ПРАКТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Сера

Р. Рипан, И. Четяну.

(часть книги РУКОВОДСТВО К ПРАКТИЧЕСКИМ РАБОТАМ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ).

ПОЛУЧЕНИЕ

В промышленности серу получают методом Фраша и другими методами.

В лаборатории ее получают преимущественно окислением ионов S^{2-} до свободной серы:

$$S^{2-} - 2e = S$$

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРЫ ДЕЙСТВИЕМ СОЛЯНОЙ ИЛИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ НА РАСТВОР ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ

$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$

Реакция протекает по уравнению

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl = H_2S_2O_3 + 2NaCl$$

$$H_2S_2O_3 = S + SO_2 + H_2O.$$

Опыт. В небольшом количестве воды в пробирке растворяют кристаллик $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ и приливают разбавленной HCl или H_2SO_4.

Помутнение раствора в пробирке происходит в результате выделения коллоидной серы.

Для удаления серы коллоидный раствор кипятят в чашке с мелкими кусочками фильтровальной бумаги, затем фильтруют.

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРЫ ОКИСЛЕНИЕМ СЕРОВОДОРОДА ХЛОРОМ, БРОМОМ И ИОДОМ

Уравнения реакций:

H_2S (раствор)+ Cl_2 = 2HCl (раствор)+ S+ 69,3 *ккал,*

H_2S (газ) + Cl_2 = 2HCl (газ)+S + 39,2 *ккал,*

H_2S (раствор)+ Br_2 = 2HBr (раствор) + S + 55,1 *ккал,*

H_2S (газ) + Br_2 = 2HBr (газ) + S +19,6 *ккал,*

H_2S (раствор) + I_2 (раствор) = 2HI (раствор) + S + 16,9 *ккал.*

Иод разлагает H_2S только в растворе.

Опыт. К свежеприготовленному раствору сероводорода приливают свежеприготовленной хлорной воды, бромной воды и раствора иода в иодиде. Во всех

случаях из-за окисления сероводорода образуется похожий на молоко коллоидный раствор серы.

Действие газообразного хлора на сероводородную воду рассматривалось в разделе свойств хлора.

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРЫ ОКИСЛЕНИЕМ СЕРОВОДОРОДА АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

Реакция протекает по уравнению

$$3H_2S + 2HNO_3 = 3S + 2NO + 4H_2O$$

При пользовании дымящей азотной кислотой процесс идет до образования серной кислоты по уравнению

$$8HNO_3 + 3H_2S = 3H_2SO_4 + 8NO + 4H_2O$$

Опыт. К сероводородной воде приливают азотной кислоты; вода мутнеет, становится похожей на молоко из-за образующегося коллоидного раствора серы. Если же несколько капель подогретой концентрированной HNO_3 (уд. вес 1,40) прибавить в цилиндр, наполненный газообразным H_2S, на стенках цилиндра оседают крупинки серы. Во втором случае реакция протекает с легким взрывом.

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРЫ ОКИСЛЕНИЕМ СЕРОВОДОРОДА ПЕРМАНГАНАТОМ КАЛИЯ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Уравнение реакции:

$$2KMnO_4 + 5H_2S + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5S + 8H_2O$$

Обладая кислотными свойствами, сероводород может реагировать следующим образом:

$$2KMnO_4 + 3H_2S = 2MnO_2 + 2KOH + 3S + 2H_2O$$

Перманганат калия может окислять сероводород и следующим образом:

$$8KMnO_4 + 3H_2S = 3K_2SO_4 + 8MnO_2 + 2KOH + 2H_2O$$

Опыт. Коллоидный раствор серы можно получить, если пропускать газообразный сероводород через смесь разбавленных растворов $KMnO_4$ и H_2SO_4 или добавить сероводородной воды к разбавленному раствору перманганата калия. При этом, кроме появления мути (коллоидной серы), наблюдают исчезновение фиолетовой окраски (характерной для перманганата) в связи с образованием бесцветного раствора соли двухвалентного марганца или появление темно-коричневого окрашивания (характерного для двуокиси марганца).

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРЫ ОКИСЛЕНИЕМ СЕРОВОДОРОДА БИХРОМАТОМ КАЛИЯ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Реакция протекает по уравнению

$$K_2Cr_2O_7 + 3H_2S + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 3S + 7H_2O$$

Опыт. Приливая сероводородной воды к смеси разбавленных растворов $K_2Cr_2O_7$ и H_2SO_4 (или пропуская сероводород), наблюдают появление коллоидной серы и переход оранжевой окраски бихромата в зеленую окраску, характерную для солей трехвалентного хрома.

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРЫ ОКИСЛЕНИЕМ СЕРОВОДОРОДА ХЛОРНЫМ ЖЕЛЕЗОМ

Реакция протекает по уравнению

$$2FeCl_3 + H_2S = 2FeCl_2 + 2HCl + S$$

Опыт. При действии на раствор хлорного железа сероводородной водой выпадает коллоидная сера, вызывающая помутнение раствора; характерная для соединений трехвалентного железа желтая окраска переходит в зеленую, свойственную для соединений двухвалентного железа.

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРЫ ИЗ ПОЛИСУЛЬФИДОВ ИЛИ СУЛЬФИДОВ ПРИ ИХ СТАРЕНИИ ИЛИ ОКИСЛЕНИИ

При окислении сульфидов или полисульфидов выделяется сера. При действии азотной кислоты на сульфиды или полисульфиды аммония выделяется сероводород, окисляющийся затем до серы.

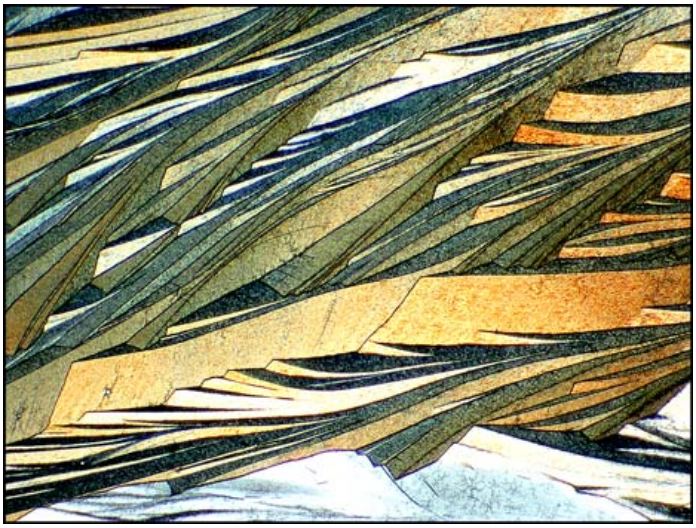
СВОЙСТВА СЕРЫ.

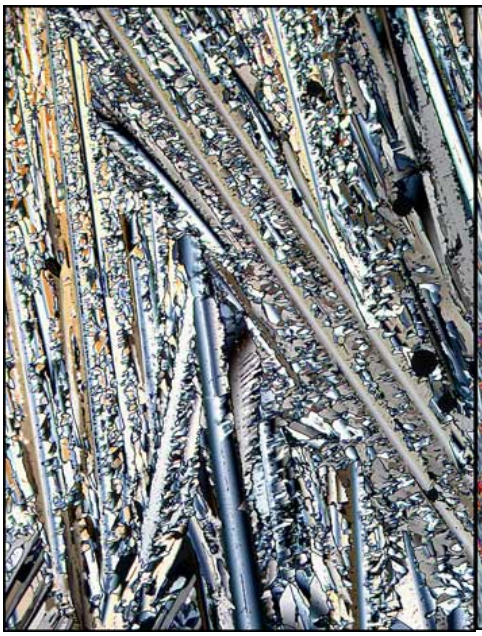
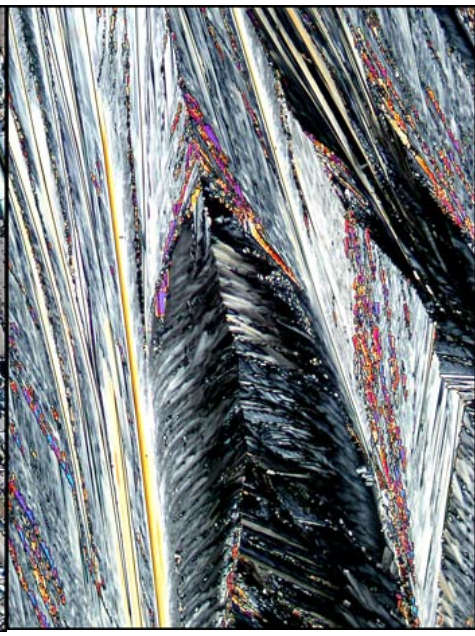
ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В обычных условиях сера — твердое, кристаллическое или аморфное вещество.

Кристаллическая сера может быть ромбической и моноклинной. Различие между этими двумя формами, а также и некоторые различия в их свойствах обусловлены разным строением их кристаллической решетки. При 95,6° ромбическая сера, не плавясь, превращается в моноклинную серу. Микрокристаллическая сера называется серным цветом. Как кристаллическая, так и аморфная сера могут образоваться из серы коллоидной.

Сера



Так выглядят тонкие пленки серы в поляризационный микроскоп

Опыт. *Получение серного цвета перегонкой комовой серы.* Для опыта пользуются прибором, схематически изображенным на рис. 139. В зажиме штатива закрепляют реторту с тубусом емкостью 100 *мл,* в которую кладут несколько комочков серы. Шейку реторты обертывают стеклянной ватой и вводят в колбу емкостью 4—5 *л.* Для предохранения колбы от нагревания между нею и ретортой устанавливают асбестовый картон.

Во вставленной в тубус реторты стеклянной трубке поступает углекислый газ, который переносит пары серы из реторты в колбу и препятствует воспламенению серы при слишком сильном нагревании реторты.

В результате перегонки в колбе конденсируются микрокристаллы серы.

Серный цвет

За неимением реторты опыт проводят в изогнутой пробирке. Так как в этом случае углекислым газом не пользуются, то нагревание ведут осторожно, чтобы сера не воспламенилась.

Серный цвет можно также получить путем конденсации паров серы на стенках чашки, которую держат над пробиркой с подогреваемой серой.

При воспламенении серы пробирку накрывают куском асбестового картона.

Опыт. *Получение ромбической серы из ее раствора в сероуглероде или толуоле.* Из-за токсичности и огнеопасности растворителей опыт проводят под тягой, вдали от огня; пары растворителей ядовиты.

В небольшую колбочку наливают 10—15 *мл* сероуглерода, добавляют немного порошка серы и непрерывно взбалтывают. Если сера долго не растворяется, колбочку можно слегка подогреть, опустив ее в стакан с горячей водой. Затем раствор фильтруют через сухой или смоченный сероуглеродом складчатый фильтр. Фильтрат наливают в чашку или кристаллизатор и оставляют под тягой. После испарения растворителя в сосуде остаются ромбические кристаллики серы, которые можно рассмотреть невооруженным глазом, а лучше через бинокулярную лупу или в микроскоп.

Кристаллы ромбической серы

Количество серы, необходимое для получения насыщенного раствора в сероуглероде, можно определить с помощью табл. 8 растворимости серы при различных температурах (в граммах на 100 *г* CS_2).

Таблица 8

Температура, °C	0	20	40	60	80	100
Растворимость серы в CS_2, *г*/100 *г*	18,0	29,5	50,0	66,0	79,0	92,0

Вместо сероуглерода можно воспользоваться толуолом $C_6H_5CH_3$, представляющим собой бесцветную, горючую жидкость; толуол испаряется медленнее и растворяет меньше серы, чем сероуглерод.

Колбочку емкостью 50—100 *мл* с 17—34 *мл* толуола и небольшим количеством

Моноклинная сера

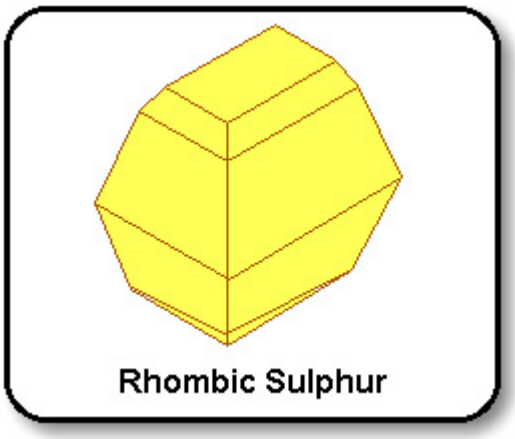
серы закрывают пробкой, в которую вставляют стеклянную трубку длиной 25—30 *см* и диаметром 6—8 *мм;* эта трубка служит вертикальным холодильником; в ней толуол конденсируется и стекает обратно в колбочку.

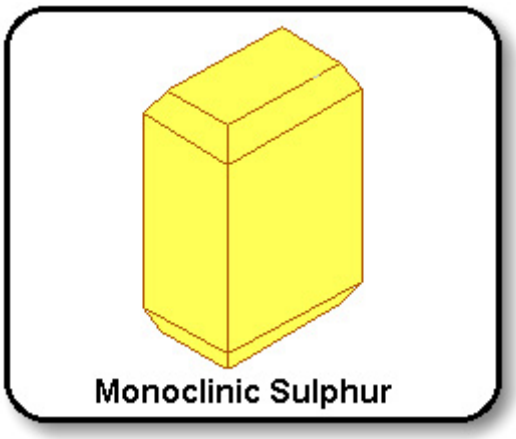
Колбочку с толуолом и серой нагревают до кипения при непрерывном взбалтывании, затем, когда сера растворится, раствор выливают в кристаллизатор и оставляют до испарения толуола. В этом случае также образуются ромбические кристаллы, но более мелкие; испарение, толуола протекает медленнее, чем сероуглерода.

