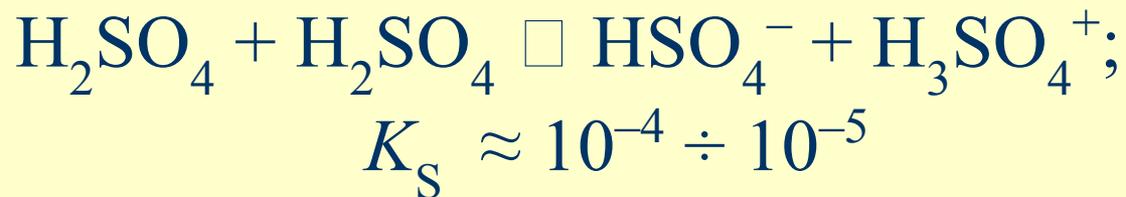
Серная кислота H_2SO_4



- ◆ H_2SO_4 – бесцветная вязкая жидкость, плотность $1,84 \text{ г/см}^3$, т. пл. $10,4 \text{ }^\circ\text{C}$.
- ◆ Причина аномалии свойств – водородные связи:

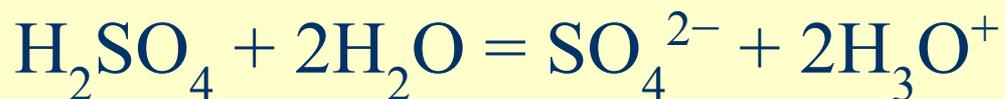


- ◆ **Автопротолиз:**

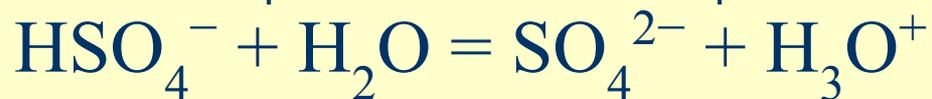


H_2SO_4 в водной среде

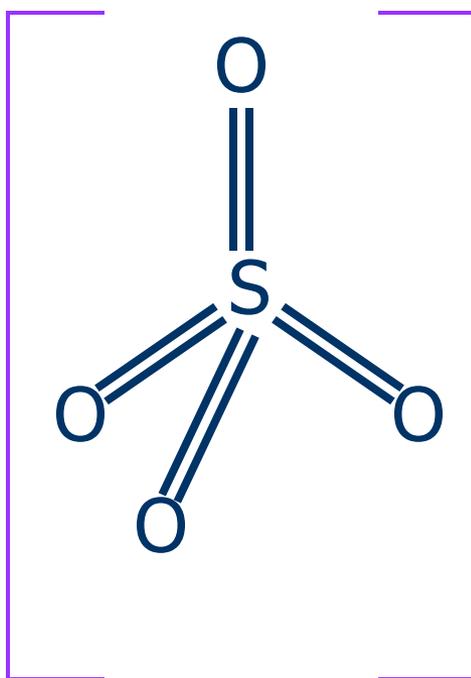
- ◆ в разбавленном водном растворе H_2SO_4 – **сильная двухосновная кислота**:



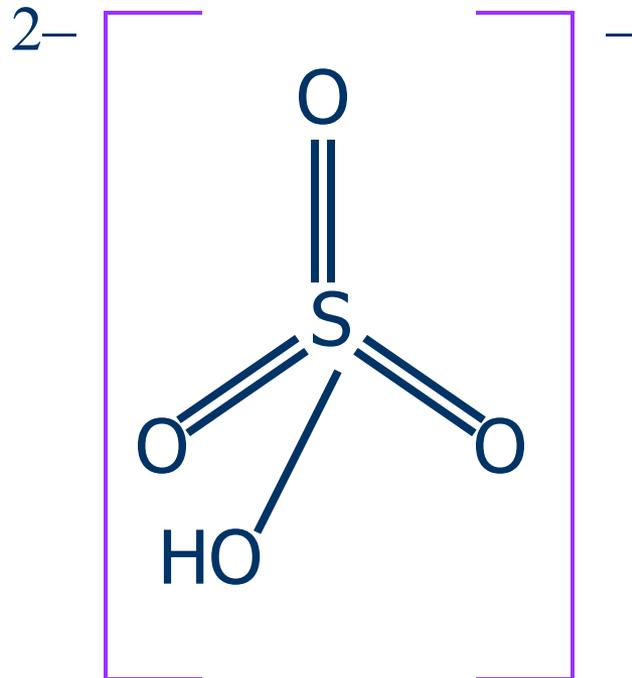
- ◆ в водных растворах солей-гидросульфатов $\text{pH} < 7$ (**протолиз иона HSO_4^-**):



