



**БИБЛИОТЕКА  
СТУДЕНТА  
УГНТУ**

**Серия**

# **МОЛЕКУЛЫ И РЕАКЦИИ**

**Выпуск 8**

**СЕРА**

**Часть 1. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ**

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение  
высшего образования  
«Уфимский государственный нефтяной технический университет»

*Библиотека студента УГНТУ*

Серия  
**МОЛЕКУЛЫ И РЕАКЦИИ**

Выпуск 8

**СЕРА**

Учебное пособие

**Часть 1. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ**

*Под общей редакцией  
члена-корреспондента АН РБ профессора С.С. Злотского*

Уфа  
Издательство УГНТУ  
2017

УДК 546.22  
ББК 24.126  
М69

Утверждено Редакционно-издательским советом УГНТУ  
в качестве учебного пособия

Рецензенты:

Доцент кафедры общей химии БГМУ, кандидат химических наук В.К. Гумерова  
Профессор кафедры «Физическая и органическая химия» УГНТУ,  
доктор технических наук Е.А. Удалова

Михайлова, Н.Н.

М69 Сера: учеб. пособие. В 2 ч. / Н.Н. Михайлова, И.Н. Сираева; под общ. ред. проф.  
С.С. Злотского // Сер. Молекулы и реакции.– Уфа: Изд-во УГНТУ, 2017.– Вып. 8.

ISBN 978-5-7831-1527-1

Ч. 1: Неорганические соединения серы.– 70 с.

ISBN 978-5-7831-1528-8

В учебном пособии описываются способы получения, история открытия, физико-химические свойства и области применения серы и ее основных неорганических соединений. Содержит список рекомендуемой литературы, что позволит студентам самостоятельно дополнить представленную информацию.

УДК 546.22  
ББК 24.126

ISBN 978-5-7831-1528-8 (ч. 1)  
ISBN 978-5-7831-1527-1

© ФГБОУВО «Уфимский государственный  
нефтяной технический университет», 2017  
© Михайлова Н.Н., Сираева И.Н., 2017

## Оглавление

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	4
1. Элементарная сера.....	5
2. Сероводород.....	16
3. Сульфиды металлов.....	24
4. Оксид серы (IV).....	36
5. Сернистая кислота.....	43
6. Тиосерная кислота.....	46
7. Оксид серы (VI).....	50
8. Серная кислота.....	54
9. Пероксодвусерная и двусерная кислоты.....	66
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	70

## Предисловие

В курсе общей химии для студентов большинства специальностей УГНТУ предусмотрены разделы, посвященные химии элементов. В базовых учебниках и учебных пособиях (Глинка Н.Л. «Общая химия», Ахметов Н.С. «Общая и неорганическая химия» и др.) эти вопросы рассмотрены в недостаточной мере и требуют привлечения дополнительных литературных источников, что создает определенные трудности.

В связи с этим сотрудниками кафедры «Общая, аналитическая и прикладная химия» УГНТУ подготовлено настоящее учебное пособие, в котором обобщены современные сведения о химии серы и ее неорганических соединений. Каждый раздел учебного пособия содержит список рекомендуемой литературы, и при необходимости студенты могут самостоятельно расширить и дополнить представленную информацию.

Считаем, что настоящее учебное пособие окажется полезным для магистрантов, аспирантов, научных сотрудников и преподавателей общеобразовательных школ, гимназий и колледжей, заинтересованных в расширении и углублении знаний в области химии.

Данный материал подготовлен в рамках пилотного проекта «Молекулы и реакции» кафедры «Общая, аналитическая и прикладная химия» УГНТУ, который предусматривает выпуск кратких учебно-методических пособий и конспектов лекций по широкому кругу вопросов химии и химической технологии.

Научный редактор  
заведующий кафедрой ОАПХ УГНТУ  
профессор С.С. Злотский

## ЭЛЕМЕНТАРНАЯ СЕРА

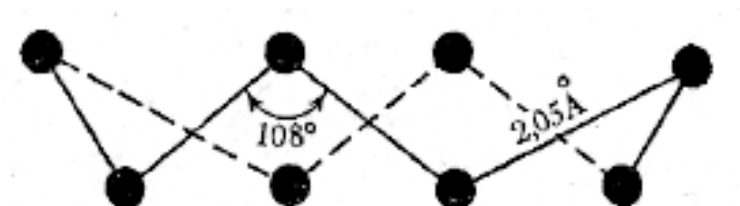
Сера в самородном состоянии, а также в виде сернистых соединений известна с древнейших времен. Она упоминается в Библии, поэмах Гомера и других произведениях. Сера входила в состав "священных" курений при религиозных обрядах; считалось, что запах горящей серы отгоняет злых духов. Сера давно стала необходимым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

Природная сера состоит из четырех стабильных нуклидов:  $^{32}\text{S}$  (содержание 95,084 % по массе),  $^{33}\text{S}$  (0,74 %),  $^{34}\text{S}$  (4,16 %) и  $^{36}\text{S}$  (0,016 %). Радиус атома серы 0,104 нм. Радиусы ионов: иона  $\text{S}^{2-}$  0,170 нм (координационное число 6), иона  $\text{S}^{4+}$  0,051 нм (координационное число 6) и иона  $\text{S}^{6+}$  0,026 нм (координационное число 4). Энергии последовательной ионизации нейтрального атома серы от  $\text{S}^0$  до  $\text{S}^{6+}$  равны соответственно 10,36; 23,35; 34,8; 47,3; 72,5 и 88,0 эВ.

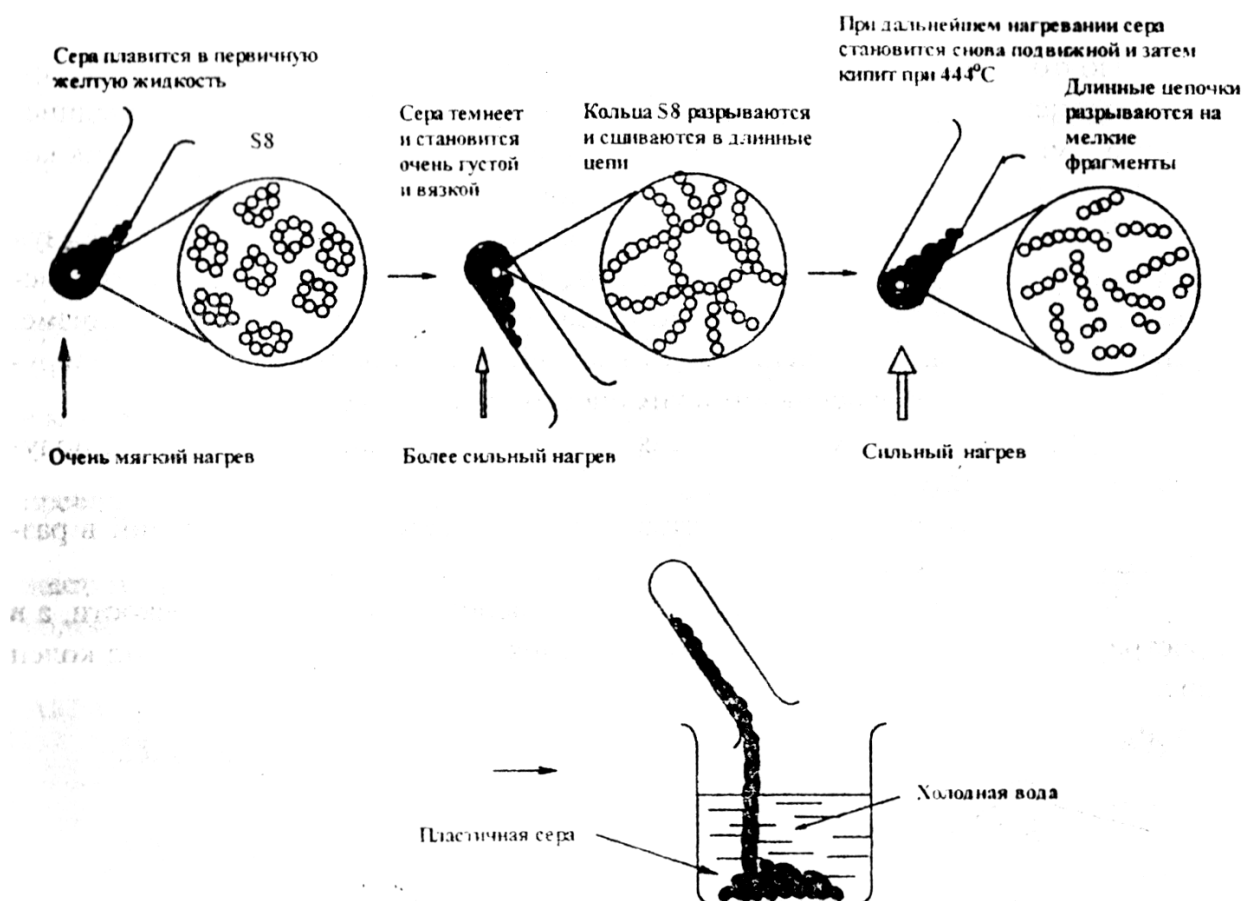
Сера расположена в VIA группе периодической системы Д.И. Менделеева, в 3-м периоде, и принадлежит к числу халькогенов. Конфигурация внешнего электронного слоя  $3s^2 3p^4$ . Наиболее характерны степени окисления в соединениях -2; +2; +4; +6 (валентности соответственно II, IV, VI). Значение электроотрицательности серы по Полингу 2,6. Сера относится к числу неметаллов.