Сера, которая образовалась в процессе синтеза хлористого сульфурила:
$S_2Cl_2 + SO_3 = SOCl_2 + SO_2 + S$

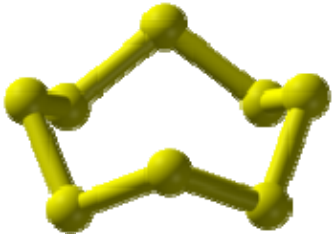
Опыт. *Получение моноклинной серы.* Фарфоровый тигель да $^3/_4$ наполняют серой и нагревают приблизительно до 200°. Когда в результате охлаждения на поверхности серы образуется твердая корка, ее протыкают в двух противоположных сторонах гвоздем и сливают незастывшую серу через одно из отверстий в кристаллизатор с холодной водой. Второе отверстие служит для доступа воздуха.

После удаления корки наблюдают образовавшиеся в тигле блестящие игольчатые кристаллы моноклинной серы, которые через некоторое время становятся матовыми, хрупкими и переходят в устойчивую форму ромбической серы.





Форма кристаллов ромбической и моноклинной серы



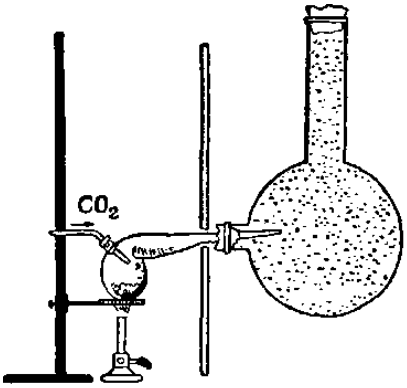
Как ромбическая, так и моноклинная сера состоит из молекул S_8

Опыт. *Получение аморфной серы.* Аморфную серу получают быстрым охлаждением серы, нагретой до 155°; аморфная сера остается в качестве отхода при растворении комовой серы в сероуглероде или в результате химических реакций, проведенных при низкой температуре, например при разложении хлористой серы водой:

$$2S_2Cl_2+2H_2O = SO_2 + 4HCl + 3S$$

Если аморфную серу продержать некоторое время при 100°, она переходит в ромбическую.

Опыт. *Получение пластической серы.* Пластическую серу можно получить, если нагреть серу до 444,6° и вылить тонкой струей в стакан с холодной водой. Чтобы



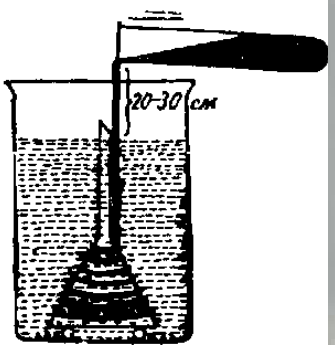
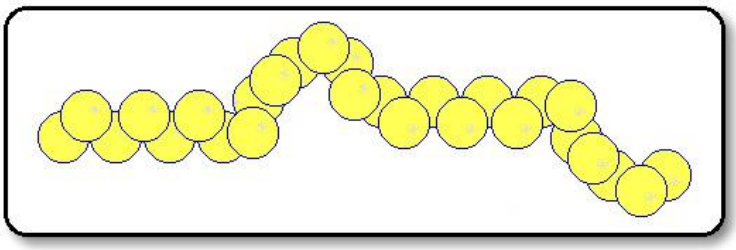


Рис 139 и Рис. 140

Упрощенный вариант получения пластической серы

образующиеся нити пластической серы не слипались между собой, серу выливают в воду над опрокинутой воронкой, производя одновременно вращательные движения (рис. 140). Если при плавлении или выливании сера вспыхнет, пробирку прикрывают

Пластическая сера, которая образовалась из вулканических газов



Фрагмент молекулы пластической серы

крышкой от тигля либо кусочком асбестового картона.

Через некоторое время эластичная сера теряет свои пластические свойства и становится хрупкой. Пластическая сера лишь частично растворима в сероуглероде.

При быстром охлаждении не доведенной до кипения серы получается твердая сера, лишенная пластичности.

Опыт. *Получение суспензии серы.* Полученный при длительном встряхивании серы в спирте раствор вливают в воду; наблюдают появление мути, которая не задерживается фильтром.

Сера — твердое, хрупкое вещество желтого цвета. В лаборатории обычно пользуются серой в виде серного цвета или черенковой.

Точка плавления ромбической серы 112,8°, а моноклинной — 119°. Точка кипения 444,6°.

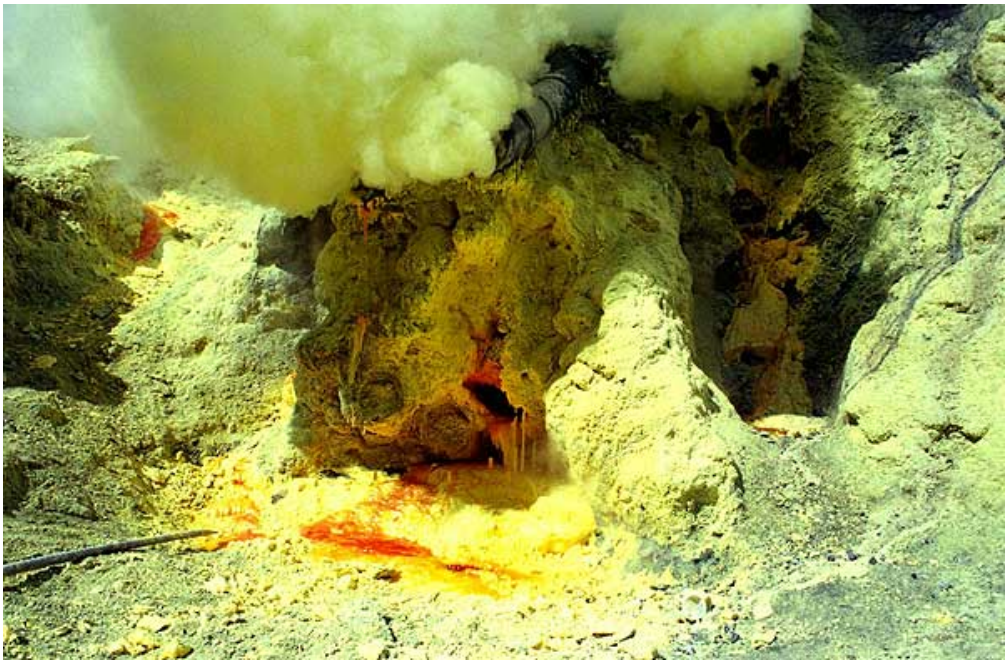
Опыт. *Поведение серы при различных температурах.* В пробирку, укрепленную в металлическом или деревянном держателе, насыпают до одной трети серы и постепенно нагревают над газовой горелкой. При нагревании слышится потрескивание разрушающихся кусочков серы; сера — плохой проводник тепла.

При 119° сера плавится и превращается в легко подвижную прозрачную, желтую жидкость, похожую на янтарь.

В дальнейшем при температуре около 150° жидкая сера приобретает красновато-бурый цвет; при 187° она превращается в бурую вязкую массу, при 200° становится почти черной и по вязкости похожей на смолу, при 400° снова переходит в легкоподвижную жидкость темно-коричневого цвета, а при 444,6° закипает, образуя желто-оранжевые пары.

Те же превращения происходят с серой и при ее охлаждении, но в обратном порядке. Пары серы могут конденсироваться, минуя жидкую фазу. Изменение свойств

Автоцистерна для перевозки жидкой серы



Жидкая сера, которая образовалась в результате вулканической деятельности

серы при ее нагревании объясняется изменением ее молекулярного состава. При разных температурах сера представляет собою различные аллотропические видоизменения с молекулярными формулами S_8, S_6, S_4, S_2.

При комнатной температуре молекула серы соответствует формуле S_8, при 160° находятся в равновесии молекулы S_8 и S_e, а в парах серы имеет место равновесие между молекулами S_8, S_e, S_4, S_2.

Повышение температуры ведет к смещению равновесия в сторону двухатомных молекул; распад на отдельные атомы начинается с 1500°.

Удельный вес ромбической серы 2,06; моноклинной — 1,96.

Сера растворяется в сероуглероде CS_2, толуоле C_6H_5—CH_3, бензоле C_6H_6, анилине C_6H_5—NH_2, этиловом эфире $C_2H_5OC_2H_5$, каучуке и скипидаре.

О получении ромбической серы путем рекристаллизации из сероуглерода или толуола уже говорилось при рассмотрении ее агрегатных состояний.

В табл. 9 приводятся данные о растворимости серы в безводном бензоле в зависимости от температуры (в граммах на 100 г бензола).

Таблица 9

Температура, °С	0	20	40	60	80	100
Растворимость						
в C_6H_6, г/100 г						
C_6H_6	1,0	1,7	3,2	6,0	10,5	17,5

Очистка серы. Серу очищают возгонкой, перекристаллизацией из различных растворителей и плавлением с последующим фильтрованием через стеклянную вату.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Элементарная сера может окислять водород и металлы (при этом она восстанавливается до отрицательно заряженной двухвалентной серы по схеме Э + *2е* = $Э^{2-}$) и восстанавливать концентрированную серную и азотную кислоты (сера при этом окисляется до четырех- или шестивалентного состояния по схемам: Э — 4е = $Э^{4+}$ и Э —6е = $Э^{6+}$).

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СЕРЫ

Соединение серы с водородом описывается в опытах получения сероводорода.

Опыт. *Получение черного сульфида ртути.* Уравнение реакции:

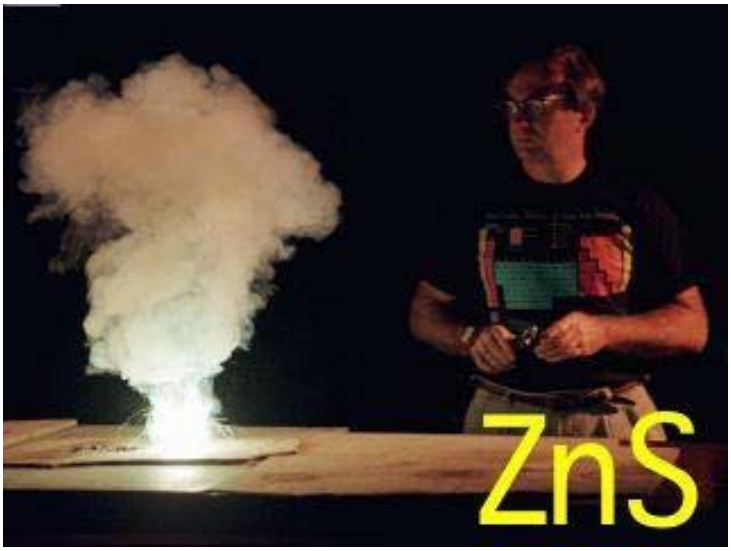
$$Hg + S \text{ (ромбическая)} = HgS + 10{,}9 \textit{ ккал.}$$

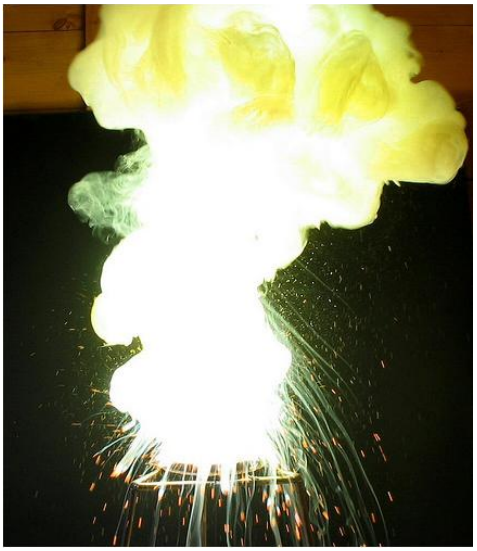
Черный сульфид ртути получают простым растиранием в фарфоровой ступке на холоду серного цвета с ртутью. Если один из элементов взять в избытке по сравнению с теоретически необходимым количеством, то он остается непрореагировавшим. Чтобы очистить полученный сульфид HgS, его обрабатывают в большой чашке концентрированной азотной кислотой при подогревании под тягой.

Опыт. *Получение белого сульфида цинка.* Реакция протекает по уравнению

$$Zn + S \text{ (ромбическая)} = ZnS + 41{,}3 \textit{ ккал.}$$

Приготовленную из 6 г порошка цинка и 3 г серного цвета однородную смесь насыпают кучкой на металлический лист или асбестовый картон и поджигают при





Реакция серы и цинка

помощи лучинки или газовой горелки. Происходит сильная вспышка; реакция протекает с выделением большого количества энергии.

При проведении опыта нельзя наклоняться над смесью серы с цинком и нельзя проделывать опыт в пробирке.

Образующийся сульфид цинка в виде белого облака поднимается вверх. Опыт следует проводить под тягой.

Опыт. *Получение сульфида алюминия.* Реакция протекает по уравнению

$$2Al + 3S \text{ (ромбическая)} = Al_2S_3 + 126 \textit{ ккал.}$$

На металлическом листе подогревают однородную смесь 2,7 *г* порошка алюминия и 4,8 *г* серы. В этом случае также происходит сильная вспышка и образуется белый сульфид алюминия.