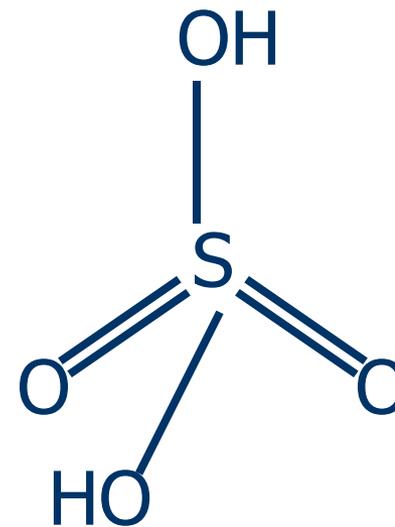
Строение (sp^3 -гибридизация)



Сульфат-ион



Гидросульфат-ион



Серная кислота



Купоросы $M\text{SO}_4 \cdot 5(7)\text{H}_2\text{O}$
(M – Cu, Fe, Ni, Mg ...)

Медный купорос



Квасцы $M^I M^{III}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (M^I –
Na, K, NH_4 ..., M^{III} – Al, Ga, Cr...)



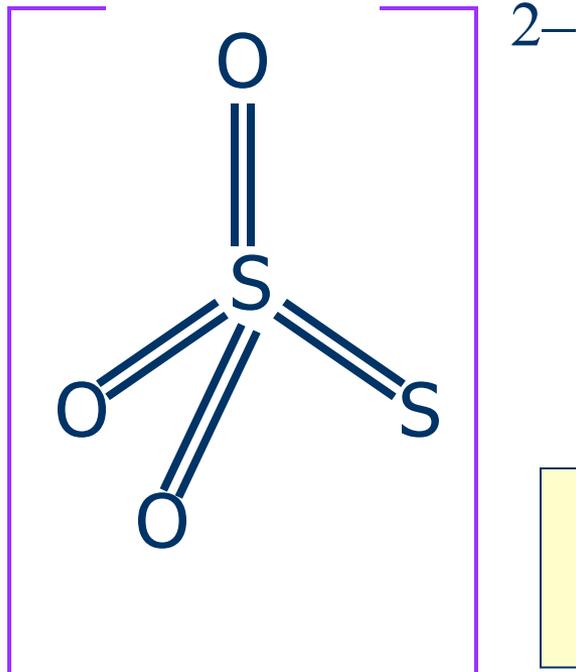
Алюмокалиевые и хромока-
лиевые квасцы

Шёниты $M_2^I M^{II}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M^I
– Na, K... , M^{II} – Mg, Zn, Co...)



O- и S-аналоги

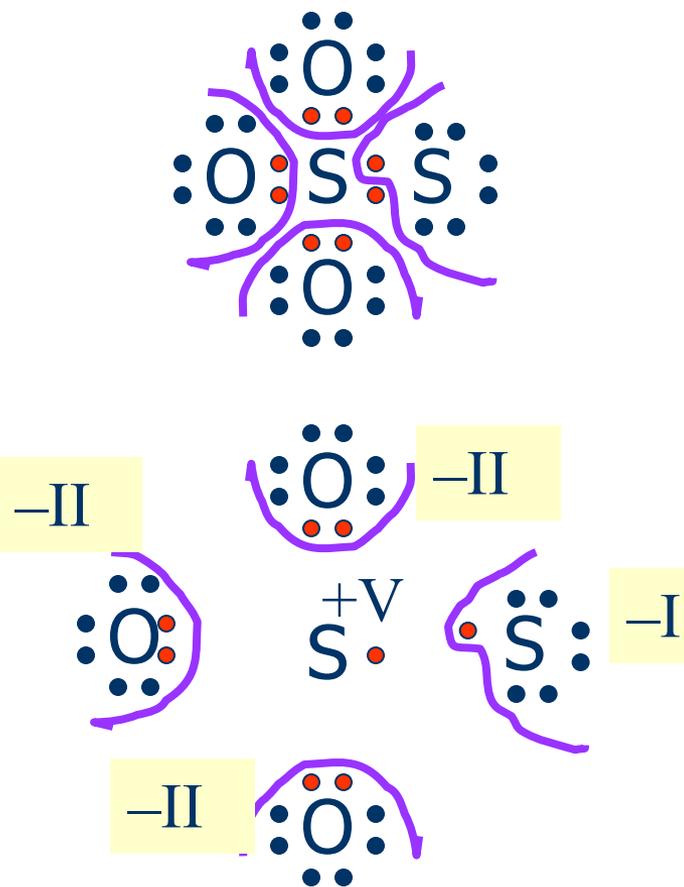
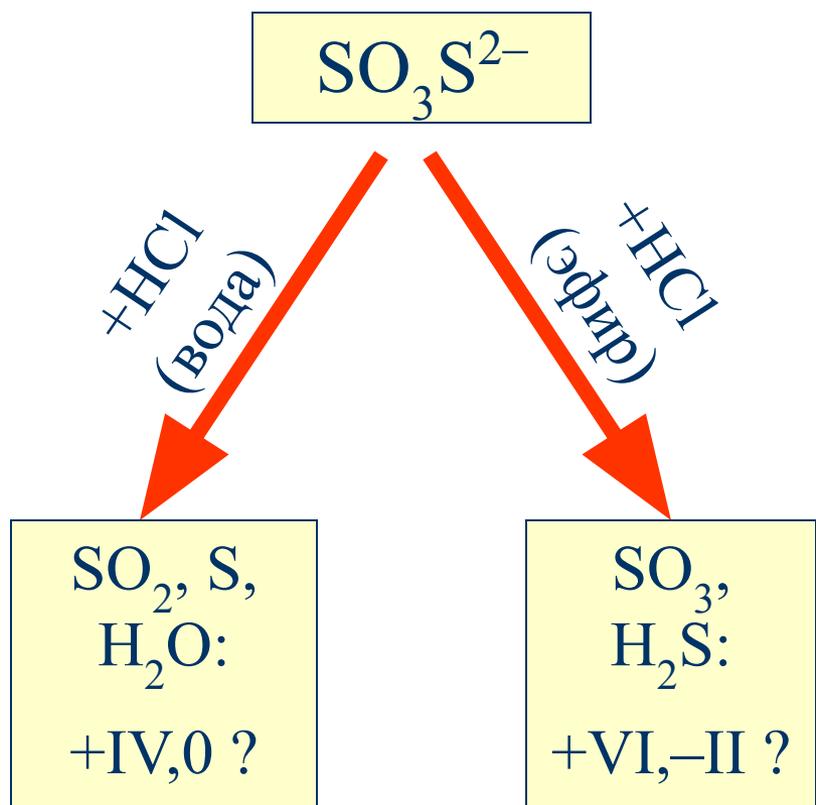
Тиосульфат-ион
 SO_3S^{2-}