## Физические свойства серы

Сера – твердое кристаллическое вещество, устойчивое в виде двух аллотропических модификаций. Ромбическая  $\alpha$ -сера лимонно-желтого цвета, плотность  $2,07 \text{ г/см}^3$ ,  $t_{\text{пл}} 112,8 \text{ }^\circ\text{C}$ , устойчива ниже  $95,6 \text{ }^\circ\text{C}$ ; моноклинная  $\beta$ -сера медово-желтого цвета, плотность  $1,96 \text{ г/см}^3$ ,  $t_{\text{пл}} = 119,3 \text{ }^\circ\text{C}$ , устойчива между  $95,6 \text{ }^\circ\text{C}$  и температурой плавления. Обе эти формы образованы восьмичленными циклическими молекулами  $\text{S}_8$  с энергией связи S-S  $225,7 \text{ Кдж/моль}$ .



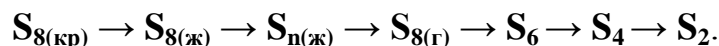
При плавлении сера превращается в подвижную желтую жидкость, которая выше  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  буреет, а около  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  становится вязкой темно-коричневой массой. Выше  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  вязкость уменьшается, а при  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  сера вновь становится жидкотекучей. Это обусловлено изменением строения молекул: при  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  кольца  $\text{S}_8$  начинают разрываться, переходя в открытые цепи; дальнейшее нагревание выше  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  уменьшает среднюю длину таких цепей. Если расплавленную серу, нагретую до  $250\text{--}300 \text{ }^\circ\text{C}$ , влить тонкой струей в холодную воду, то получается коричнево-желтая упругая масса (**пластическая сера**). Она лишь частично растворяется в сероуглероде, в осадке остается рыхлый порошок. Растворимая в  $\text{CS}_2$  модификация называется  $\lambda$ -серой, а нерастворимая –  $\mu$ -сера. При комнатной температуре обе эти модификации превращаются в устойчивую хрупкую  $\alpha$ -серу.  $t_{\text{кип}}$  серы  $444,6 \text{ }^\circ\text{C}$ . В парах при температуре кипения, кроме молекул  $\text{S}_8$ , существуют также  $\text{S}_6$ ,  $\text{S}_4$  и  $\text{S}_2$ . При дальнейшем нагревании крупные молекулы распадаются, и при  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  остаются лишь  $\text{S}_2$ , которые приблизительно при  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  заметно диссоциируют на атомы. При замораживании жидким азотом сильно нагретых паров серы получается устойчивая ниже  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  пурпурная модификация, образованная молекулами  $\text{S}_2$ .



Серa – плохой проводник тепла и электричества. В воде она практически нерастворима, хорошо растворяется в безводном аммиаке, сероуглероде и в ряде органических растворителей (фенол, бензол, дихлорэтан и других).

### Химические свойства серы

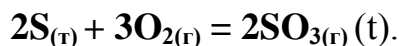
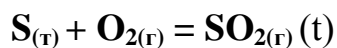
Химические превращения серы происходят главным образом при нагревании. Без участия других реагентов сера образует целый ряд разных молекул:



Серa химически активна и особенно легко при нагревании соединяется почти со всеми элементами, за исключением N<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>, Au, Pt и инертных газов.

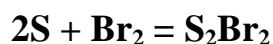
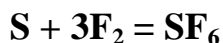
С O<sub>2</sub> на воздухе выше 300 °C образует оксиды: SO<sub>2</sub> – сернистый ангидрид и SO<sub>3</sub> – серный ангидрид, из которых получают соответственно сернистую кислоту и серную кислоту, а также их соли – сульфиты и сульфаты.





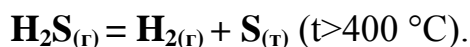
С помощью спектрального анализа установлено, что на самом деле процесс окисления серы в двуокись представляет собой цепную реакцию и происходит с образованием ряда промежуточных продуктов: монооксида серы  $\text{S}_2\text{O}_2$ , молекулярной серы  $\text{S}_2$ , свободных атомов серы  $\text{S}$  и свободных радикалов монооксида серы  $\text{SO}$ .

С галогенами сера образует соединения различного состава:  $\text{SF}_6$ ,  $\text{SF}_4$ ,  $\text{SF}_2$ ,  $\text{SCl}_4$ ,  $\text{SCl}_2$ ,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{S}_2\text{Br}_2$ . Уже на холоду  $\text{S}$  энергично соединяется с  $\text{F}_2$ , при нагревании реагирует с  $\text{Cl}_2$ ; с бромом сера образует только  $\text{S}_2\text{Br}_2$ , иодиды серы неустойчивы. Эти соединения большей частью легко разлагаются водой.

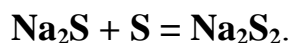
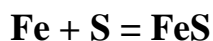
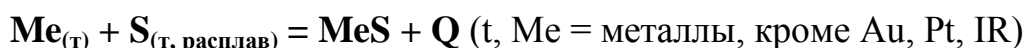


При избытке серы также образуются разнообразные дихлориды полисеры типа  $\text{S}_n\text{Cl}_2$ .

При нагревании ( $150\text{--}200^\circ \text{C}$ ) наступает обратимая реакция с  $\text{H}_2$  с получением сернистого водорода. Сера образует также многосернистые водороды общей формулы  $\text{H}_2\text{S}_x$ , так называемые сульфаны.



При нагревании сера взаимодействует с металлами, образуя соответствующие сернистые соединения (сульфиды) и многосернистые металлы (полисульфиды):

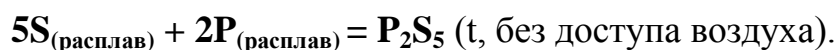
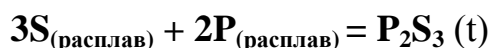


Сера образует соединения почти со всеми неметаллами, но не так легко и энергично, как с металлами. Например, при пропускании серы над раскаленным углем образуется сероуглерод:



Аналогично сера реагирует и с кремнием, образуя  $SiS_2$ .

При нагревании сера также реагирует с фосфором, образуя смесь сульфидов фосфора, среди которых - высший сульфид  $P_2S_5$ .