В воде сульфид алюминия подвергается гидролизу по схеме

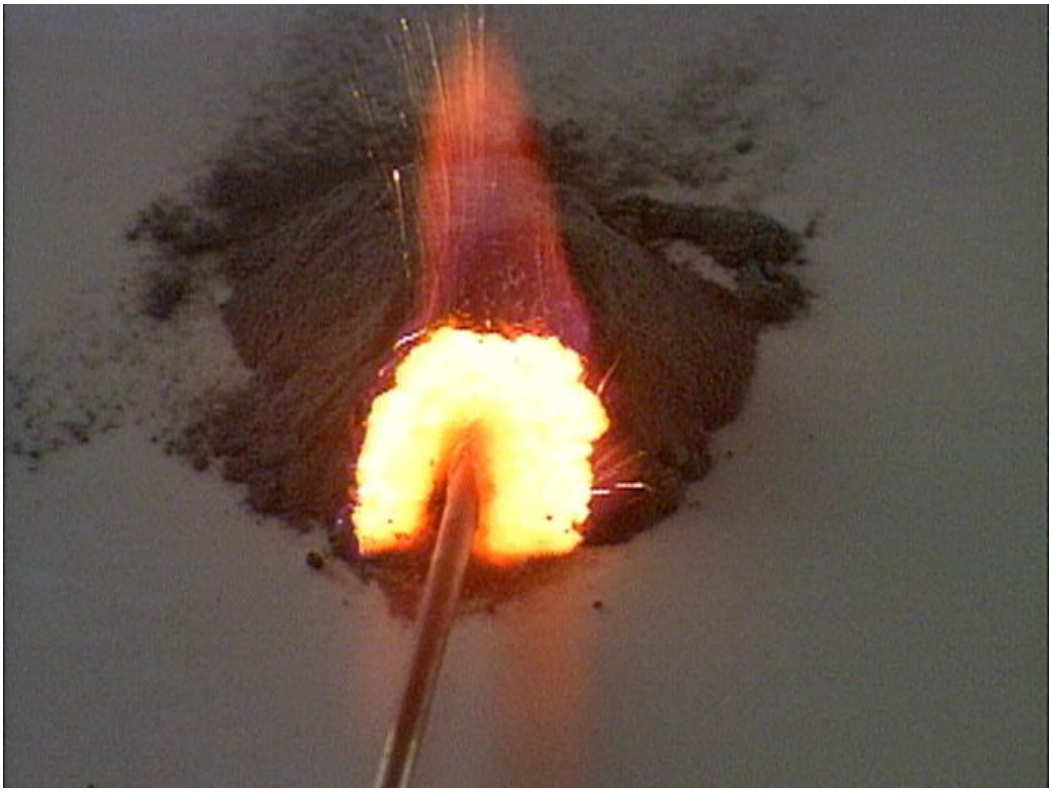
$$Al_2S_3 + 6HOH = 2Al(OH)_3 + 3H_2S + 74 \textit{ ккал.}$$

Опыт. *Получение сульфида железа.* Уравнение реакции:

$$Fe + S \text{ (ромбическая)} = FeS + 23{,}1 \textit{ ккал.}$$

Сульфид железа темного цвета получают при нагревании в пробирке однородной смеси 5,6 *г* порошка железа с 3,2 *г* порошка серы. Благодаря выделению большого количества тепла начавшаяся реакция продолжается без подогревания извне.

Сульфид железа можно получить также при сжигании тонкой железной проволочки в парах серы или при соединении на холоду влажного порошка железа с серой (вулкан Лемери). Если в склянке смешать 2 части железных опилок с одной частью серы и смочить смесь небольшим количеством воды, то через некоторое время



Реакция смеси серы и железа

образуется сульфид железа; при этом за счет теплоты реакции выделяются пары воды.

Для проверки свойств образовавшегося сульфида действуют на него разбавленной соляной кислотой.

Опыт. *Получение сульфида меди (II).* Реакция протекает по уравнению

$$Cu + S \text{ (ромбическая)} = CuS + 11{,}6 \textit{ ккал.}$$

В пробирке диаметром 2,5—3 *см,* укрепленной в зажиме штатива над чашкой или подносом с песком, нагревают серу сначала осторожно, затем сильно до начала ее кипения. В пары серы вносят медную фольгу (тонкую проволоку или пучок проволочек). Медь воспламеняется и сгорает. Опыт удается лучше, если медь предварительно подогреть.

Медную фольгу вносят в пары при помощи металлических щипцов.

Образующийся сульфид меди имеет темно-синий цвет. Если в колбу с кипящей серой всыпать немного медных опилок, они воспламеняются и сгорают.

ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СЕРЫ

Опыт. *Горение серы на воздухе.* Уравнение реакции: $S + O_2 = SO_2 + 71$ *ккал.*

Серу в порошке или черенковую поджигают от пламени газовой горелки на крышке тигля или металлическом листе. Сера сгорает синим пламенем, распространяя резкий

Плавление и горение серы

запах образующегося бесцветного сернистого ангидрида (двуокиси серы).

Точка воспламенения серы 360°.

Полученная двуокись серы дымит на воздухе из-за того, что содержит небольшое количество сгрного ангидрида (твердого белого вещества).

Соединение серы с кислородом, выделяющимся при разложении хлората калия, описывалось в разделе, посвященном хлоратам.

Опыт. *Восстановление концентрированной азотной кислоты действием серы.* Реакция протекает по уравнению

$$S + 2HNO_3 = H_2SO_4 + 2NO.$$

В пробирке нагревают до кипения 2—3 *мл* концентрированной HNO_3 с небольшим количеством серы. При этом азотная кислота восстанавливается до окиси азота, а сера окисляется до серной кислоты. Присутствие иона SO_4^{2-} открывают ионами Ba^{2+} (содержащимися в растворе хлорида бария).

Горение серы в кислороде

Опыт. *Восстановление концентрированной серной кислоты действием серы.* Уравнение реакции:

$$2H_2SO_4 + S = 3SO_2 + 2H_2O.$$

Реакцию ведут при температуре ниже 340°, чтобы избежать образования серного ангидрида при перегонке серной кислоты.

Нагревают в пробирке (или колбочке) 3—4 *мл* концентрированной H_2SO_4 с небольшим количеством серы. Сера плавится (растворяется), цвет ее темнеет, и, когда содержимое пробирки будет доведено до кипения (но ниже 340°), появляется резкий запах выделяющегося сернистого газа.

ПРИМЕНЕНИЕ СЕРЫ

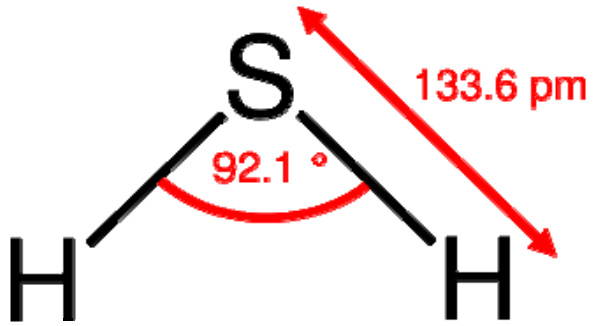
Сера в больших количествах применяется для борьбы с паразитами на виноградной лозе, для вулканизации каучука, получения эбонита, приготовления черного пороха, спичек, бенгальских огней, ультрамарина, для лечения некоторых кожных болезней, для закрепления железных изделий в камне, в качестве изолятора в

смеси с парафином, как сырье для получения сероуглерода, сернистого газа, серной кислоты и т. д.

СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ

СЕРОВОДОРОД H_2S (СЕРОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА)

Сероводород изучен впервые в 1773 г. Руллем, который назвал его зловонным воздухом, а в 1777 г. Шееле, определив состав этого соединения, назвал его сероводородом.



Строение молекулы сероводорода

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Сероводород встречается в природе в водах некоторых минеральных источников (в свободном состоянии или в виде сульфидов или гидросульфидов натрия), в вулканических газах, образуется при восстановлении содержащихся в воде сульфатов органическими веществами (сульфаты восстанавливаются до сульфидов, из которых угольная кислота вытесняет сероводород), а также при разложении каменного угля и всех других содержащих серу органических веществ.

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА СИНТЕТИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

Опыт. *Синтез и термическая диссоциация сероводорода:*

$$S + H_2 = H_2S + 4{,}8 \text{ ккал.}$$

При 350° равновесие смещено вправо, а при более высокой температуре — влево.

Прибор собирают в соответствии с рис. 141. Аппарат Киппа служит для получения водорода. В промывную склянку наливают концентрированную H_2SO_4.

В шарик тугоплавкой трубки кладут немного кристаллической серы, а правее — неплотный тампон стеклянной ваты.

За тугоплавкой трубкой с шариком следует тройник, соединяющийся с одной стороны с поглотительным (адсорбционным) сосудом, содержащим раствор кислой виннокислой соли сурьмы, в который добавляют несколько капель разбавленной соляной кислоты; другой конец тройника соединяют с тугоплавкой стеклянной трубкой длиной 25 *см.* В двугорлую склянку наливают раствор технического гидрата окиси натрия.

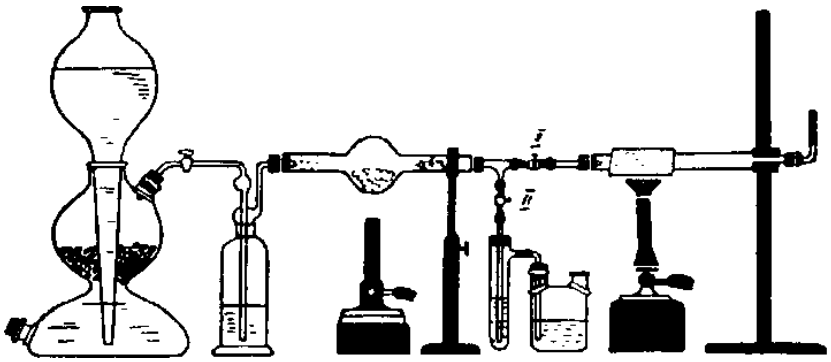


Рис. 141

На тугоплавкую стеклянную трубку надевают изготовленную из кусочка асбестового картона 7 х 7 *см* коробку для нагревания.

Для проведения опыта открывают зажим I, закрывают зажим II и пропускают через прибор сильный ток водорода.

Убедившись в чистоте водорода, выходящего из стеклянной трубки в конце

прибора, уменьшают ток водорода и нагревают шарик с серой до образования паров.

Затем открывают зажим II и закрывают зажим I; в поглотительном сосуде выпадает оранжевый осадок.

После проверки синтеза сероводорода открывают зажим I, закрывают зажим II и поджигают выходящий из прибора газ (после того, как будет установлено, что в нем нет примеси гремучего газа!).

Аппарат Киппа

Нагревают первую треть тугоплавкой трубки, затем надвигают на этот участок асбестовую коробку и продолжают ее сильно нагревать. При этом замечают, что синее пламя горящего газа начинает бледнеть и в конце тугоплавкой трубки на стенках откладывается сера, образовавшаяся в результате термической диссоциации сероводорода; диссоциация начинается приблизительно при 400°и является практически полной при 1700°.

По окончании опыта прибору дают остыть в слабом токе водорода.

Соединение паров серы с водородом можно показать, пользуясь прибором, изображенным на рис. 142. В пробирку обычной величины кладут немного серы и закрывают ее резиновой пробкой, сквозь которую пропускают две стеклянные трубки *a* и *b* (обе диаметром 4—5 *мм).* Трубку *a* с помощью резиновой трубки соединяют с источником чистого водорода, а конец трубки *b* погружают в стакан с водой.

После изготовления прибора пропускают через него сильный ток водорода.

Убедившись в чистоте выходящего из трубки *b* водорода, замедляют его ток и начинают подогревать пробирку с серой. Сначала нагревают осторожно, затем сильно до начала кипения серы, после чего стараются возможно долее соблюдать одинаковую температуру.

Ток водорода регулируют так, чтобы можно было считать пузырьки сероводорода, проходящие через стакан с водой, которая в конечном итоге превращается в сероводородную воду. Если сероводород пропускать через раствор сульфата меди,

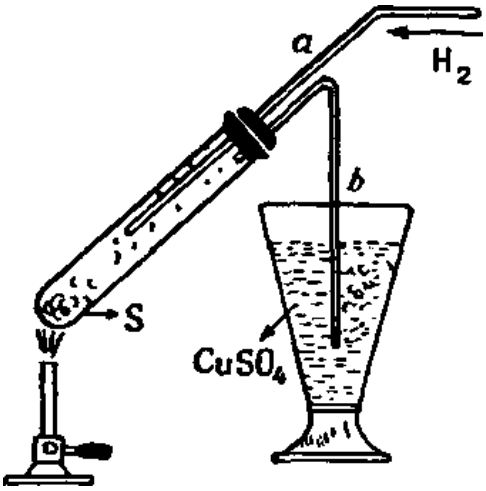
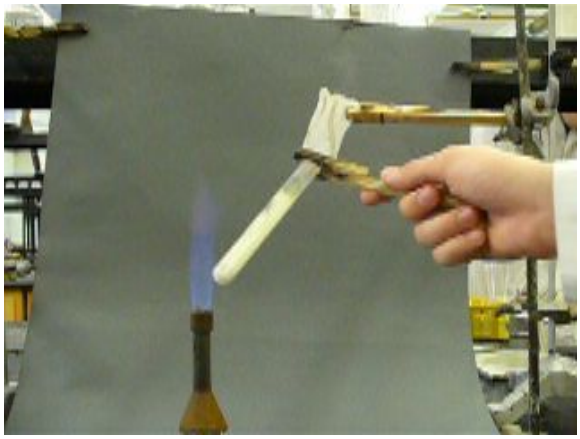


Рис. 142

Природный сульфид меди

в стакане выпадает черный осадок сульфида меди.

Синтетическим способом получения сероводорода на практике не пользуются из-за очень медленно протекающей реакции.



Получение сероводорода и проведение пробы с ацетатом свинца

Опыт. *Получение сероводорода действием какой-либо кислоты на сульфид железа,* например по уравнению

$$FeS + 2HCl = H_2S + FeCl_2 + 20{,}0\ ккал.$$

Поскольку реакция между твердым сульфидом железа и раствором HCl (уд. вес 1,12; 1:1) или H_2SO_4 (уд. вес 1,84; 1:5) протекает на холоду, для получения сероводорода можно пользоваться аппаратами Киппа, Сен-Клер Девиля, Вольфа, Фахенталя (см. получение газообразного CO_2) или колбой Бунзена с капельной воронкой.

Присутствие сероводорода определяют по запаху или с помощью индикаторной бумаги (фильтровальной бумаги, смоченной раствором $Pb(CH_3COO)_2$, которая чернеет из-за образования сульфида свинца).

Небольшое количество сероводорода можно получить в пробирке с отводной трубкой.

Полученный в этом опыте сероводород бывает загрязнен водородом (образующимся в результате реакции железа с соответствующей кислотой), парами HCl и воды.

Опыт. *Получение чистого сероводорода при нагревании природной трехсернистой сурьмы* Sb_2S_3 *(антимонита) с концентрированной соляной кислотой.* Реакция протекает по уравнению

$$Sb_2S_3+6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2S + 30{,}8\ ккал.$$

Для опыта пользуются приборами, которые можно нагревать на огне.