Тиосульфат натрия

Получение: $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S} = \text{Na}_2\text{SO}_3\text{S}$
(+t, водн.р-р)

Тиосульфат-ион: степени окисления серы



Химические свойства

- ◆ $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2\uparrow + \text{S}\downarrow$
 $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} - 4e^- = 2\text{SO}_2 + 2\text{H}^+$
 $\text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$
- ◆ $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 4\text{Cl}_2 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{HCl}$
 $\text{SO}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} - 8e^- = 2\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+, \phi^\circ = +0,275 \text{ B}$
 $\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$
- ◆ $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{I}_2 = 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ (тетратионат)
 $2\text{SO}_3^{2-} - 2e^- = \text{S}_4\text{O}_6^{2-}, \phi^\circ = +0,015 \text{ B}$
 $\text{I}_2 + 2e^- = 2\text{I}^-$

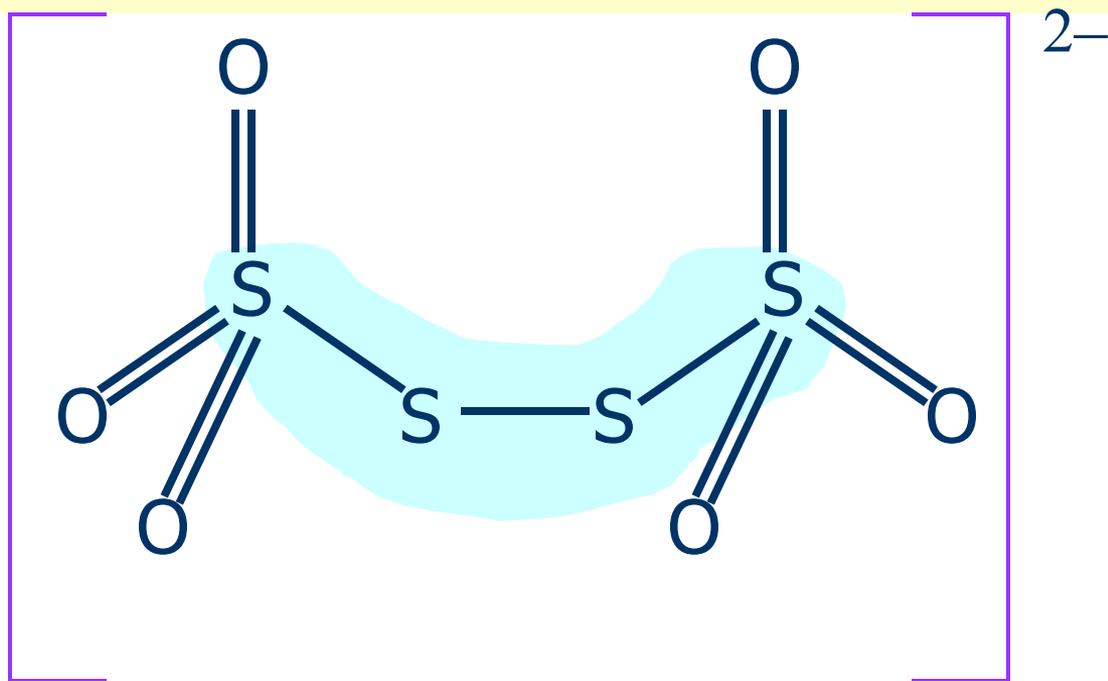
Применение в аналитической химии: иодометрия