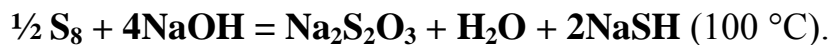
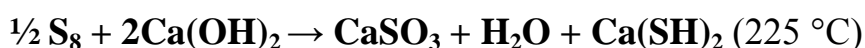
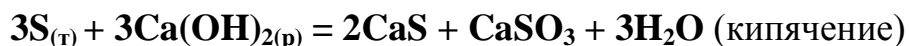
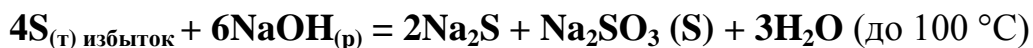
Соединения серы с азотом ( $N_4S_4$  и  $N_2S_5$ ) могут быть получены только косвенным путем.

Сера охотно реагирует со сложными веществами. Так, при взаимодействии со щелочами образуются сульфиты и сульфиды:

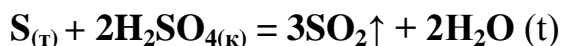


(t, щелочные и щелочноземельные металлы).

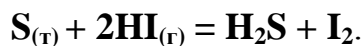
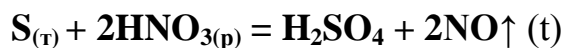
В избытке серы:



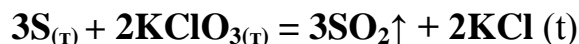
С концентрированными кислотами-окислителями ( $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ) сера реагирует только при длительном нагревании:



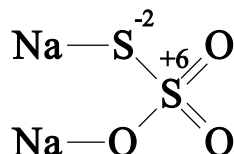
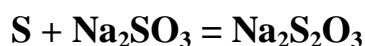
Взаимодействие с разбавленными кислотами идет по другой схеме:



### Сера взаимодействует с солями:



Сера растворяется в концентрированном растворе сульфита натрия с образованием тиосульфата натрия:



Сера активно взаимодействует с органическими соединениями. Так, при реакции с алифатическими моно- и диаминами в водной среде в отсутствие акцепторов сероводорода и без его дополнительного введения образуются кислые гидрополисульфиды и тиосульфиты аминов:

– взаимодействие с первичными аминами:



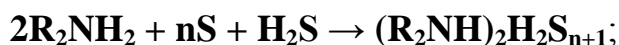
– взаимодействие с первичными аминами в присутствии сероводорода во время нагревания, а также в спиртовой или водно-спиртовой среде приводят к образованию гидрополисульфидов:



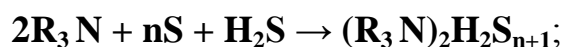
n=2-4

$m=3,5,7$

– взаимодействие со вторичными аминами в отсутствие акцепторов сероводорода, при одновременном присутствии и сероводорода, и серы, приводит к образованию полисульфидов:

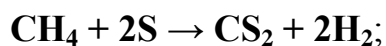


– взаимодействие с низшими триалкиламинами при совместном присутствии и серы, и сероводорода, образует полисульфиды:

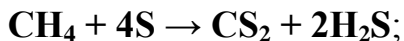


n=6,8

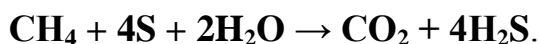
– взаимодействие с метаном в присутствии катализатора приводит к образованию водорода и сероуглерода (550 – 1000 °С, p= 3-40 мПа):



и в отсутствии катализатора:



в присутствии паров воды образуется сероводород:

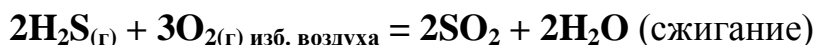


Известно, что промежуточным продуктом реакции серы с метаном на оксиде алюминия при 1000 °С является этилен, который, имея более высокую реакционную активность, далее превращается в сероуглерод.

### Получение серы

Серу добывают непосредственно из природных месторождений. Добытую серу для очистки перегоняют в специальных рафинировочных печах. Сначала пары серы поступают в большую кирпичную камеру. На холодных стенках сера осаждается в виде светло-желтого порошка, известного под названием серного цвета. На горячих стенках при температуре около 120 °С сера превращается в жидкость, которую выливают в деревянную форму, где она застывает в виде палочек. Полученная таким путем сера называется черенковой.

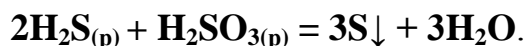
Известно также много реакций, при которых сера выделяется из сложных веществ. Сера образуется при смешивании газообразных сероводорода и сернистого газа:



Сгорание сероводорода в условиях недостатка кислорода также ведет к образованию серы:



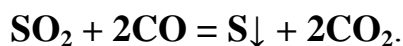
Сера образуется при взаимодействии сероводорода с сернистой кислотой:



При высоких температурах сероводород непосредственно может разложиться до серы:



Оксиды серы (IV) и углерода (II) реагируют с выделением серы в присутствии катализатора:



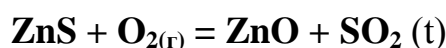
Эту реакцию применяют для очистки продуктов сгорания топлива от примеси серы.

Оксид серы (IV) может непосредственно взаимодействовать с углеродом при нагревании с получением серы:

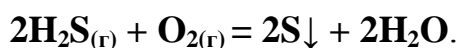
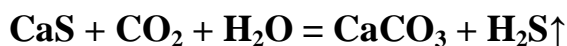
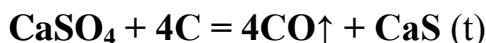


Также серу получают из сульфидов и сульфатов:

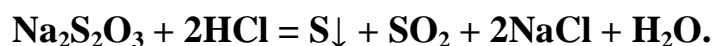
из сульфидов:



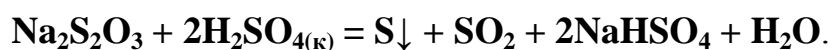
– из сульфатов (карботермия):



Серу можно получить по реакции в водном растворе. При добавлении соляной кислоты к раствору тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  жидкость мутнеет, и в осадок постепенно выпадает светло-желтая мелкодисперсная сера:



Данную реакцию можно осуществить и с концентрированной серной кислотой:



## **Области применения элементарной серы**

Сера имеет различные области использования. Так, в резиновой промышленности ее применяют для превращения каучука в резину. Свои ценные свойства каучук приобретает только после смешивания с серой и нагревания до определенной температуры. Такой процесс называется вулканизацией каучука. Каучук с очень большим содержанием серы называют эбонитом, это хороший электрический изолятор.

В сельском хозяйстве сера применяется как в элементарном виде, так и в виде соединений. Установлено, что потребность растений в этом элементе немногим меньше фосфора. Серные удобрения влияют не только на количество, но и качество урожая. Опытами доказано, что серные удобрения влияют на морозостойкость злаков. Они способствуют образованию органических веществ, содержащих сульфогидрильные группы-S-H. Это приводит к изменению внутренней структуры белков, их гидрофильности, что повышает морозостойкость растений в целом. Применяют серу в сельском хозяйстве и для борьбы с болезнями растений, главным образом винограда и хлопчатника.

Основным потребителем серы является химическая промышленность. Примерно половина добываемой в мире серы идет на производство серной кислоты, роль которой в химической промышленности велика. Чтобы получить 1т серной кислоты, нужно сжечь 300 кг серы.

Большое количество серы расходуется на производство черного пороха, сероуглерода, различных красителей, светящихся составов и бенгальских огней.

Значительную часть мировой добычи серы поглощает бумажная промышленность. Для того чтобы произвести 1 кг целлюлозы, нужно затратить более 100 кг серы.

В медицине используется как элементарная сера, так и ее соединения. Например, мелкодисперсная сера - основа мазей, необходимых для лечения

различных грибковых заболеваний кожи. Все сульфамидные препараты, (сульфинидин, сульфазол, норсульфазол, сульфодимезин, стрептоцид и др.) - это органические соединения серы.

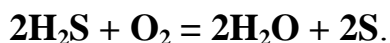
Анализ современной научно-технической литературы позволяет связывать материаловедческий аспект применения серы со строительной индустрией и дорожно-строительным производством, т.е. использование серы в качестве связующего (серобетон) или компонента (сераасфальт для сераасфальтобетона). В первом случае полностью заменяется дефицитный цемент, а во втором – часть дефицитного битумного связующего. Материалы на основе серы не уступают существующим по прочности и даже превосходят их по технологичности. В частности, серобетон отличается быстрым набором прочности (сокращаются сроки проведения работ, особенно ремонтных), твердеет серобетон при низких температурах и под водой, стоек к морозу и действию агрессивных сред, характеризуется низким водопоглощением. К тому же серобетон, в отличие от бетона на цементных вяжущих, может быть переработан вторично.