В колбу Вюрца кладут небольшое количество антимонита и закрывают ее пробкой, в которую вставляют капельную воронку. В капельную воронку наливают концентрированную HCl. После приливания HCl к антимониту и нагревания колбы образуется треххлористая сурьма и выделяется сероводород. Если берется разбавленная соляная кислота, то в присутствии сероводорода на холоду реакция протекает в обратном направлении:

$$2SbCl_3\ (раствор) + 3H_2S\ (раствор) = Sb_2S_3 + 6HCl\ (разбавл.).$$

Антимонит с длиной кристаллов более 40 см.

Чтобы показать, что реакция

$$Sb_2S_3+6HCl = 2SbCl_3+3H_2S$$

протекает в обоих направлениях, в стеклянный цилиндр вводят небольшое количество трехсернистой сурьмы, к которой добавляют концентрированную HCl (уд. вес 1,19). Образующаяся треххлористая сурьма полностью и H_2S частично остаются в растворе.

Если добавить немного дистиллированной воды, то реакция идет в обратном направлении и в верхней части раствора образуется красно-оранжевый осадок трехсернистой сурьмы.

С разбавленной HCl трехсернистая сурьма реагирует медленно. При нагревании равновесие реакции смещается вправо, поскольку сероводород по мере его образования улетучивается.

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА ГИДРОЛИЗОМ СУЛЬФИДОВ ИЛИ ДЕЙСТВИЕМ РАЗБАВЛЕННЫХ КИСЛОТ НА СУЛЬФИДЫ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Опыт. Сероводород получают действием воды или разбавленной HCl на сульфиды натрия Na_2S, калия K_2S и алюминия Al_2S_3. Уравнения реакций:

$$Al_2S_3+6H_2O = 2Al(OH)_3+3H_2S,$$

$$Na_2S + 2HCl = 2NaCl + H_2S,$$

$$K_2S + 2HCl = 2KCl + H_2S,$$

$$CaS + CO_2+H_2O = CaCO_3+H_2S+19\ ккал.$$

Опыты проделывают в пробирке с отводной трубкой. Реакции идут быстрее при нагревании.

Опыт. *Получение сероводорода нагреванием порошка серы с парафином, канифолью, нафталином или смолой.* Для смеси берут одинаковое количество обоих компонентов или одну часть парафина (канифоли и т. д.) на три части серы.

Сероводород этим способом получают при нагревании смеси в колбе с отводной трубкой. Нагревание регулируют так, чтобы получить равномерный ток сероводорода. Кроме сероводорода, образуется легко удаляемый из реакционного сосуда губчатый уголь.

Если необходимо получить небольшое количество сероводорода, то опыт проводят в пробирке с отводной трубкой.

ОЧИСТКА ГАЗООБРАЗНОГО СЕРОВОДОРОДА

Для освобождения сероводорода от примеси HCl сероводород пропускают через промывные склянки с дистиллированной водой или раствором сульфида щелочного металла, а затем для освобождения от паров воды — через осушительные колонки с безводным хлористым кальцием, фосфорным ангидридом на силикагеле или через промывную склянку с глицерином.

Собирают сероводород в различные сосуды путем вытеснения из них воздуха или же в пробирки над ртутью.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В обычных условиях сероводород представляет собой бесцветный газ с характерным неприятным запахом тухлых яиц. Сероводород ядовит. Небольшое его

содержание в воздухе вызывает головную боль; вдыхание больших количеств может привести к параличу дыхательного центра. Противоядием служит свежий воздух и вдыхание очень небольшого количества хлора.

Растворимость сероводорода в воде. При 0° и 1 *атм* давления 1 *л* воды растворяет 4,7 *л* сероводорода; при 20° в 1 *л* воды растворяется 3 *л* сероводорода; такой раствор называют сероводородной водой. Сероводородная вода готовится путем растворения газообразного H_2S в дистиллированной или освобожденной от воздуха кипяченой воде. Для растворения пользуются наполненной водой круглодонной колбой, укрепленной в штативе, как показано на рис. 143, *а.*

По изогнутой стеклянной трубке пропускают слабый ток сероводорода. Оставшийся непоглощенным сероводород сначала скопляется в верхней части ***А*** и лишь затем начинает выходить пузырьками через горлышко колбы.

По сравнению с простым пропусканием сероводорода через дистиллированную воду этот способ благодаря большему контакту сероводорода с водой обеспечивает наиболее полное его растворение и более быстрое насыщение раствора. Ток сероводорода регулируют таким образом, чтобы число пузырьков газа, выходящего через шейку колбы, было в несколько раз меньше, чем число пузырьков, поступающих в колбу.

Работу по приготовлению сероводородной воды ведут под тягой.

На рис. 143, *b* показан реакционный сосуд для растворения сероводорода в воде под давлением. В шейке колбы укрепляют пробку, через которую проходят две стеклянные трубки. По одной из них поступает сероводород, по второй удаляется воздух и избыток сероводорода из колбы; ко второй трубке должна быть присоединена резиновая трубка с зажимом Гофмана.

В начале опыта открывают зажим и пропускают ток сероводорода для удаления из

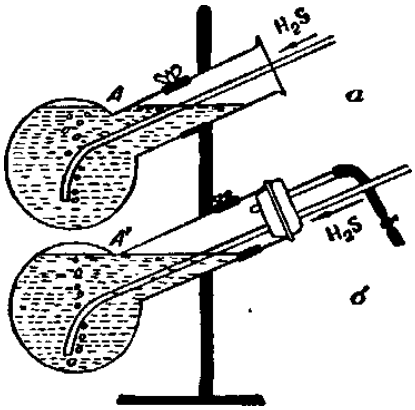


Рис. 143

прибора воздуха, затем ток сероводорода продолжают пропускать при закрытом зажиме. Время от времени, когда сероводород перестает растворяться и под пробкой создается высокое давление, зажим открывают.

Сероводородную воду хранят в совершенно полных склянках темного стекла, в темном и холодном месте, так как в присутствии воздуха (если он есть в склянке) и на свету даже при обычной температуре сероводородная вода разлагается.

Природный источник сероводородной воды

Разложение сероводородной воды приводит к появлению мути из-за образования коллоидного раствора серы.

В спирте сероводород растворяется лучше, чем в воде. Один объем спирта при 0° С растворяет 18 объемов, при 10°—12, а при 20° — 10 объемов H_2S.

Сероводород кипит при —60,7°, затвердевает при —85,6°.

При 0° С сероводород сжижается под давлением 10 *атм,* а при 10° — под давлением 14 *атм.*

В твердом состоянии сероводород существует в трех различных модификациях.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Сероводород — сильный восстановитель. Восстановительные свойства сероводорода обусловлены присутствием в его молекуле двухвалентного отрицательно заряженного иона S^{2-}, очень легко отдающего свои электроны по следующим схемам:

S^{2-} - 2e--> S,

S^{2-} - 6e--> S^{4+} (SO_2. SO_3^{2-}, HSO_3^- и т. д.),

$S^{2-} - 8e- \longrightarrow S^{6+}$ (SO_4^{2-}, HSO_4^- и т. д.).

Окисление сероводорода перманганатом калия, бихроматом калия, хлорным железом, хлором, бромом, иодом и азотной кислотой было показано в опытах получения свободной серы.

Опыт. *Горение сероводорода.* Чистый сероводород на воздухе горит спокойным голубым пламенем. Смесь его с воздухом (4,3— 45,5% сероводорода) при комнатной температуре и обычном давлении сгорает со взрывом; поэтому при поджигании тока сероводорода предварительно убеждаются в его чистоте.

Горение сероводорода может протекать по одному из следующих уравнений:

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S + 126 \text{ ккал},$$

$$2H_2S + 3O_2 = 2H_2O + 2SO_2 + 268 \text{ ккал}.$$

Первое уравнение соответствует неполному сгоранию сероводорода, второе — полному.

Неполное сгорание происходит в том случае, когда пламя сероводорода соприкасается с холодным телом или при недостаточном количестве кислорода.

Для наблюдения за горением сероводорода в пробирку кладут два-три кусочка сернистого железа, наливают 6—8 *мл* HCl (1:1), закрывают пробирку пробкой с пропущенной через нее оттянутой стеклянной трубкой и после удаления из пробирки воздуха, поджигают выделяющийся сероводород.

Горение сероводорода можно продемонстрировать подобно тому, как демонстрировалось горение водорода (оттянутую стеклянную трубку при этом соединяют с источником сероводорода).

Если подержать над пламенем сероводорода холодный предмет, например холодную сухую колбу, на холодной поверхности появляются мельчайшие капельки воды, образовавшейся в результате окисления сероводорода.

Если в пламени сероводорода подержать холодную фарфоровую чашку, на ней образуется желтый налет серы, образовавшейся в результате неполного сгорания сероводорода.

При направлении пламени горящего сероводорода на спокойную поверхность воды в кристаллизаторе на ней появляются следы серы из-за неполного сгорания сероводорода.

При полном сгорании сероводорода образуется сернистый газ (бесцветный, с резким запахом) и пары воды.

Опыт. *Каталитическое окисление сероводорода воздухом под влиянием активированного угля.* Этот способ применяется на практике для обессеривания коксового газа. Опыт проводят под тягой, пользуясь прибором, указанным на рис. 144. Полученный в аппарате Киппа сероводород пропускают через промывную склянку с глицерином, затем через и-образную трубку с безводным $CaCl_2$.

Трехгорлая склянка, наполовину заполненная рыхлой стеклянной ватой, служит для смешивания сероводорода с воздухом.

Эта склянка должна быть соединена с газометром, наполненным воздухом, из которого он попадает в трехгорлую склянку, пройдя предварительно через промывную

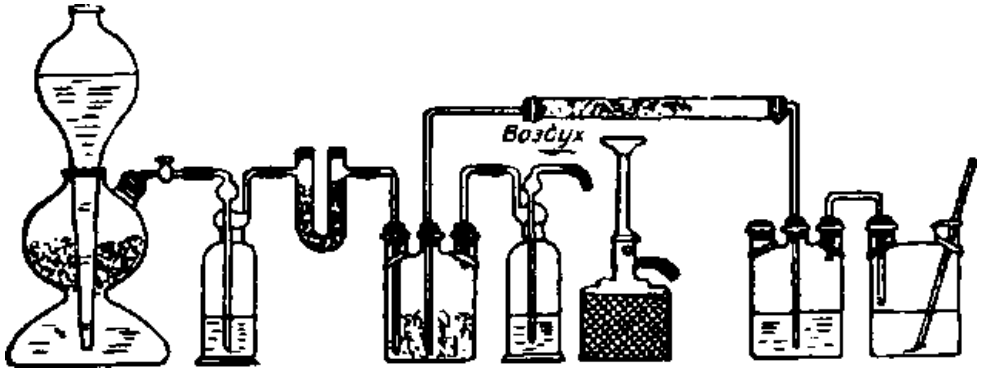


Рис. 144

склянку с концентрированной H_2SO_4. Трехгорлую склянку соединяют также с тугоплавкой стеклянной трубкой длиной 30 *см* и диаметром 1,5 *см,* которая последовательно соединяется с двумя склянками. В первую склянку наливают

Промышленные установки каталитического окисления сероводорода

подкрашенную фуксином воду, во вторую — раствор технического гидрата окиси натрия.

Тугоплавкую трубку заполняют наполовину гранулированным активированным углем и закрепляют его с обеих сторон тампонами стеклянной ваты.

Перед началом опыта активированный уголь прокаливают в закрытом железном тигле с последующим охлаждением в эксикаторе.

При проведении опыта через прибор пропускают слабый ток сероводорода, нагревают активированный уголь до начала каления и пропускают из газометра воздух с дебитом приблизительно в три раза большим дебита сероводорода.

Через некоторое время в свободной части тугоплавкой трубки наблюдается образование желтого налета серы и конденсирование капелек воды.

Поступление газа регулируют таким образом, чтобы после удаления газовой горелки активированный уголь оставался раскаленным под влиянием тепла сильно экзотермической реакции окисления сероводорода.

Поступление воздуха усиливают приблизительно в 10 раз после образования во второй половине трубки желтого налета серы; при этом происходит обесцвечивание фуксина.

По окончании опыта прекращают нагревание и подачу сероводорода, но продолжают пропускать воздух до полного остывания прибора.

При отсутствии газометра воздух просасывают через прибор при помощи насоса, трубку от которого присоединяют к последней двугорлой склянке.

Пользоваться в этом опыте кислородом вместо воздуха запрещается.

Опыт. *Окисление сероводорода сернистым газом.* Реакция протекает по уравнению

$$SO_2+2H_2S = 2H_2O + 3S + 55\ ккал.$$

Эта реакция протекает самопроизвольно уже при обычных условиях и с заметной скоростью в присутствии очень малых количеств воды, играющей роль катализатора. Приведенная реакция лежит в основе образования в природе самородной серы; оба участвующие в этой реакции газа обнаруживаются при извержении вулканов.

Для опыта берут два цилиндра одинакового диаметра, но по емкости один должен быть вдвое больше другого.

Большой цилиндр со смоченными водой внутренними стенками наполняют H_2S, применяя способ вытеснения воздуха, и накрывают стеклянной пластинкой или

картонкой. Меньший цилиндр наполняют тем же способом SO_2, накрывают стеклянной пластинкой и ставят в перевернутом положении на цилиндр с H_2S.

Вынимают стеклянные пластинки и переворачивают несколько раз цилиндры, прижимая их друг к другу. Наблюдают появление в них дыма, образованного из очень мелких частиц серы, оседающих на стенках цилиндров.

По окончании опыта цилиндры наполняют водой; в противном случае их трудно будет отмыть. Вместо цилиндров можно использовать банки.

Чтобы показать каталитическое действие воды в реакции между H_2S и SO_2, пользуются прибором, изображенным на рис. 145.. Тщательно просушенные газы H_2S и $Э0_2$ поступают в колбу *3,* куда затем добавляют воду.