- ◆ $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 =$
 $= \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- ◆ $2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{KI} =$
 $= 2\text{CuI}\downarrow + \text{I}_2 + 4\text{KNO}_3$
- ◆ $\text{KI} + \text{I}_2 = \text{K}[\text{I}(\text{I})_2]$
- ◆ $\text{K}[\text{I}(\text{I})_2] + 2\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S} =$
 $= \text{KI} + 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$

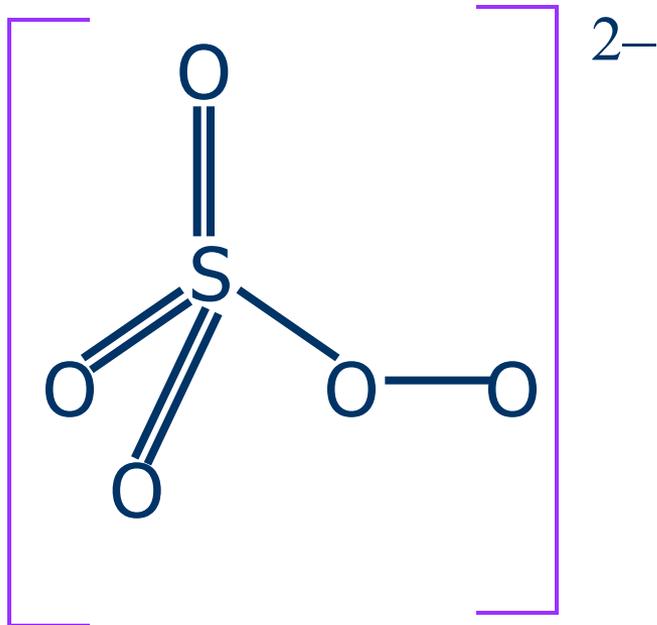


Полиотионаты – соли полиотионовых кислот $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$ ($n = 4 \div 6$)

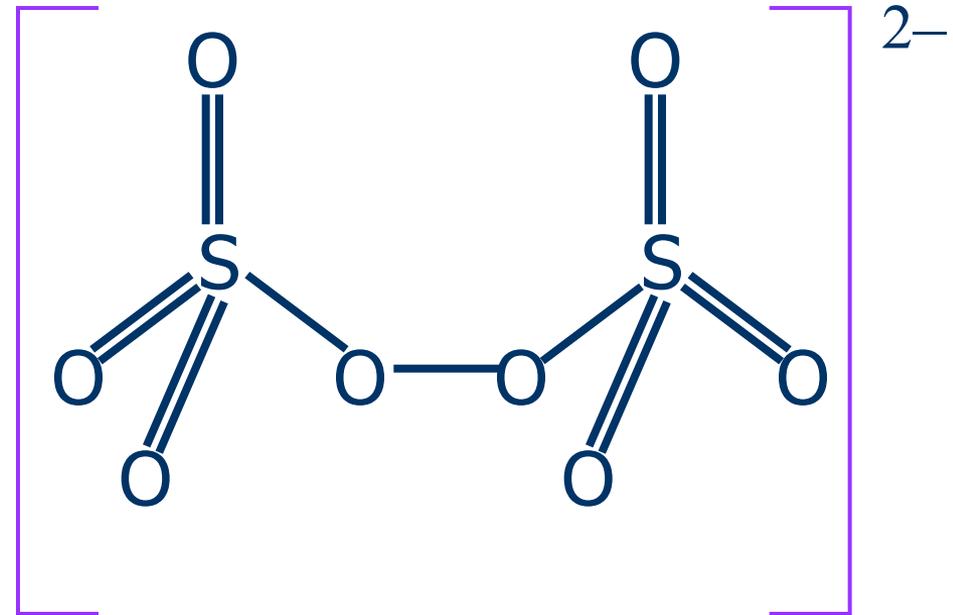
- ◆ Строение тетраионат-иона: цепочка из 4-х атомов серы:



Пероксосульфаты – сильные окислители



Пероксосульфат-ион
 $\text{SO}_3(\text{O}_2)^{2-}$



Пероксодисульфат-ион
 $\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2)^{2-}$