### **Круговорот серы в природе**

В далекую геологическую эпоху образования земной коры, в условиях высокой температуры и недостатка кислорода, сера встречалась лишь в виде сульфидов. С появлением на нашей планете жидкой воды сульфиды, выделяя сероводород, постепенно превращались в карбонаты:



Сероводород окислялся кислородом воздуха:



В условиях избытка кислорода воздуха и в присутствии воды сера постепенно превращалась в серную кислоту:

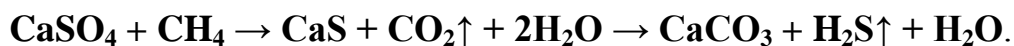


Образующаяся серная кислота взаимодействовала с различными содержащимися в почве или в воде солями (главным образом, с карбонатами):



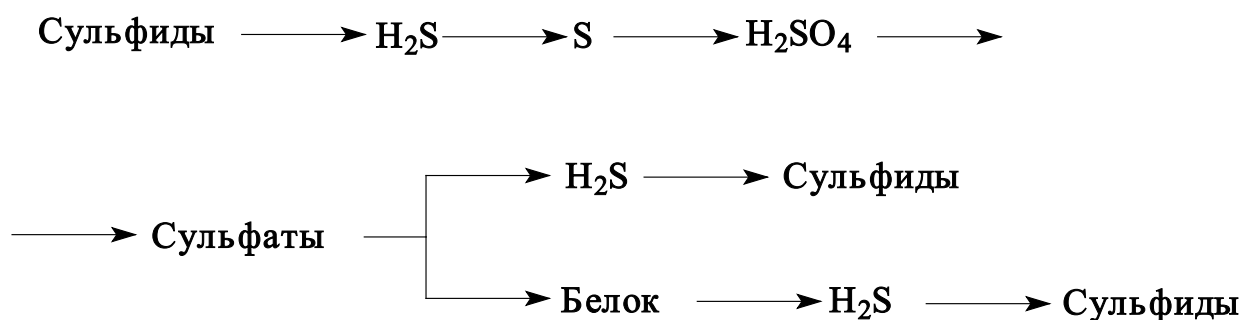
Большая часть сульфатов уносилась водами рек в моря, при усыхании которых образовывались пласты минералов, в основном гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Наряду с описанным рядом превращений (сульфиды  $\rightarrow \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$  сульфаты), наблюдаемых в природе и ведущих к повышению степени окисления серы, происходят восстановительные процессы, приводящие снова к образованию сероводорода. Сульфаты частично попадают в глубокие слои земли и при повышенной температуре реагируют с органическими веществами:



Образующийся сероводород либо выделяется в виде газа, либо растворяется в подземных водах.

Растения усваивают сульфаты из почвенной воды, и в результате сложных биохимических процессов сера попадает в белковые вещества. После отмирания животных и растительных организмов их белковые вещества разлагаются, и сера выделяется в виде сероводорода. Весь рассмотренный выше цикл превращений серы в природе может быть выражен следующей схемой:



### Интересные и познавательные факты о сере

Сера является важнейшим элементом в организме человека, так как принимает участие в строении клеток, хрящевой ткани, нервных волокон.



Также участвует в обменных процессах. Показывает себя как отличный стабилизатор работы и координации нервной системы. Сера уравнивает уровень сахара в крови, что очень полезно для людей, страдающих от диабета.

Сера уменьшает боли в суставах и хрящах, помогает выводить желчь. Также оказывает на организм противовоспалительный эффект, используется для регенерации тканей. Помогает укреплению мышечной ткани растущего организма.

Сама по себе сера не имеет запаха, однако при соединении с другими компонентами выделяет запах протухших яиц.

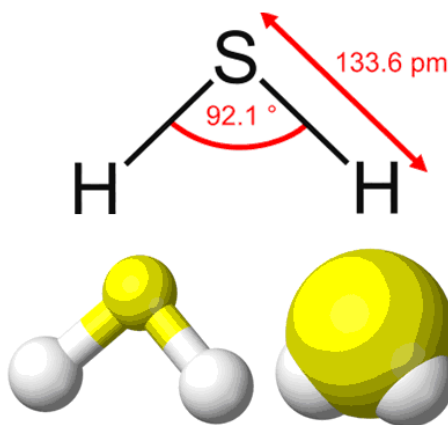
Как мы можем видеть, такая незаметная и обыденная на первый взгляд, сера является незаменимым компонентом в полноценной жизни человека благодаря своему широкому спектру применения.

## **СЕРОВОДОРОД**

Сера с водородом образует соединения различного состава (например,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}_3$ ), представляющие собой газы или маслообразные жидкости с резким запахом.

Наиболее устойчивый гидрид серы – это сероводород ( $\text{H}_2\text{S}$ ). В природе сероводород присутствует в вулканических газах, в воде минеральных источников, в попутных газах месторождения нефти. Сероводород образуется в природе в результате разложения органических соединений животного и растительного происхождения под воздействием бактерий, а также при гниении пищевых отходов.

В молекуле сероводорода связи S-H длиной 0,135 нм образуют угол, близкий к прямому (валентный угол H-S-H равен  $92,1^\circ$ ). Молекула  $\text{H}_2\text{S}$  полярна, но полярность ее невелика: в то время как диэлектрическая проницаемость воды равна 81, для жидкого сероводорода эта величина составляет 9.



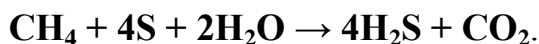
### Физические свойства сероводорода

При нормальных условиях сероводород – бесцветный газ с неприятным запахом гниющего белка. Он немного тяжелее воздуха, сжижается при  $-60,33\text{ }^{\circ}\text{C}$  и затвердевает при  $-82,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Вследствие этого он концентрируется в нижних слоях атмосферы в районе выделения и медленно мигрирует в верхние слои. Отличительной особенностью его является высокая токсичность. Сероводород – очень ядовитый газ. Уже 0,1 % (об.)  $\text{H}_2\text{S}$  в воздухе вызывает тяжелые отравления, причем опасность усугубляется тем, что после легкого отравления запах сероводорода перестает ощущаться. Отравляющее действие сероводорода объясняется его способностью взаимодействовать с гемоглобином крови. В состав гемоглобина входит железо, которое с сероводородом образует сульфид  $\text{FeS}$ ; окраска крови при этом изменяется до черно-зеленой. Предельно допустимой концентрацией  $\text{H}_2\text{S}$  в воздухе промышленных предприятий считается  $10\text{ мг/м}^3$ . Противоядием при отравлении сероводородом служит чистый воздух, а также вдыхание небольших количеств хлора.

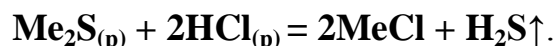
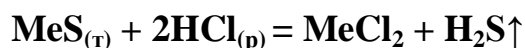
Сероводород плохо растворяется в воде, лучше – в органических растворителях.

## Промышленное производство и лабораторные способы получения

В промышленности сероводород получают при температуре 600–650 °C по реакции



В лабораторных условиях сероводород обычно получают действием разбавленных минеральных кислот на сульфиды металлов:



Также  $\text{H}_2\text{S}$  можно получить при взаимодействии сульфидов металлов с водой (эта реакция отличается чистотой полученного сероводорода):



Прямой синтез из элементов происходит при пропускании водорода над расплавленной серой:



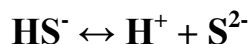
## Химические свойства сероводорода

Сероводород – аналог воды. В этом состоянии сера двухвалентна. Раствор сероводорода в воде – слабая двухосновная сероводородная кислота. Сероводородная кислота диссоциирует ступенчато и в основном по первой ступени:



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 0,87 \cdot 10^{-7}$$

Диссоциация по второй ступени протекает в ничтожно малой степени:



$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = 0,79 \cdot 10^{-13}$$

Форма, в которой сероводород находится в водной среде, определяется ее рН: при  $\text{pH} < 7$  сероводород находится в молекулярной форме; в интервале  $\text{pH} = 7-12$  – в виде ионов  $\text{HS}^-$ , а если  $\text{pH} > 12$  – в виде ионов  $\text{S}^{2-}$ . Вследствие хорошей растворимости сероводорода в воде происходит уменьшение рН водной фазы продукции скважины, в результате чего основная часть сероводорода, абсорбируемая водной и углеводородной фазами, находится не в ионной, а в молекулярной форме.