Полученный в аппарате Киппа сероводород очищается в промывной склянке 1**,** содержащей глицерин или насыщенную сероводородную воду, просушивается в осушительной колонке *2* с безводным хлористым, кальцием и по трубке А поступает в трехлитровую колбу *3.* Сернистый газ, полученный в колбе *5* действием концентрированной H_2SO_4 на 40%-ный раствор безводного Na_2SO_3 и очищенный в промывной склянке *4* с концентрированной H_2SO_4 поступает в колбу *3* по трубке *В.* По трубке *С* при помощи капельной или обычной воронки с резиновой трубкой и зажимом в колбу *3* вводят воду.

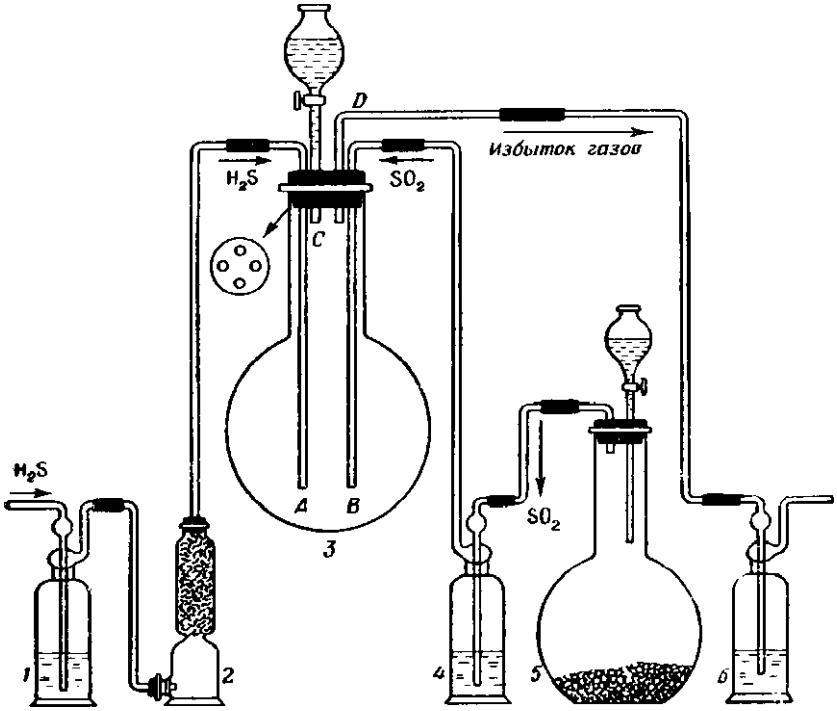


Рис. 145

Избыток газов из колбы *3* удаляется по трубке D в промывную склянку *6* с концентрированным раствором NaOH либо в вытяжную трубу.

Ток газов регулируют так, чтобы в колбу *3* поступало одновременно на каждый объем SO_2 по два объема H_2S.

Когда колба *3* заполнится смесью газов, из капельной воронки вводят небольшое количество горячей воды. Выделяющаяся свободная сера оседает на стенках колбы, образуя желтый налет.

Вместо колбы *3* можно воспользоваться четырехгорлой склянкой или колбой с тремя боковыми тубусами.

Если сероводород на холоду пропускать в пробирку с концентрированным раствором сернистой кислоты H_2SO_3, то раствор становится похожим на молоко из-за образования коллоидной серы, которая выпадает при добавлении раствора NaCl.

Опыт. *Восстановление сероводородом серной кислоты.* При пропускании сероводорода на холоду через концентрированную серную кислоту протекает следующая реакция:

$$H_2SO_4 + H_2S = SO_2 + 2H_2O + S$$

При нагревании выделяется только сернистый газ, так как образующаяся сера немедленно вступает в реакцию с концентрированной H_2SO_4 (см. опыт восстановления серой концентрированной H_2SO_4).

Приведенная выше реакция не позволяет пользоваться концентрированной серной кислотой для просушки сероводорода или для получения его из сернистого железа.

КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА СЕРОВОДОРОДА

Сероводородная кислота (раствор сероводорода в воде) принадлежит к числу слабых кислот; она немного слабее угольной кислоты. В водном растворе H_2S диссоциирует:

$$\begin{array}{ccc} H_2S & \rightleftarrows & HS^- + H^+ \\ & & \uparrow\downarrow \\ & & S^{2-} + H^+ \end{array}$$

Константы диссоциации этой кислоты имеют следующие значения: $K_1 = 3{,}3 \cdot 10^{-7}$ и $K_2 = 2 \cdot 10^{-15}$.

Опыт. Для определения кислых свойств сероводорода в водном растворе к нему добавляют нейтрального раствора лакмуса (нельзя пользоваться основным

раствором!) или вносят в атмосферу газообразного сероводорода фильтровальную бумагу, смоченную нейтральным раствором лакмуса.

Если в стакан с сероводородной водой всыпать немного порошка магния, жидкость «вскипает» от выделяющегося водорода и сероводорода. При этом протекает следующая реакция:

$$H_2S+Mg = MgS + H_2$$

СОЛИ СЕРОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

Соли сероводородной кислоты называются сернистыми металлами или сульфидами. Сульфиды могут быть нейтральными и кислыми (гидросульфиды).

Получение сульфидов путем непосредственного соединения металлов с серой на холоду или при нагревании описано в разделе, -посвященном химическим свойствам серы.

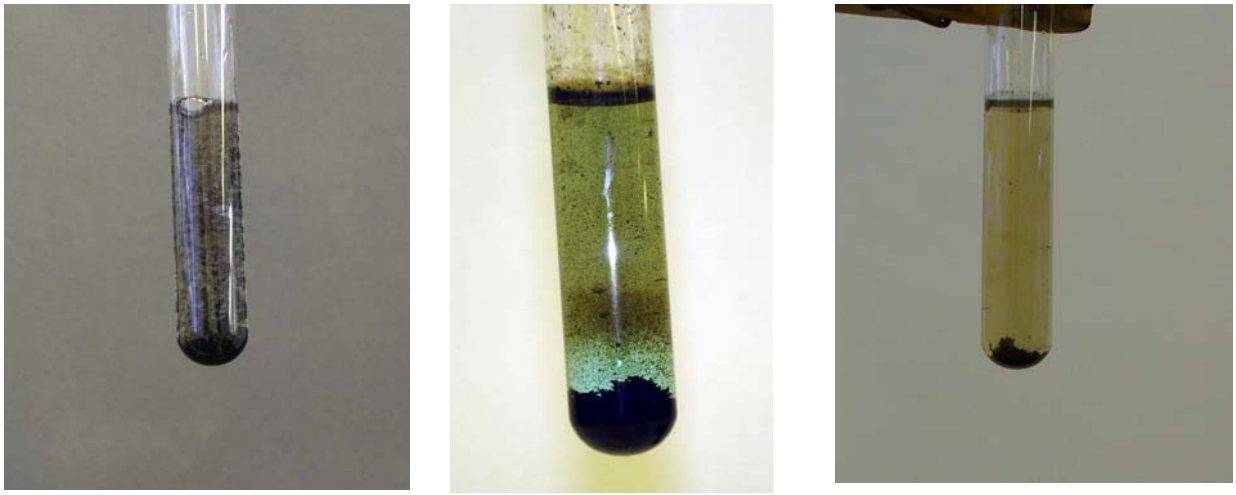
Сульфиды можно также получать при взаимодействии сероводорода и окислителей с металлами или в результате реакций взаимодействия сероводорода (сульфида аммония) с ионами ряда металлов в растворе.

Опыт. При погружении в сероводородную воду серебряной пластинки или монеты она чернеет вследствие образования на ее поверхности сульфида серебра.

Реакция протекает с участием кислорода воздуха:

$$4Ag+2H_2S + O_2=2Ag_2S +2H_2O +120\ ккал$$

Эта реакция объясняет, почему серебряные предметы в присутствии сероводорода быстро чернеют. В присутствии сероводорода темнеют также и медные предметы из-за образования сульфида серы по следующему уравнению:



Осаждение сульфидов свинца (слева), меди (в центре) и серебра (справа).

$$Cu+H_2S+{}^1/_2O_2=CuS+H_2O+65{,}5\ ккал.$$

Иногда наравне с черным сульфидом образуется и синий сульфид одновалентной меди.

Опыт. При действии на растворы нитрата серебра, сульфата меди, нитрата свинца, нитрата висмута, треххлористого мышьяка, треххлористой сурьмы и хлористого олова, сероводородной воды или при пропускании через эти растворы газообразного сероводорода образуются сульфиды соответствующих элементов, выпадающие в виде осадков.

Реакции протекают по следующим уравнениям:

$$2(Ag^+ + NO_3^-) + (2H^+ + S^{2-}) = Ag_2S + 2(H^+ + NO_3^-),$$

$$(Cu^{2+} + SO_4^{2-}) + (2H^+ + S^{2-}) = CuS + (2H^+ + SO_4^{2-}),$$

$$(Pb^{2+} + 2NO_3^-) + (2H^+ + S^{2-}) = PbS + 2(H^+ + NO_3^-),$$

$$2(Bi^{3+} + 3NO_3^-) + 3(2H^+ + S^{2-}) = Bi_2S_3 + 6(H^+ + NO_3^-),$$

$$2(As^{3+} + 3Cl^-) + 3(2H^+ + S_{2-}) = As_2S_3 + 6(H^+ + Cl^-),$$

$$2(Sb^{3+} + 3Cl^-) + 3(2H^+ + S^{2-}) = Sb_2S_3 + 6(H^+ + Cl^-),$$

$$(Sn^{2+} + 2Cl^-) + (2H^+ + S^{2-}) = SnS + 2(H^+ + Cl^-).$$

Сульфиды серебра, меди и свинца имеют черный цвет, сульфид висмута — бурый, мышьяка и олова — желтый, а сурьмы — оранжевый.

Полученные сульфиды промывают дистиллированной водой декантацией и на фильтре, затем сушат при 105—110°.

Опыт. *Получение бесцветного сульфида аммония* $(NH_4)_2S$ *и полисульфидов.* При насыщении 10%-ного раствора аммиака сероводородом образуется сульфид аммония по реакции, протекающей в две стадии:

$$H_2S + NH_3 = NH_4HS$$

$$NH_4HS + NH_3 = (NH_4)_2S.$$

Бесцветный сульфид аммония в растворе имеет щелочной характер:

$$(NH_4)_2S + HOH = NH_4HS + NH_4OH.$$

В твердом состоянии сульфид аммония получают из газообразного аммиака и сероводорода при —18°.

Теряя аммиак, сульфид аммония превращается в NH_4HS, который легко улетучивается при комнатной температуре.

Кислород воздуха окисляет сульфид аммония, освобождая серу, которая соединяется с бесцветным $(NH_4)_2S$, образуя полисульфиды $(NH_4)_2S_X$ желтого цвета:

$$(NH_4)_2S + 1/_2O_2 = 2NH_3 + S + H_2O,$$

$$(NH_4)_2S + S = (NH_4)_2S_2.$$

Полисульфиды можно также, получать при растворении серы в сульфидах.

Окраска полисульфидов бывает от желтой до красно-оранжевой; цвет их становится более темным по мере увеличения содержания серы. Высшие полисульфиды очень легко теряют серу.

Опыт. При действии бесцветного раствора сульфида аммония на растворы сульфата никеля, нитрата кобальта, хлорида двухвалентного железа и хлорида цинка получают сульфиды соответствующих металлов в виде осадка по уравнениям;

$$(Ni^{2+} + SO_4^{2-}) + (2NH_4^+ + S^{2-}) = NiS + (2NH_4^+ + SO_4^{2-}).$$

$$(Co^{2+} + SO_4^{2-}) + (2NH_4^+ + S^{2-}) = CoS + (2NH_4^+ + SO_4^{2-}).$$

$$(Fe^{2+} + SO_4^{2-}) + (2NH_4^+ + S^{2-}) = FeS + (2NH_4^+ + SO_4^{2-}).$$

$$(Zn^{2+} + SO_4^{2-}) + (2NH_4^+ + S^{2-}) = ZnS + (2NH_4^+ + SO_4^{2-}).$$

Сульфиды никеля, кобальта и железа окрашены в черный цвет, а сульфид цинка — в белый. Полученные сульфиды промывают дистиллированной водой декантацией и на фильтре, затем просушивают при 105—110°.

СВОЙСТВА СУЛЬФИДОВ

Большинство нейтральных сульфидов трудно растворимо в воде, за исключением Na_2S, K_2S и $(NH_4)_2S$. Они бывают окрашенными в черный, белый, желтый, бурый, оранжевый и другие цвета.

Большинство сульфидов — твердые, кристаллические, хрупкие вещества.

При прокаливании их на воздухе получают окислы соответствующих металлов и сернистый газ.

Сульфиды металлов могут восстанавливаться металлами, выделяющими больше тепла при образовании сульфидов, или водородом в момент его выделения.

Опыт. *Восстановление сульфида двухвалентной меди водородом.* Реакция протекает по уравнению:

$$CuS + 2H = Cu + H_2S.$$

В химический стакан емкостью 200—250 *мл* наливают 160— 200 *мл* раствора сульфата натрия и погружают в него два электрода, укрепленные в пробковом или картонном кружке (рис. 146). Анодом служит угольный стержень длиной 12—14 и диаметром 0,5—0,8 *см,* а катодом — толстая медная проволока с нанесенным на нее слоем сульфида, который получают внесением чистой медной проволоки в пары серы. Катод укрепляют в стеклянной трубке при помощи пробки, через которую пропускают небольшую отводную трубочку.