Сероводород – термически довольно устойчивое соединение. Константа равновесия его разложения при температурах до  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  имеет весьма низкое значение, степень равновесной диссоциации  $\text{H}_2\text{S}$  при атмосферном давлении и температурах ниже  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  не превышает  $1\%$ .



Полное разложение сероводорода возможно при температурах выше  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Сероводород вступает в следующие реакции:

1. На воздухе сероводород горит голубоватым пламенем, образуя диоксид серы и воду:

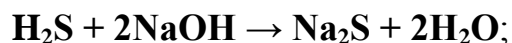


Образующийся диоксид серы  $\text{SO}_2$  также является бесцветным газом, обладающим едким запахом. Его легко можно обнаружить по запаху при концентрации  $(3-5) \cdot 10^{-4}\%$ .

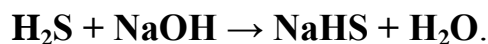
2. С понижением температуры происходит окисление сероводорода до элементарной серы:



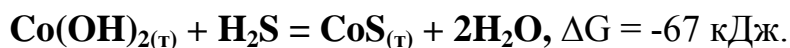
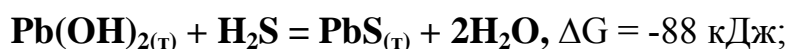
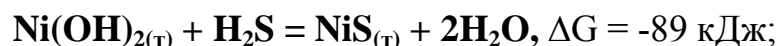
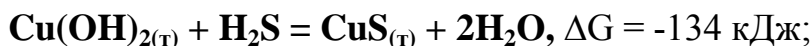
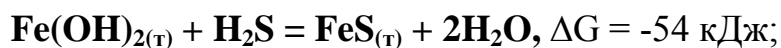
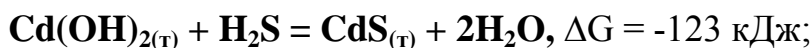
3. Легко взаимодействует с щелочами, образуя сульфиды:



при избытке сероводорода образуются гидросульфиды:



Сероводород может взаимодействовать и со слабыми основаниями. Некоторые из них растворяются в сероводороде с образованием нерастворимых в воде сульфидов, другие сульфиды необратимо гидролизуются:



Произведения растворимости этих сульфидов значительно ниже, чем гидроксидов, и в воде они практически не растворяются. Сероводород растворяет те гидроксиды, произведение растворимости которых больше  $10^{-20}$ . Исключением являются те гидроксиды металлов, сульфиды которых полностью гидролизуются.

Например:



Ниже показано, что в представленном ряду слабых оснований с сероводородом могут реагировать только те, которые расположены до гидроксида бериллия.

$\text{Mg(OH)}_2$	$\text{Mn(OH)}_2$	$\text{Ni(OH)}_2$	$\text{Cd(OH)}_2$	$\text{Pb(OH)}_2$	$\text{Co(OH)}_2$	$\text{Fe(OH)}_2$	$\text{Cr(OH)}_2$	$\text{Zn(OH)}_2$
$6 \cdot 10^{-10}$	$1,9 \cdot 10^{-13}$	$1,9 \cdot 10^{-14}$	$2,2 \cdot 10^{-14}$	$1,2 \cdot 10^{-15}$	$1,6 \cdot 10^{-15}$	$8 \cdot 10^{-15}$	$1 \cdot 10^{-17}$	$1,2 \cdot 10^{-17}$

$\text{Cu(OH)}_2$	$\text{AuOH}$	$\text{Be(OH)}_2$	$\text{Hg(OH)}_2$	$\text{Sn(OH)}_2$	$\text{Cr(OH)}_3$	$\text{Al(OH)}_3$	$\text{Fe(OH)}_3$
$2,2 \cdot 10^{-20}$	$7,9 \cdot 10^{-20}$	$6,3 \cdot 10^{-22}$	$3 \cdot 10^{-26}$	$1,4 \cdot 10^{-27}$	$6,3 \cdot 10^{-31}$	$1 \cdot 10^{-32}$	$6,3 \cdot 10^{-38}$

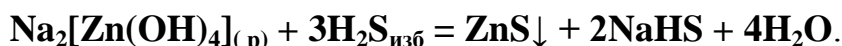
В ходе реакции нейтрализации гидроксокомплексов гидроксидов, расположенных до бериллия, вначале выпадает осадок гидроксида:



который затем растворяется в избытке  $\text{H}_2\text{S}$  с образованием менее растворимого сульфида:



Суммарную реакцию можно записать в виде:



Основания от гидроксида бериллия не растворяются в сероводороде.

Это значит, что сульфиды  $\text{MgS}$ ,  $\text{SnS}$ ,  $\text{BeS}$ ,  $\text{CrS}$ ,  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  необратимо гидролизуются и в водных растворах не могут быть получены.

Поэтому представленные гидроксиды полностью осаждаются из гидроксокомплексов сероводородом за счет реакции нейтрализации:



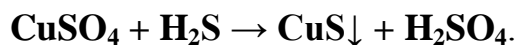
4. Взаимодействует с металлами и их оксидами, особенно активно эти реакции протекают при нагревании, при этом образуются сульфиды. Так, например, при температуре 750–1000 °С в атмосфере водорода сероводород с оксидом железа образует сульфид железа (II):



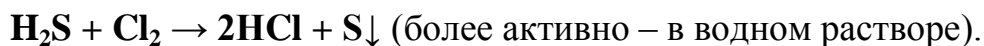
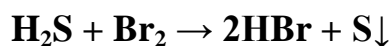
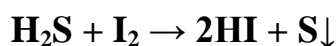
на воздухе при температуре 600–800 °С сероводород с оксидом железа образует сульфид железа (III):



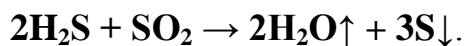
5. С солями металлов также образует сульфиды:



6. Являясь сильным восстановителем, сероводород легко взаимодействует с галогенами:



7. С диоксидом серы взаимодействует по уравнению

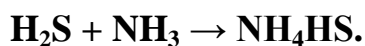


Эта реакция самопроизвольно протекает уже при обычных условиях, следы воды ускоряют ее, в присутствии больших количеств воды взаимодействие их помимо серы приводит к образованию и полиотионовых кислот ( $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ , где  $x = 3-6$ ), которые хорошо растворимы в воде.

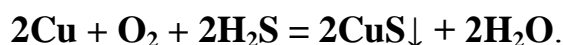
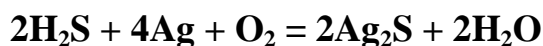
8. Сероводород окисляется серной кислотой, образуя серу:



9. При пропускании сероводорода через разбавленный раствор аммиака образуется гидросульфид аммония, который с равным количеством аммиака образует серноаммиачный раствор (сернистый аммоний), но не  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , используемый для аналитических целей. Гидросульфид аммония образуется по уравнению реакции:



Сероводород разрушающе действует на металлы. Растворяясь в воде и при этом образуя слабую кислоту, вызывает точечную коррозию в присутствии кислорода или диоксида углерода. Наибольшую активность при взаимодействии с сероводородом проявляют в первую очередь тяжелые металлы, поэтому они легко подвергаются коррозии, особенно серебро и медь или их сплавы – латунь и бронза.