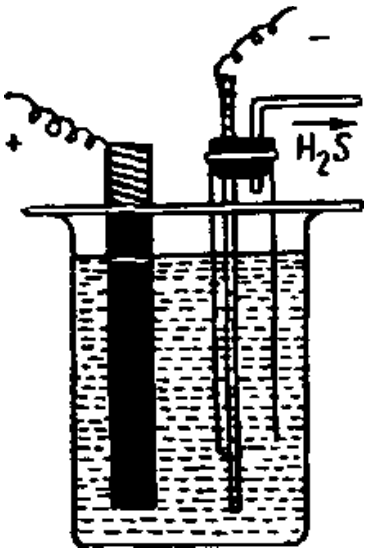


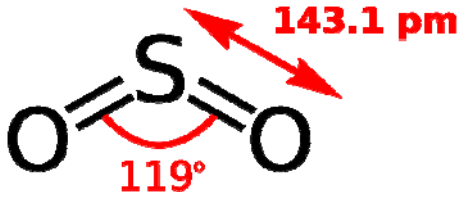
Рис. 146

При соединении электродов с источником электрического тока, состоящим из двух-трех соединенных последовательно аккумуляторов с включением в цепь переменного сопротивления, амперметра и вольтметра, на катоде начинает выделяться сероводород и черная проволока становится красной.

Водород, выделяющийся при электролизе сульфата натрия, восстанавливает сульфид меди до металлической меди, окисляясь до сероводорода.

СЕРНИСТЫЙ ГАЗ SO_2 (ДВУОКИСЬ СЕРЫ ИЛИ СЕРНИСТЫЙ АНГИДРИД)

Природа этого газа была установлена Лавуазье, объемный состав определен Гей-Люссаком, а основные свойства его стали хорошо известны после исследований Шталя.



Сернистый газ выделяется действующими вулканами и сольфатарами.

Двуокись серы, содержащая в своей молекуле атомы серы с промежуточным зарядом 4+, может быть получена восстановлением соединений шестивалентной серы, при реакциях обмена соединений четырехвалентной серы, как, например, нейтральных или кислых сульфитов и кислот, или при окислении соединений серы низшей валентности и свободной серы S.

ПОЛУЧЕНИЕ ДВУОКИСИ СЕРЫ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ (ШЕСТИВАЛЕНТНАЯ СЕРА КИСЛОТНОГО РАДИКАЛА ЯВЛЯЕТСЯ ОКИСЛИТЕЛЕМ)

а) Частичное восстановление концентрированной H_2SO_4 (при нагревании) металлами, расположенными в ряду активности правее водорода (Cu, Hg, Ag); уравнения реакций:

$Cu + 2H_2SO_4 = SO_2 + CuSO_4 + 2H_2O$

$Hg + 2H_2SO_4 = SO_2 + HgSO_4 + 2H_2O$

$2Ag + 2H_2SO_4 = SO_2 + Ag_2SO_4 + 2H_2O$.

Реакция Cu и конц. H_2SO_4

Металлы, стоящие левее водорода, для этой цели непригодны, поскольку шестивалентная сера ими восстанавливается не только до четырехвалентной, но также до свободной и даже до отрицательно заряженной двухвалентной серы по следующим уравнениям:

$Zn + 2H_2SO_4 = ZnSO_4 + SO_2 + 2H_2O$,

$3Zn + 4H_2SO_4 = 3ZnSO_4 + S + 4H_2O$

$4Zn + 5H_2SO_4 = 4ZnSO_4 + H_2S + 4H_2O$.'

б) Полное восстановление неметаллами концентрированной H_2SO_4 (например, серой, мышьяком и углеродом) при нагревании протекает по уравнениям:

$2H_2SO_4 + S = 3SO_2 + 2H_2O$

$3H_2SO_4 + 2As = 3SO_2 + 2H_3AsO_3$

$2H_2SO_4 + C = 2SO_2 + CO_2 + 2H_2O$.

в) Восстановление серной кислоты различными восстановителями, например HBr, HI, H_2S, 2H и др. (при избытке H_2SO_4), протекает по уравнениям:

$H_2SO_4 + 2HBr = SO_2 + Br_2 + 2H_2O$

$H_2SO_4 + 2HI = SO_2 + I_2 + 2H_2O$

$H_2SO_4 + H_2S = SO_2 + S + 2H_2O$

$H_2SO_4 + 2H = SO_2 + 2H_2O$.

Некоторые из приведенных выше реакций восстановления серной кислоты рассматривались при исследовании бромистого водорода, йодистого водорода, сероводорода и серы.

Опыт. *Получение двуокиси серы действием концентрированной серной кислоты на металлическую медь или ртуть при нагревании.* Прибор собирают под тягой в соответствии с рис. 147. В колбу Вюрца емкостью 250—500 *мл* вводят 30—50 *г* стружек, фольги или мелких кусочков металлической меди и через капельную воронку — около 70 *мл* концентрированной H_2SO_4. Выделяющуюся в колбе

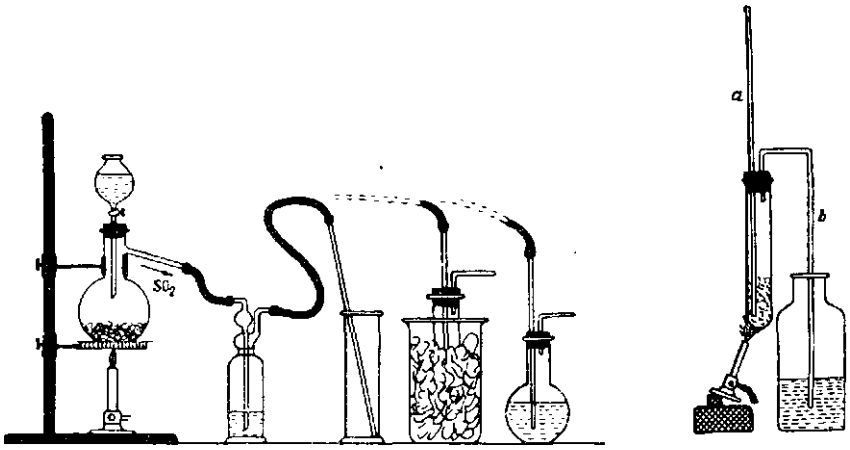


Рис. 147 и Рис. 148

Вюрца двуокись серы пропускают через промывную склянку с концентрированной H_2SO_4 и собирают в цилиндр. В том случае, когда хотят получить SO_2 в жидком состоянии, его направляют в прибор для сжижения, а если необходим водный раствор (сернистая кислота) — в колбу с водой. Как прибор для сжижения, так и колбу с водой соединяют с сосудом, наполненным раствором NaOH (1 : 5) для поглощения избытка сернистого газа.

Вместо прибора для сжижения газов (см. опыт по сжижению хлора) можно пользоваться U-образной трубкой или длинной пробиркой, которые помещают в охладительную смесь, состоящую из трех частей снега или толченого льда и одной части поваренной соли; такая смесь позволяет получить температуру —21°.

Колбу Вюрца нагревают на песочной бане до температуры не выше 340° (точка кипения H_2SO_4). Выделяющийся SO_2 собирают в виде газа, сжижают или растворяют в воде. SO_2 собирают в сосуды, применяя способ вытеснения воздуха, или над ртутью. Проверку заполнения сосудов сернистым газом производят при помощи горящей лучинки, которая гаснет в нем. Колбу нагревают постепенно и осторожно.

Для получения газообразного SO_2 и его водного раствора можно пользоваться прибором, изображенным на рис. 148. Пробирку с медными стружками и концентрированной H_2SO_4 закрывают резиновой пробкой, через которую должны быть пропущены две трубки *a* и *b.* Прямая трубка *a* длиной 20 *см* является предохранительной для предупреждения засасывания воды в пробирку при получении раствора сернистого газа. Трубка *b,* согнутая, как указано на рисунке, служит для отвода сернистого газа. Когда при остывании пробирки в ней снижается давление, вода начинает подниматься по трубке *b,* но в это же время в трубке *a* снижается уровень серной кислоты. Благодаря тому что атмосферный воздух по трубке *a* проникает в пробирку еще до того, как вода успеет подняться по трубке *b* до высшей точки, в пробирке уравнивается давление и вода из трубки *b* вновь опускается в склянку.

Для получения водного раствора двуокиси серы можно пользоваться прибором, который применялся для получения сероводородной воды.

Пользуясь прибором, показанным на рис. 147, можно получить SO_2, если внести в колбу Вюрца 50 *г* ртути и 200 *г* концентрированной H_2SO_4.

Опыт. *Получение сернистого газа при действии концентрированной* H_2SO_4 *на уголь.* Опыт проводят под тягой с небольшим количеством вещества в пробирке или колбочке с отводной трубкой, соединенной с тремя промывными склянками. Первая промывная склянка с водным раствором иода в йодистом калии служит для открытия SO_2, вторая склянка, наполненная раствором $Ca(OH)_2$,— для открытия CO_2 и третья склянка с раствором NaOH (1 : 5) служит для поглощения избытка газов.

Неудобство этого способа заключается в том, что наряду с SO_2 образуется и CO_2, а иногда и CO. Опыт ведут при нагревании не выше 340°.

Получение SO_2 действием концентрированной H_2SO_4 на порошок серы при нагревании (не выше 340 С) было описано в разделе, посвященном свойствам серы.

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРНИСТОГО ГАЗА ДЕЙСТВИЕМ H_2SO_4 НА НЕЙТРАЛЬНЫЕ И КИСЛЫЕ СУЛЬФИТЫ

Реакции протекают по уравнениям:

$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2SO_3,$$

$$2NaHSO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2SO_3$$

$$H_2SO_3 \Leftrightarrow SO_2 + H_2O.$$

Это наиболее широко применяемый в лабораторной практике способ получения сернистого газа. Он не требует особой предосторожности, особого внимания, сложной аппаратуры и т. д.

Опыт проводится при обычной температуре, однако подогревание ускоряет реакцию, поскольку при этом происходит усиленное разложение сернистой кислоты H_2SO_3.

Опыт. Прибор собирают в соответствии с рис. 147 под тягой. В колбу Вюрца вносят безводный или смоченный водой сульфит натрия или наливают его 40% -ный раствор, а в капельную воронку — концентрированную H_2SO_4.

Серную кислоту в колбу вводят малыми порциями, постепенно; каждую последующую порцию вводят только после того, как прореагировала предыдущая.

Если пользуются безводным Na_2SO_3, то в воронку наливают 40%-ную серную кислоту, а при работе с сульфитом, смоченным водой, или с 40%-ным раствором его применяют 96%-ную H_2SO_4.

Выделение сернистого газа регулируют либо введением в колбу серной кислоты, либо подогреванием колбы.

Для получения сернистого газа можно также пользоваться 40%-ным раствором $NaHSO_3$ и H_2SO_4 (1 : 1).

Сернистый газ можно собирать в пробирки или цилиндры над ртутью, можно сжижать его или растворять в дистиллированной воде.

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРНИСТОГО ГАЗА ОКИСЛЕНИЕМ СЕРОВОДОРОДА И ПРОКАЛИВАНИЕМ (ОБЖИГОМ) СУЛЬФИДОВ (ПИРИТА)

Получение сернистого газа при полном сгорании сероводорода описано в разделе, посвященном свойствам H_2S.

Опыт. *Получение* SO_2 *при обжиге сульфидов.* Сернистый газ получают при обжиге цинковой обманки *ZnS,* свинцового блеска PbS, киновари HgS. Уравнения реакций:

$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2 + 225{,}2 \text{ ккал},$$

$$2PbS + 3O_2 = 2PbO + 2SO_2 + 201 \text{ ккал},$$

$$HgS + O_2 = Hg + SO_2 + 60 \text{ ккал}$$

Обжиг сульфидов проводят в тиглях или специальных печах при 400—500°. После начала реакции выделяется тепло и его достаточно для продолжения реакции.

Опыт. *Получение сернистого газа при обжиге пирита.* Процесс протекает по уравнению

$$2FeS_2+{}^{11}/_2O_2 = Fe_2O_3+4SO_2 + 405\ ккал$$

Обжиг пирита проводят в тугоплавкой стеклянной трубке длиной 14—20 *см* и диаметром 8—10 *мм,* согнутой под углом 125°.

Пирит – один из основных источников получения SO_2 в промышленности

В изгиб трубки кладут несколько кристаллов пирита, укрепляют трубку в зажиме штатива слегка наклонно по отношению к вертикальному положению и нагревают газовой горелкой изогнутую часть трубки.

Через нижний конец в трубку поступает воздух, а через верхний конец выделяется сернистый газ.

Нагрев трубку приблизительно до 400°, убирают горелку; сера горит в трубке синим пламенем.

За неимением изогнутой трубки обжиг можно вести в прямой тугоплавкой трубке, укрепив ее в зажиме штатива слегка наклонно по отношению к горизонтальному положению, а также в специальной печи для обжига или в фарфоровом тигле.

Для промышленных целей сернистый газ получают обжигом сульфидов (пирита) или сжиганием серы.

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРНИСТОГО ГАЗА ДЕЙСТВИЕМ КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ НА ТИОСУЛЬФАТ НАТРИЯ

Реакция протекает по уравнению

$$Na_2S_2O_3+H_2SO_4 = Na_2SO_4+H_2S_2O_3$$

$$H_2S_2O_3 = S+SO_2+H_2O.$$

В результате реакции между тиосульфатом и серной кислотой образуется тиосерная кислота; это неустойчивое соединение, распадающееся по типу внутримолекулярных окислительно-восстановительных реакций на серу, сернистый газ и воду.

Опыт. Поскольку реакция протекает на холоду, для опыта можно пользоваться пробиркой с отводной трубкой, колбой Вюрца с капельной воронкой и любым другим

прибором, который позволяет получать SO_2 при взаимодействии твердого и жидкого вещества или двух растворов.

Для опыта пользуются кристаллическим $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_20$ или его концентрированным раствором и концентрированной серной кислотой (уд. вес 1,84).

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРНИСТОГО ГАЗА ОКИСЛЕНИЕМ СВОБОДНОЙ СЕРЫ

Взаимодействие серы с кислородом (горение) описано при рассмотрении свойств серы, а реакция серы с кислородом, выделяющимся при разложении бертолетовой соли, описана при рассмотрении свойств последней.