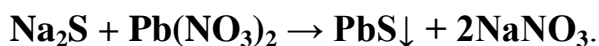
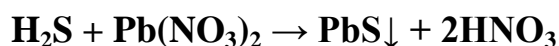


Продуктами коррозии являются сульфиды соответствующих металлов, которые играют роль катода по отношению к чистым металлам, образуя с ними гальваническую пару, разность потенциалов, как доказано, достигает значительных величин. Так, например, в паре сульфида железа с чистым железом эта величина составляет 0,2–0,48 В. Способность сульфидов к образованию микрогальванических пар со сталью приводит к быстрому разрушению нефтегазопромыслового оборудования в результате образования глубоких металлических «язв». Наиболее опасное действие сероводорода заключается в его способности вызывать водородную хрупкость, известную

также как «сульфидный стресс-крекинг», при котором металл может внезапно разрушиться. При этом оказывается, что чем сталь тверже, тем она более чувствительна к сульфидной коррозии. Сильное влияние на сероводородную коррозию оказывают кислоты, бактерии, температура, pH среды; чем выше нагрузка на металлоконструкцию, тем выше ее чувствительность к сероводородной коррозии.

В результате реакции сероводорода с железом выделяется водород, который частично проникает в сталь и, накапливаясь в микропустотах, вызывает напряженность и кристаллические дефекты. Давление водорода в этих пустотах увеличивается до тех пор, пока оно в сумме с приложенной нагрузкой не превысит предел текучести стали. В этот момент сталь деформируется, если она пластична, или разрывается, если она высокотвердая. Такой тип разрушения труб происходит внезапно и приводит к разрыву трубопровода.

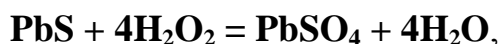
Существует качественная реакция на сероводород и растворимые сульфиды – образование темно-коричневого (почти черного) осадка PbS:



Загрязнение атмосферы вызывает почернение поверхности картин, написанных масляными красками, в состав которых входят свинцовые белила. Свинцовые белила (пигмент, представляющий собой карбонат свинца (II)), взаимодействуя со следами сероводорода в воздухе, превращаются в PbS:



При обработке сульфиды свинца (II) пероксидом водорода происходит реакция



при этом образуется сульфат свинца (II), соединение белого цвета. Таким образом реставрируют почерневшие масляные картины.



### **Интересные и познавательные факты о сероводороде**

Черное море - самое большое хранилище сероводорода на планете. Нижние слои воды Черного моря чрезвычайно насыщены сероводородом, что делает эту воду абсолютно непригодной для какой бы то ни было жизни. В нижних слоях воды Черного моря, кроме анаэробных серных бактерий, ни одно живое существо жить не может. На наше счастье слои воды в Черном море не смешиваются, потому что, если бы они переместились, это могло бы стать крупнейшей природной катастрофой со времен окончания последнего Ледникового периода.

Почему в Черном море образовались такие залежи сероводорода, никто пока точно сказать не может. По наиболее распространенной версии дело было так: 7500 лет назад Черное море было озером – самым глубоким пресноводным озером, уровень которого был ниже современного более чем на 100 метров. После окончания Ледникового периода уровень Мирового океана поднялся и в будущее Черное море хлынули соленые воды. Вся пресноводная живность, обитавшая в самом глубоком озере, вымерла, а продуктом ее разложения и явился сероводород.

### **СУЛЬФИДЫ МЕТАЛЛОВ**

Соединения серы с более электроположительными элементами называются сульфидами. Большинство сульфидов, а именно сульфиды металлов, по способу образования и химическому поведению следует рассматривать как соли сероводородной кислоты. Сера в этих соединениях имеет отрицательную степень окисления  $-2$ .

Сульфиды широко распространены в природе (табл.1).

### Сульфиды, распространенные в природе

Химическая формула	Название минерала	Форма кристаллической решетки	Плотность, г/м <sup>3</sup>	Твердость
FeS <sub>2</sub>	марказит	ромбическая	4,6-4,9	6,0-6,5
FeS	пирротин	гексагональная	4,54-4,64	3-4,5
FeS <sub>2</sub>	пирит	кубическая	4,9-5,2	6,0-6,5
SnS <sub>2</sub>	оловянный камень	тетрагональная	6,8-7,0	6-7
CuFeS <sub>2</sub>	халькопирит	тетрагональная	4,1-4,3	3,5-4
PbS	галенит, свинцовый блеск	кубическая	7,3-7,6	2,5
Cu <sub>2</sub> S	халькозин, медный блеск	тетрагональная	5,5-5,8	2,5-3,0
MoS <sub>2</sub>	молибденит, <u>молибденовый</u> блеск	тетрагональная	4,6-5,0	1,0-1,5
Ag <sub>2</sub> S	аргентит, серебряный блеск	кубическая	7,1	2,0-2,5
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	стибнит, сурьмяный блеск, серая сурьмяная руда, антимонит	ромбическая	4,5-5,0	2
ZnS	сфалерит, цинковая обманка	кубическая	3,9-4,2	3,5-4,0
HgS	киноварь	тригональная	8,0-8,2	2,0-2,5
As <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	реальгар	моноклинная	3,56	1,5-2,0
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	аурипигмент	моноклинная	3,4-3,5	1,5-2,0

### Физические свойства

Сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов бесцветны (табл. 2).

Сульфидов тяжелых металлов имеют следующие окраски:

черные – HgS, Ag<sub>2</sub>S, PbS, CuS; оранжевые – Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>;

коричневые – SnS, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>; желтые – As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, SnS<sub>2</sub>, CdS;

розовый – MnS; белый – ZnS.

Таблица 2

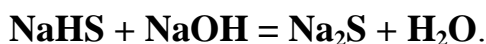
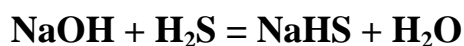
## Сульфиды металлов

№ п/п	Формула	М, г/моль	Плотность, г/м <sup>3</sup>	Тпл, °С	Ткип, °С
1	Ag <sub>2</sub> S	247,82	7,273	825	разлагается
2	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	246,0	3,43	310	707
3	As <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	427,88	а 3,5 б 3,25	превр. в б 267 307	565
4	BaS	169,43	4,25	-	- 8H <sub>2</sub> O, 780
5	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	514,18	7,4	685, разл.	-
6	CdS	144,47	4,82	1750	Возгоняется в среде азота, 980
7	Cu <sub>2</sub> S	159,20	5,658	>1100	-
8	CuS	95,63	4,6	разл. 220	-
9	FeS	87,90	4,7	1193	разлагается
10	FeS <sub>2</sub>	119,96	4,9	1171	разлагается
11	HgS	232,67	8,1	Возгоняется при 583,5	-
12	K <sub>2</sub> S	110,25	1,80	840	-
13	MoS <sub>2</sub>	160,07	4,648	1185	-
14	NaHS	56,07	1,79	350	-
15	Na <sub>2</sub> S	78,05	1,86	>978	-
16	NiS	90,75	5,257	797	-
17	P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	222,34	2,03	290	514
18	PbS	239,27	7,5	1114	-
19	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	339,70	4,146	550	-

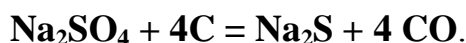
## **Промышленное производство и лабораторные способы получения**

### **1. Взаимодействие гидроксидов с сероводородом.**

Этим методом получают в первую очередь растворимые в воде сульфиды, т.е. сульфиды щелочных металлов. Для этого необходимо сначала насытить раствор гидроксида щелочного металла сероводородом. При этом получается кислый сульфид (гидросульфид). Затем прибавляют равное количество щелочи для его перевода в нормальный сульфид:

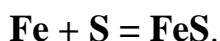


### **2. Восстановление сульфатов прокаливанием с углем.**

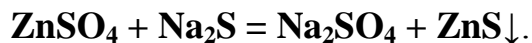


Этот метод является основным для получения сульфида натрия и сульфидов щелочноземельных металлов.