Опыт. *Получение сернистого газа при сильном нагревании* (в *пробирке с отводной трубкой или в тугоплавкой трубке) смеси, состоящей из 4 вес. ч. тонко измельченного порошка* MnO_2 *и 3 вес. ч. тонко измельченного порошка серы.* В основе этого способа получения сернистого газа лежит реакция

$$MnO_2+2S = MnS + SO_2.$$

Для облегчения выделения сернистого газа пробирку закрепляют в горизонтальном положении и время от времени постукивают по ней пальцем.

Если хотят получить сернистый газ при более низкой температуре, пользуются смесью, состоящей из тонко измельченных порошков 4 вес. ч. окиси меди и 1 вес. ч. серы; в этом случае протекает следующая реакция:

$$2CuO+ 3S = 2CuS + SO_2.$$

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРНИСТОГО ГАЗА ПРИ СЖИГАНИИ СЕРОУГЛЕРОДА

Реакция протекает по уравнению

$CS_2+ 3O_2 = 2SO_2+CO_2 + 258,3$ *ккал.* Сероуглерод сжигают в тигле.

Сероуглерод

Этот способ позволяет получить сернистый газ без примеси серного ангидрида.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

При обычных условиях двуокись серы — бесцветный газ с характерным резким запахом; он создает неприятное ощущение во рту.

Сернистый газ раздражает слизистые оболочки дыхательных путей и вызывает их воспаление (хрипоту, кашель, удушье), потерю аппетита и даже потерю сознания.

Сернистый газ ядовит, поэтому все опыты с ним проводят под тягой.

Плотность сернистого газа при 0° и давлении 760 *мм рт. ст.* равна 2,93 *г/л.* Так как сернистый газ тяжелее воздуха, его собирают, применяя способ вытеснения воздуха; его можно также переливать из одного сосуда в другой, подобно жидкости.

Опыт. *Диффузия сернистого газа.* Стеклянный цилиндр высотой 25—30 и диаметром 5—8 *см* накрывают картонкой, через которую пропускают воронку с длинным горлышком, доходящим почти до дна цилиндра. С внутренней стороны к картонке кнопкой или булавкой прикрепляют листок фильтровальной бумаги, смоченной синим раствором лакмуса.

Через воронку наливают в цилиндр 10—20 *мл* водного раствора 50_2, но так, чтобы не облить лакмусовую бумагу.

По истечении некоторого времени, необходимого для диффузии сернистого газа, лакмусовая бумага краснеет.

Растворимость сернистого газа в воде

При 0° один объем воды растворяет 40 объемов сернистого газа. Растворение сопровождается следующими химическими реакциями:

$$SO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_3 + 8{,}2\ ккал$$
$$\uparrow\downarrow$$
$$HSO_3^- + H^+$$
$$\uparrow\downarrow$$
$$SO_3^{2-} + H^+$$

Сернистая кислота неустойчива. При нагревании приведенные выше равновесия смещаются влево. Водный раствор сернистой кислоты обладает резким запахом из-за наличия значительного количества химически не связанного с водой сернистого газа.

Опыт. Наполненный сернистым газом и накрытый стеклянной пластинкой цилиндр переворачивают в большой кристаллизатор с водой, к которой предварительно должно быть добавлено 2—3 капли NH_4OH и 2—3 капли синего раствора лакмуса. После удаления стеклянной пластинки вода постепенно поднимается в цилиндр и изменяет свой цвет.

Из-за меньшей растворимости в воде SO_2 по сравнению с хлористым водородом опыт «Фонтан», описанный при рассмотрении свойств HCl, с сернистым газом не удается.

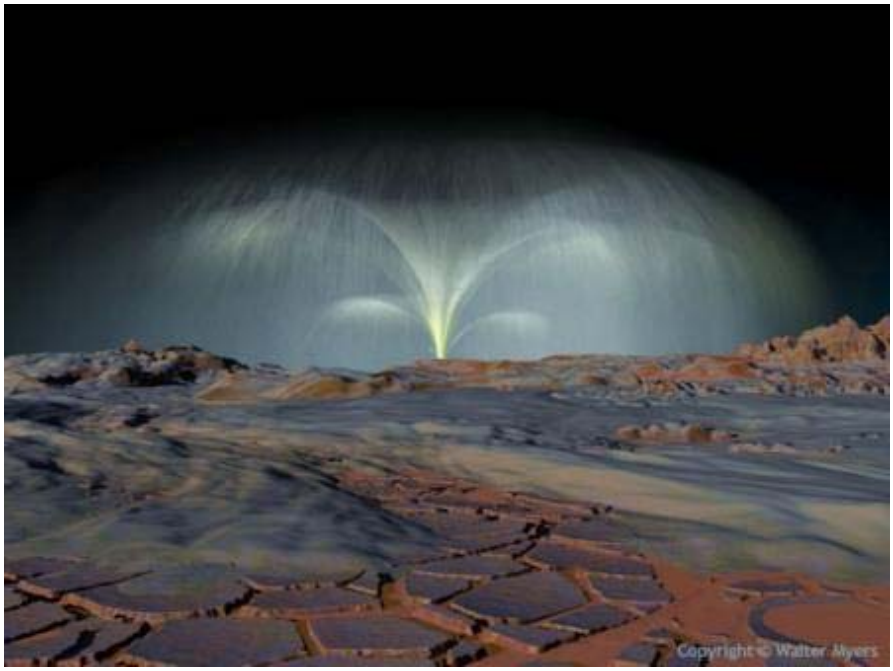
Точка кипения сернистого газа —10°; как уже упоминалось при рассмотрении способов его получения, он очень легко сгущается в бесцветную жидкость.

Жидкий SO_2 применяется в качестве растворителя для многих неорганических и органических веществ. Диэлектрическая проницаемость SO_2 невелика, и поэтому

сильные электролиты (например, хлориды, иодиды и др.) в жидком SO_2 мало диссоциированы.

Удельный вес жидкого SO_2 равен 1,46 *г/мл.*

При испарении жидкого сернистого газа происходит понижение температуры до —50°.



Согласно одной из гипотез на спутнике Юпитера Ио вулканы извергают жидкий SO_2. Фонтаны выбросов поднимаются на сотни километров над поверхностью небесного тела.

Опыт. *Понижение температуры при испарении жидкого сернистого газа.* В шейке большой и сухой склянки укрепляют пробирку с жидким сернистым газом. Пробирку закрывают пробкой, через которую проходят три трубки (рис. 149). Закрытый конец тонкостенной стеклянной трубки со ртутью опускают в жидкий сернистый газ.

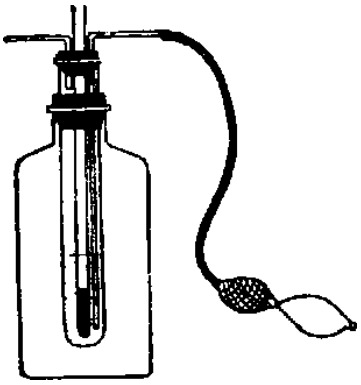


Рис. 149

Внешний конец открытой с обеих сторон второй трубки соединяют с резиновой грушей при помощи резиновой трубки; другой конец трубки опускают почти до дна в пробирку с жидким сернистым газом.

Третья трубка, соединенная с резиновой трубкой, служит для отвода испаряющегося сернистого газа в вытяжную трубу.

В результате испарения сернистого газа (процесс ускоряется, если через пробирку продувать воздух) происходит значительное понижение температуры и ртуть в трубке замерзает.

Температура плавления сернистого газа —73°. Критическая температура сернистого газа +157°; поэтому его хранят в жидком состоянии в стальных цилиндрах.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Сернистый газ не горит и не поддерживает горения

Опыт. В штативе над тиглем с серой укрепляют в вертикальном положении стеклянную трубку длиной 40—70 и диаметром 5—6 *см.* При помощи крючка через верхний конец в трубку вставляют горящую свечу.

Если серу в тигле зажечь, то образующийся сернистый газ заполняет трубку и свеча гаснет.

Горящая лучинка (или свеча) в атмосфере сернистого газа гаснет. Сернистый газ не поддерживает горения, и на этом основано его применение при тушении пожара. Так, в случае если в печном дымоходе загорелась сажа, в горящую печь можно бросить серу, и образующийся сернистый газ погасит пламя в трубе.

Обесцвечивание сернистым газом и сернистой кислотой

Многие красители, соединяясь с сернистым газом, сернистой кислотой или сульфитами, образуют бесцветные или слабо окрашенные соединения. Сернистым газом часто пользуются для обесцвечивания веществ, которые при белении сильными окислителями разрушаются.

Опыт. *Беление шелка, шерсти, конопляного волокна и соломы.* Несколько смоченных в воде шелковых, шерстяных, конопляных волокон или соломинок перевязывают ниткой и опускают в склянку емкостью 3—4 *л,* заполненную сернистым газом; при этом конец нитки следует закрепить пробкой, которой закрывают склянку. Через 6—7 дней наблюдают почти полное обесцвечивание волокон.

Опыт. *Обесцвечивание экстракта краснокочанной капусты.* Полоску фильтровальной бумаги, смоченную экстрактом краснокочанной капусты, вносят в ток SO_2; через некоторое время наблюдают обесцвечивание красного красителя. Для

получения такого экстракта измельченную капусту нагревают непродолжительное время в небольшом количестве воды.

Опыт. *Обесцвечивание красного раствора фуксина.* Через разбавленный раствор красного фуксина пропускают сернистый газ или приливают его водный раствор. Наблюдают обесцвечивание раствора. При нагревании бесцветного раствора сернистый газ улетучивается и прежняя окраска восстанавливается. Обесцвечивание раствора объясняется образованием бесцветного вещества в результате соединения фуксина с сернистым газом. Быстрота обесцвечивания зависит от концентрации растворов.

Опыт. *Обесцвечивание живых цветов.* Для обесцвечивания берут красные розы, незабудки, пионы, ирисы и другие цветы (красные гвоздики и пеларгонии не подходят). Когда хотят добиться хорошего равномерного и быстрого обесцвечивания, цветы предварительно на непродолжительное время погружают в эфир. Это необходимо для того, чтобы растворить воск, покрывающий лепестки цветов и препятствующий действию сернистого газа на краситель лепестков.

Цветы для обесцвечивания помещают в сосуд с сернистым газом; обычно для этой дели пользуются банкой, большой склянкой или стеклянным колоколом с сернистым газом. Красные или розовые розы и голубые незабудки в атмосфере сернистого газа становятся почти белыми. Обесцвечивание объясняется тем, что в результате взаимодействия между сернистым газом и красителем образуется бесцветное соединение.

Это можно проверить на опыте, если обесцвеченный цветок окунуть в концентрированную H_2SO_4 и сразу же опустить в воду. Цветок снова окрашивается, однако цвет его будет отличаться от прежнего; так, например, незабудка вместо голубой станет фиолетовой.

Если обесцвеченный цветок внести в сосуд с хлором, прежний цвет восстанавливается на короткое время, затем снова исчезает вследствие окисления хлором.

Восстановительные и окислительные свойства сернистого газа

Сернистый газ или его водный раствор может действовать и как восстановитель, и как окислитель, так как атомы серы в этом соединении имеют промежуточную положительную валентность:

S^{4+}—*2e* —> S^{6+} (восстановитель),

S^{4}+ + 4e —> S (окислитель).

Опыт. *Проверка восстановительных свойств сернистого газа, соответственно окисление сернистой кислоты хлорной и бромной водой и водным раствором иода в йодистом калии.* Уравнения реакций:

$$H_2SO_3 + Cl_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2HCl,$$

$$H_2SO_3 + Br_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2HBr,$$

$$H_2SO_3 + I_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2HI$$

В первой реакции равновесие смещено вправо, во второй и третьей — влево. Чтобы во второй и третьей реакциях сместить равновесие вправо, необходимо добавить в раствор $NaHCO_3$ для нейтрализации ионов H^+.

Опыт проводят в пробирках или стаканах, добавляя к водным растворам сернистого газа хлорной, бромной воды или водного раствора иода в йодистом калии. Во втором и третьем случаях наблюдается обесцвечивание желтовато-бурого раствора. Для большей чувствительности третьей реакции, особенно когда имеют дело с очень разбавленными растворами, добавляют крахмального клейстера.

Присутствие серной кислоты открывают при помощи подкисленного раствора хлористого бария.

В текстильной промышленности бисульфитом натрия пользуются для удаления с тканей оставшихся после беления следов хлора; при этом происходит следующая реакция:

$$NaHSO_3 + Cl_2 + H_2O = NaHSO_4 + 2HCl$$

Раствор бихромата до и после действия SO_2

Опыт. *Восстановление водным раствором сернистого газа или сульфитом натрия бихромата калия в кислой среде.* Реакция протекает по уравнениям:

$K_2Cr_2O_7 + 3H_2SO_3 + H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 4H_2O$,

$K_2Cr_2O_7 + 3Na_2SO_3 + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 4H_2O$.

К смеси раствора $K_2Cr_2O_7$ и разбавленной H_2SO_4 добавляют водного раствора сернистого газа или сульфита натрия; через смесь можно пропускать также сернистый газ. Из оранжевого раствор становится зеленым. Опыт проводят в пробирке.