3. Непосредственное соединение элементов. Соединение металлов с серой протекает в большинстве случаев очень легко, часто с большим выделением тепла. Однако оно редко приводит к образованию совершенно чистого продукта:



4. Взаимодействие солей в водном растворе с сероводородом или сульфидами. Этим методом получают в первую очередь нерастворимые в воде сульфиды.

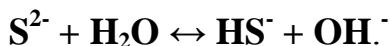
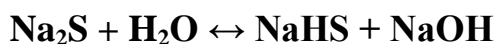


## **Химические свойства**

Поскольку сероводород является двухосновной кислотой, от него производятся два ряда сульфидов:

- 1) кислые сульфиды или гидросульфиды  $\text{MeHS}$ ,
- 2) нормальные сульфиды  $\text{Me}_2\text{S}$ .

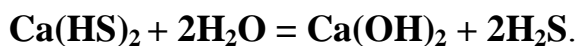
Все кислые сульфиды очень легко растворимы в воде. Из нормальных сульфидов также легко растворимы сульфиды щелочных металлов. В водном растворе они очень сильно гидролизуются (в 1 н. растворе примерно на 90%):



Поэтому их растворы имеют сильнощелочную реакцию. Нейтральные сульфиды щелочноземельных металлов как таковые в воде не растворяются. Однако при действии воды они претерпевают гидролитическое расщепление:



а образующийся при этом кислый сульфид переходит в раствор. При кипячении раствора он также разлагается:



Еще легче гидролизуются сульфиды некоторых многовалентных металлов, например сульфид алюминия  $\text{Al}_2\text{S}_3$ , сульфид хрома  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ , сульфид кремния  $\text{SiS}_2$ . Кислоты разлагают все эти сульфиды с выделением сероводорода.

Большинство сульфидов тяжелых металлов настолько мало растворимы в воде, что гидролитическое расщепление их не происходит. Произведение растворимости этих сульфидов настолько мало, что даже при понижении концентрации ионов  $\text{S}^{2-}$  в растворе за счет прибавления ионов  $\text{H}^+$  концентрация ионов металла в растворе, находящемся в равновесии с сульфидом (донной фазой), очень незначительна. Поэтому при пропускании сероводорода такие сульфиды будут выпадать в осадок даже из очень кислых растворов. На том, что одна часть тяжелых металлов осаждается сероводородом из кислого раствора, а другая выпадает в осадок только из аммиачных растворов при действии на них раствора сульфида аммония, основано применение этих реактивов для разделения катионов при систематическом анализе.

Из кислого раствора сероводород осаждает следующие элементы в виде их сульфидов:

- 1) мышьяк, сурьму и олово;
- 2) серебро, ртуть, свинец, висмут, медь и кадмий.

При действии сульфида аммония осаждаются следующие элементы: цинк, марганец, кобальт, никель, железо, хром и алюминий. Два последних элемента выпадают в виде гидроокисей, так как их сульфиды гидролизуются водой. Сульфиды элементов, приведенных в 1-й группе, отличаются тем, что они способны растворяться в желтом полисульфиде аммония, образуя при этом тиосоли, тогда как сульфиды элементов 2-й группы в этом реактиве не растворяются.

Произведение растворимости ряда сульфидов приведено в табл. 3.

Таблица 3

**Произведение растворимости кристаллических сульфидов металлов  
при 25 °С**

Соединение	Произведение растворимости	Свободная энергия образования	
		сульфида, ккал/моль	иона металла, ккал/г-ион
MnS	$1 \cdot 10^{-11}$	-47,6	-53,4
FeS	$5 \cdot 10^{-18}$	-23,32	-20,30
NiS	$2 \cdot 10^{-21}$	-18,8	-11,1
ZnS	$8 \cdot 10^{-25}$	-47,4	-35,184
CoS	$8 \cdot 10^{-23}$	-21,8	-12,3
Co <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$10^{-124}$	-47,6	29,6
CdS	$7 \cdot 10^{-27}$	-33,6	-18,58
PbS	$8 \cdot 10^{-28}$	-22,15	-5,81
HgS	$3 \cdot 10^{-52}$	-10,22	39,38
CuS	$8 \cdot 10^{-36}$	-11,7	15,53
Cu <sub>2</sub> S	$1 \cdot 10^{-48}$	-20,6	12,0
Ag <sub>2</sub> S	$7 \cdot 10^{-50}$	-9,56	18,43
Tl <sub>2</sub> S	$7 \cdot 10^{-20}$	-21,0	-7,755
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$10^{-96}$	-39,4	15
La <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$2 \cdot 10^{-13}$	-301,2	-172,9

Основные химические свойства сульфидов представлены в табл.4.

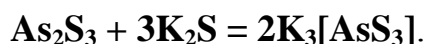
Таблица 4

**Химические свойства сульфидов**

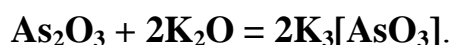
№ п/п	Формула	Химические свойства
1	$\text{Ag}_2\text{S}$	Наиболее труднорастворимая соль серебра; при обработке концентрированными растворами сульфидов щелочных металлов переходит в кристаллические двойные соли, например $\text{Na}_2\text{S} \cdot 3\text{Ag}_2\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2	$\text{As}_2\text{S}_3$	Нерастворим в воде и в кислотах; легко растворяется в веществах, обладающих щелочной реакцией, особенно в растворах сульфидов щелочных металлов
3	$\text{As}_4\text{S}_4$	Разлагается на трехсернистый мышьяк и свободный мышьяк
4	$\text{BaS}$	Взаимодействует с CO и водой с образованием карбоната бария и сероводорода
5	$\text{Bi}_2\text{S}_3$	Нерастворим в сульфидах щелочных металлов
6	$\text{CdS}$	Нерастворим в разбавленной соляной кислоте; растворяется в концентрированных кислотах; растворяется в теплой разбавленной азотной кислоте; растворяется в кипящей разбавленной серной кислоте
7	$\text{CoS}$	Нерастворим в воде; в свежееосажденном состоянии растворяется в разбавленных кислотах; обладает резко выраженной склонностью к образованию коллоидных растворов; при кипячении с уксусной кислотой коагулирует
8	$\text{Cu}_2\text{S}$	В воде практически нерастворим; взаимодействует с аммиачным раствором сульфата меди и образует $[\text{NH}_4][\text{CuS}_4]$ ; хорошо проводит электрический ток
9	$\text{CuS}$	Нерастворим в воде; нерастворим в разбавленных кислотах; в присутствии кислот легко образует коллоидные растворы; на воздухе легко окисляется до сульфата меди; нерастворим в растворах сульфида калия и натрия; растворим в растворе сернистого аммония
10	$\text{FeS}$	Растворяется в разбавленных кислотах; во влажном состоянии подвергается частичному окислению воздухом до сульфата
11	$\text{FeS}_2$	При высокой температуре легко отщепляет серу; при прокаливании на воздухе сгорает, образуя $\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{SO}_2$
12	$\text{HgS}$	Нерастворим в концентрированных кислотах; легко растворяется в царской водке

№ п/п	Формула	Химические свойства
13	K <sub>2</sub> S	Взаимодействует с As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> с образованием тиосоли
14	MgS	Гидролизует с образованием сероводорода и гидроксида магния
15	MoS <sub>2</sub>	На воздухе легко сгорает до трехокси молибдена
16	MoS <sub>3</sub>	Легко растворяется в сернистом аммонии; легко растворяется в щелочных сульфидах; легко растворяется в царской водке
17	Na <sub>2</sub> S	Кислородом воздуха легко окисляется до тиосульфата; взаимодействует с As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> с образованием тиосоли
18	NiS	Нерастворим в холодной разбавленной соляной кислоте; при добавлении уксусной кислоты и кипячении выпадает в виде хлопьев
19	P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	Медленно разлагается водой
20	PbS	При нагревании на воздухе окисляется до сульфата свинца и окиси свинца; при прокаливании в токе водорода восстанавливается до металла; при нагревании с хлором образуются PbCl <sub>2</sub> и SCl <sub>2</sub> ; сплавлением с содой при доступе воздуха из сульфида выделяется свободный металл
21	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Нагретая на воздухе, переходит в четырехокись; растворяется в теплой концентрированной соляной кислоте с образованием трихлорида сурьмы
22	Sb <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	Не растворяется в воде; растворим в сульфидах щелочных металлов
23	SnS <sub>2</sub>	Растворяется в растворах гидроокисей щелочных металлов; легко растворяется в растворах сульфидов щелочных металлов
24	ZnS	Свежеосажденный легко растворим в сильных кислотах; при стоянии постепенно превращается в более трудно растворимую модификацию; легко переходит в коллоидный раствор, например при продолжительном действии сероводородной воды

Многие сульфиды растворяются в растворах сульфидов щелочных металлов, образуя тиосоли, например:



Полученное соединение называется тиаарсенат калия. Этот процесс вполне аналогичен процессу образования солей кислородных кислот при соединении кислого и основного окислов:



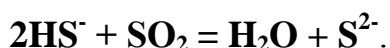


Тиосоли можно рассматривать также как соли, аналогичные солям кислородных кислот, но только содержащие вместо кислорода серу.