Опыт. *Восстановление перманганата калия в кислой среде сернистым газом или одной из следующих солей:* Na_2SO_3, $NaHSO_3$, $Na_2S_2O_5$. Реакция протекает по уравнениям:

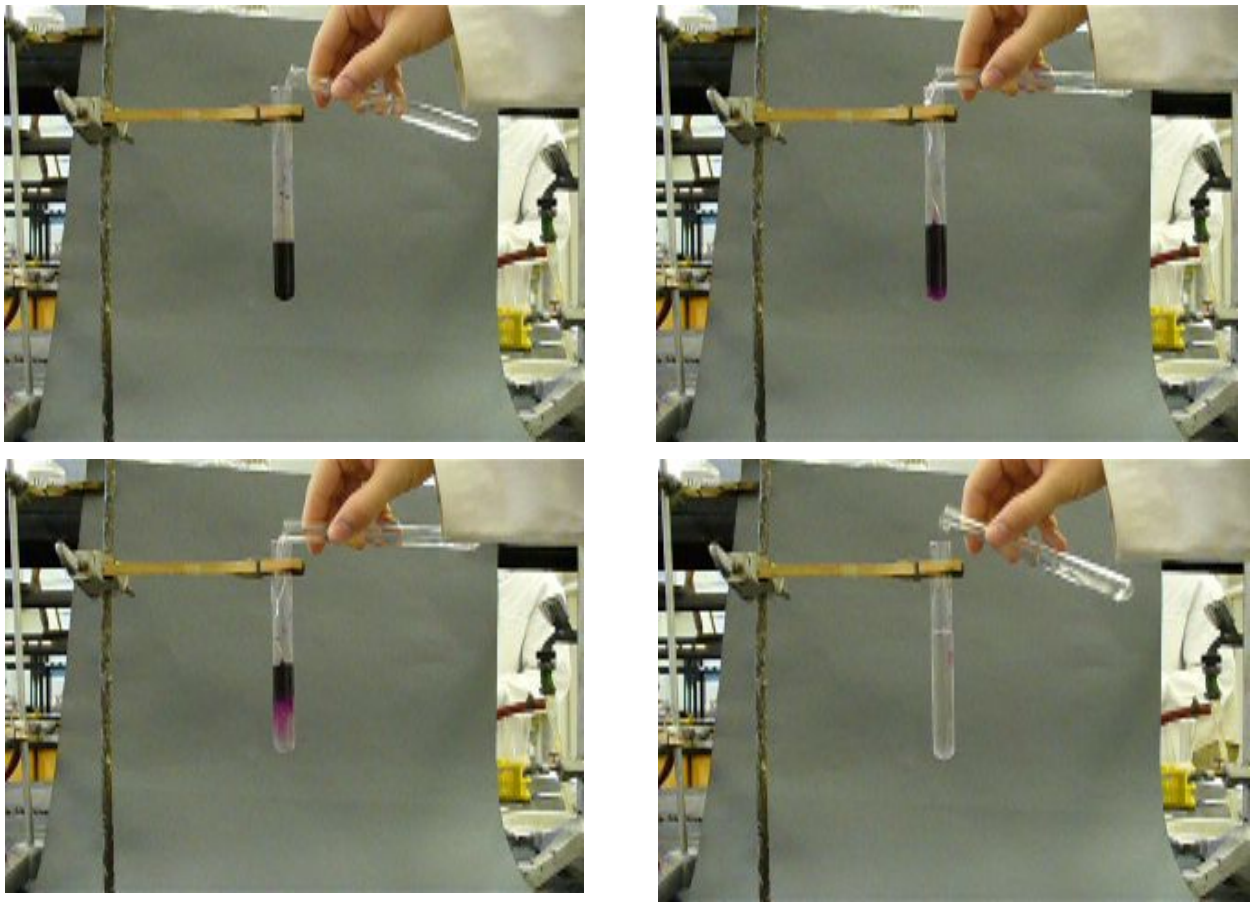
$2KMnO_4 + 5H_2SO_3 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5H_2SO_4 + 3H_2O$,

$2\ KMnO_4 + 5NaHSO_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5NaHSO_4 + 3H_2O$

$2\ KMnO_4 + 5Na_2SO_3 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5Na_2SO_4 + 3H_2O$

$4\ KMnO_4 + 5Na_2S_2O_5 + H_2SO_4 = 4MnSO_4 + 2K_2SO_4 + 5Na_2SO_4 + H_2O$

К раствору $KMnO_4$ (приблизительно 0,005 н.) приливают водный раствор сернистого газа (или одного из перечисленных выше сульфитов) или пропускают через раствор сернистый газ. Характерная для иона MnO_4^- фиолетовая окраска раствора

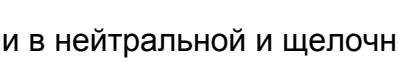


Обесцвечивание кислого раствора перманганата под действием раствора SO_2

исчезает, раствор становится бесцветным, а такой раствор дают двухвалентные соединения марганца.

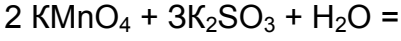
Перманганат калия может восстанавливаться нормальными сульфитами как в кислой, так и в нейтральной и щелочной среде по уравнениям:

$$2\ KMnO_4 + 3K_2SO_3 + H_2O = 3K_2SO_4 + 2MnO_2 + 2KOH$$



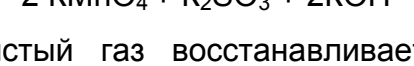
$$2\ KMnO_4 + K_2SO_3 + 2KOH = K_2SO_4 + 2K_2MnO_4 + H_2O$$

Сернистый газ восстанавливает перманганат калия в щелочной среде по уравнению



$$2KMnO_4 + 3SO_2 + 4KOH = 3\ K_2SO_4 + 2MnO_2 + 2H_2O.$$

Опыт. *Восстановление сернистым газом концентрированной азотной кислоты.* Уравнение реакции:



$$2HNO_3 + SO_2 = H_2SO_4 + 2NO_2$$

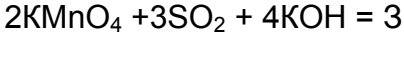
Опыт проводят либо введением нескольких капель концентрированной горячей HNO_3 в сосуд, наполненный SO_2, либо пропусканием сернистого газа через пробирку с концентрированной HNO_3. В обоих случаях наблюдают образование красновато-бурых паров двуокиси азота. Образовавшуюся серную кислоту открывают хлористым барием, подкисленным соляной кислотой.

Когда азотная кислота реагирует с водным раствором сернистого газа, образуется серная кислота и окись азота, так как двуокись азота реагирует с водой.

Реакция в этом случае протекает по уравнению

$$2HNO_3 + 3\ SO_2 + 2H_2O = 3\ H_2SO_4 + 2\ NO$$

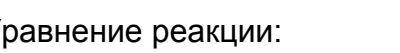
Опыт. *Окисление сернистой кислоты азотистой кислотой или нитритами.* Реакция протекает по уравнению



$$H_2SO_3 + 2HNO_2 = H_2SO_4 + 2NO$$

Опыт проводят в пробирке; к раствору сернистой кислоты добавляют раствора нитрита натрия, а затем устанавливают присутствие иона SO_4^{2-}.

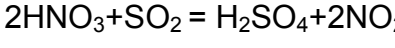
Опыт. *Окисление сернистой кислоты 3%-ным раствором перекиси водорода.* Реакция протекает по уравнению



$$H_2SO_3 + H_2O_2 = H_2SO_4 + H_2O$$

Опыт проводят в пробирке.

Опыт. *Восстановление сернистым газом соединений трехвалентного железа (до соединений двухвалентного железа).* Уравнение реакции, протекающей при нагревании:



$$2FeCl_3 + SO_2 + 2H_2O = 2FeCl_2 + H_2SO_4 + 2HCl$$

Присутствие соединений трехвалентного железа определяют раствором KCNS или NH_4OH. При пропускании сернистого газа через желтый раствор соединений трехвалентного железа раствор обесцвечивается или приобретает слегка зеленоватую окраску, характерную для соединений двухвалентного железа.

Опыт. *Восстановление сернистым газом хлорного золота при нагревании.* Реакция протекает по уравнению

$$2AuCl_3 + 3SO_2 + 6H_2O = 2Au + 3\ H_2SO_4 + 6HCl$$

Через теплый раствор хлорного золота пропускают сернистый газ; наблюдается выделение свободного золота в виде бурого осадка.

Восстановление сернистым газом или его водным раствором селенистой и селеновой кислот (соответственно селенитов и селенатов) в кислой среде описано в разделе, посвященном получению свободного селена. В разделе, посвященном получению свободного теллура, описано восстановление теллуристой кислоты и теллуритов в присутствии соляной кислоты.

Проверка окислительных свойств сернистого газа, соответственно восстановление его различными восстановителями

По отношению к различным восстановителям сернистый газ обладает окислительными свойствами, восстанавливаясь до свободной серы или ионов $Б^{2-}$.

Опыт взаимодействия сернистого газа с сероводородом описывался при рассмотрении химических свойств последнего.

Опыт. *Восстановление сернистого газа водородом.* Сернистый газ восстанавливается при пропускании смеси его с водородом через нагретую до 500° фарфоровую трубку. Реакция протекает по уравнению

$$SO_2 + 2H_2 = S + 2H_2O.$$

В качестве побочного продукта при этом опыте образуется и сероводород.

Если в действующий аппарат для получения водорода добавить водного раствора сернистого газа, в выделяющемся газе появляется сероводород, а сама реакция замедляется. Присутствие сероводорода устанавливают бумагой, смоченной ацетатом свинца.

Опыт. *Восстановление сернистого газа углем, натрием, магнием, оловом и цинком.* Приблизительно при 700° уголь восстанавливает сернистый газ по уравнению

$$SO_2 + 2C = S + 2CO + 41{,}2\ ккал.$$

При более высокой температуре протекает следующая реакция:

$$SO_2 + C = S + CO_2 + 26{,}90\ ккал.$$

Эта реакция раньше лежала в основе промышленного метода получения серы из сернистого газа, выделяющегося при обжиге пирита, однако затем от этого способа отказались из-за образования в качестве побочного продукта сероокиси углерода.

Подогретый натрий в токе сернистого газа воспламеняется и сгорает, при этом натрий восстанавливает сернистый газ до свободной серы.

Подожженный металлический магний продолжает гореть в сернистом газе. Подогретое олово в сернистом газе образует окись олова и сернистое олово.

Цинк восстанавливает водный раствор сернистого газа до гидросернистой кислоты, не выделенной в свободном состоянии.

Соль гидросернистой кислоты — гидросульфит натрия, образуется в результате взаимодействия между концентрированным раствором бисульфита натрия, насыщенным раствором сернистого газа и металлическим цинком при низкой температуре. Реакция протекает по уравнению

$$2NaHSO_3 + SO_2 + Zn = Na_2S_2O_4 + ZnSO_3 + H_2O.$$

Кислотные свойства водного раствора сернистого газа

$$\begin{array}{l} SO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_3 + 8{,}2\ ккал \\ \qquad\qquad\qquad \uparrow\downarrow \\ \qquad\qquad\qquad HSO_3^- + H^+ \\ \qquad\qquad\qquad \uparrow\downarrow \\ \qquad\qquad\qquad SO_3^{2-} + H^+ \end{array}$$

Водный раствор сернистого газа обладает кислотными свойствами. Это нетрудно доказать, прилив к нему нейтрального раствора лакмуса или внеся в ток сернистого газа полоску фильтровальной бумаги, смоченной нейтральным раствором лакмуса, который в присутствии гидратированных ионов H^+ краснеет.

Метилоранж в растворе SO_2 становится красным

Сернистая кислота в безводном состоянии неизвестна. Подкрашенный красным лакмусом ее раствор восстанавливает нейтральную окраску при нагревании, так как в этом случае реакция, протекающая при растворении сернистого газа в воде, смещается влево.

При внесении порошка магния в раствор сернистой кислоты происходит бурное выделение водорода в результате реакции:

$$H_2SO_3 + Mg = MgSO_3 + H_2.$$

Соли сернистой кислоты

При добавлении какого-либо основания реакция

$$SO_2 + H_2O \Leftrightarrow H_2SO_3$$

смещается вправо, а раствор, содержащий нейтральные соли сернистой кислоты, перестает пахнуть сернистым газом.

Сернистая кислота образует нормальные соли (сульфиты) и кислые (бисульфиты).

Большинство нормальных и кислых сульфитов — трудно растворимые бесцветные кристаллические вещества.

Получение бисульфитов

Бисульфиты получают пропусканием сернистого газа в избытке через растворы гидратов окислов, например:

$$NaOH + SO_2 = NaHSO_3$$

$$Ca(OH)_2 + 2SO_2 = Ca(HSO_3)_2.$$

Получение сульфитов

Опыт. При взаимодействии сернистого газа с избытком гидратов окисей могут образоваться нормальные соли по уравнению

$$SO_2 + 2NaOH = Na_2SO_3 + H_2O$$

Нормальные соли получают также при взаимодействии водных растворов карбонатов с сернистым газом по уравнению

$$Na_2CO_3 + SO_2 = Na_2SO_3 + CO_2,$$

а также бисульфитов с гидратами окислов

$$NaHSO_3 + NaOH = Na_2SO_3 + H_2O.$$

Все растворы нормальных солей (сульфитов) не пахнут сернистым газом.

Поведение сульфитов при нагревании. Нормальные сульфиты при нагревании разлагаются с образованием сульфидов и сульфатов:

$$4Na_2SO_3 = Na_2S + 3Na_2SO_4$$

При нагревании бисульфитов они переходят в метабисульфиты (пиросульфиты), например

$$2KHSO_3 = K_2S_2O_5 + H_2O.$$

ПРИМЕНЕНИЕ СЕРНИСТОГО ГАЗА И СУЛЬФИТОВ

Сернистый газ применяется для производства серной кислоты, в текстильной промышленности, в качестве обесцвечивающего вещества в сахарном производстве,

пищевой промышленности (для дезинфекции бочек, уничтожения плесени и предотвращения брожения), для дезинфекции помещений и уничтожения паразитов на теле животных.

Жидкий сернистый газ служит растворителем при очистке нефти по способу Эделяну, а также используется в качестве холодильного агента для холодильных машин.

Бисульфит кальция $Ca(HSO_3)_2$, растворяющий лигнин и не действующий на целлюлозу, нашел широкое применение в целлюлозной промышленности.

Бисульфит натрия $NaHSO_3$ используется в текстильной промышленности для удаления с тканей оставшихся после беления следов хлора, а $Na_2SO_3 \cdot 5H_2O$ — в медицине и фотографии.

(Использованы иллюстрации: Википедия, global-b2b-network.com, ximicat.com, pollutiononline.com, sciencemadness.org, dkimages.com, microscopy-uk.org.uk, ecosystema.ru, fortunland.com, timco.ae, decadevolcano.net, webelements.com, flickr.com, lab-tex.ru, nature.ca, crystalradio.net, geo.web.ru, inc.bme.hu, arcadiastreet.com).