При подкислении раствора большинство тиосолей распадается с выделением сероводорода и освобождением исходного сульфида, так как свободные тиокислоты, как правило, неустойчивы. Тиосоли образуют платина, золото, германий, теллур, молибден, вольфрам, ванадий и углерод. Тиосоли всех этих элементов можно получить обработкой соответствующих сульфидов раствором сульфида щелочного металла. Еще ряд тиосолей можно приготовить сплавлением, однако относительно полученных таким способом соединений часто остается сомнение, действительно ли мы имеем дело с настоящими тиосолями, а не с двойными сульфидами.

Растворы щелочных металлов способны растворять значительные количества серы, и при этом образуются окрашенные в цвета от желтого до коричнево-красного полисульфиды, т.е. соединения общей формулы  $M_2S_n$ , где  $n$  обычно имеет значения от 2 до 5, но в некоторых случаях может принимать и еще большие значения. Известные полисульфиды щелочных металлов представлены в табл. 5.

Полисульфиды щелочных металлов образуются также при стоянии растворов щелочных сульфидов на воздухе вследствие медленного окисления гидросульфид-ионов кислородом воздуха:



Полисульфиды щелочных металлов получают также сплавлением сульфидов щелочных металлов с серой. Кроме того, их можно получить, сплавления гидроокиси или карбонаты щелочных металлов с серой. Однако в последнем случае получающиеся полисульфиды бывают загрязнены одновременно образующимся тиосульфатом, а при доступе воздуха и сульфатом.

Кроме полисульфидов щелочных металлов, известны также полисульфиды щелочноземельных металлов. Самыми устойчивыми являются, по-видимому, полисульфиды с четырьмя атомами серы.

В табл. 5 представлены известные полисульфиды щелочных металлов.

Таблица 5

**Известные полисульфиды щелочных металлов**

$\text{Na}_2\text{S}_2$	$\text{K}_2\text{S}_2$	$\text{Rb}_2\text{S}_2$	$\text{Cs}_2\text{S}_2$
-	$\text{K}_2\text{S}_3$	$\text{Rb}_2\text{S}_3$	$\text{Cs}_2\text{S}_3$
$\text{Na}_2\text{S}_4$	$\text{K}_2\text{S}_4$	$\text{Rb}_2\text{S}_4$	$\text{Cs}_2\text{S}_4$
$\text{Na}_2\text{S}_5$	$\text{K}_2\text{S}_5$	$\text{Rb}_2\text{S}_5$	$\text{Cs}_2\text{S}_5$
-	$\text{K}_2\text{S}_6$	$\text{Rb}_2\text{S}_6$	$\text{Cs}_2\text{S}_6$

Гидролитическое расщепление полисульфидов происходит в значительно меньшей степени, чем расщепление обычных сульфидов. Например, в отличие от нормального сульфида аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  полисульфиды аммония при обычных температурах устойчивы. Кислоты разлагают полисульфиды с отщеплением серы:



**Промышленное применение сульфидов**

В табл. 6 представлены промышленные области применения сульфидов.

Таблица 6

**Промышленное применение сульфидов**

№ п/п	Формула	Применение
1	$\text{Ag}_2\text{S}$	Обеспечивает «темнение под старину» новых серебряных изделий
2	$\text{As}_2\text{S}_3$	В чистом виде «королевская желтая» краска; краска - «опермент» - в неочищенном состоянии
3	$\text{As}_4\text{S}_4$	Живопись; изготовление фейерверков
4	$\text{Bi}_2\text{S}_3$	Главный исходный материал для получения висмута

№ п/п	Формула	Применение
5	$\text{CaS}$	Пестицидный препарат для борьбы с мучнистой росой
6	$\text{CdS}$	Зеленый люминофор в цветных кинескопах
7	$\text{Cu}_2\text{S}$	Хороший проводник; для изготовления художественных красок
8	$\text{CuS}$	Главный исходный материал для получения меди; для изготовления художественных красок
9	$\text{FeS}$	В лабораторных условиях для получения сероводорода
10	$\text{FeS}_2$	Главный исходный материал для получения серной кислоты; в качестве детекторов в радиотехнике
11	$\text{HgS}$	Для получения ртути; для изготовления художественных красок
12	$\text{K}_2\text{S}$	В медицинских целях; сульфиды калия применяют для сульфидирования стальных, чугунных, медных и серебряных изделий (окрашивание)
13	$\text{MoS}_2$	Сухая смазка и присадка к моторным маслам
14	$\text{Na}_2\text{S}$	Восстановитель для органических соединений; при дублении кож
15	$\text{NiS}$	Используется для получения никеля
16	$\text{P}_4\text{S}_3$	Используется для изготовления спичек, загорающих при трении о любую поверхность; используется как вещество для нагревательных бань
17	$\text{PbS}$	Для получения свинца
18	$\text{Sb}_2\text{S}_3$	Исходный материал для получения сурьмы; в пиротехнике; для изготовления спичек; для изготовления рубинового стекла
19	$\text{Sb}_2\text{S}_5$	Используют в медицине (ветеринарии); для вулканизации каучука
20	$\text{SnS}_2$	«Сусальное золото» - золото для мозаичных работ; «оловянная бронза» - для бронзирования
21	$\text{SrS}$	Люминофорный материал (голубовато-зеленое свечение)
22	$\text{ZnS}$	Люминофорный материал (зеленое свечение); для получения цинка; в смеси с $\text{BaSO}_4$ – белая краска

## **Интересные факты о сульфидах металлов**

Пирит, или золотая обманка, – самый распространенный сульфид в природе. Сульфид железа ярко-желтого золотистого цвета по цвету схож с золотом, за что получил название «золото дураков». Так окрестили пирит во времена конкистадоров. Испанские завоеватели безжалостно убивали и грабили индейцев ради большого количества изделий из пирита, соседствовавших с золотыми украшениями. Минерал почитался коренными жителями не хуже золота и считался «священным камнем». Испанцы, уверовавшие, что это золото, увозили в качестве добычи домой, в Европу. Разумеется, образованные люди поднимали на смех рыцарей, приплывших из дальнего странствия с целыми трюмами кораблей дешевого минерала.

Пирит путали с золотом и во времена Золотой лихорадки на Аляске. Пирит всегда сопровождает золото. Это хорошо описано у Джека Лондона. Впрочем, тогда золотоискателями становились и образованные люди, так что трагедий было на порядок меньше.

Серным колчеданом пирит стали называть в Средние Века. Рудокопы называли так сульфиды меди, железа, мышьяка и других химических элементов, обладающие ярким металлическим блеском. В это время минерал пользовался широкой популярностью в Европе под названием «Алмаз Альпийский». Мода на украшения из пирита была особенно распространена во Франции. Им украшали пряжки туфель, подвязки и даже зонтики от солнца. Но украшения быстро темнели, а во влажной среде окисление пирита приводило к образованию бурого, рыхлого минерала лимонита – того, что мы в обиходе называем «ржавчиной».

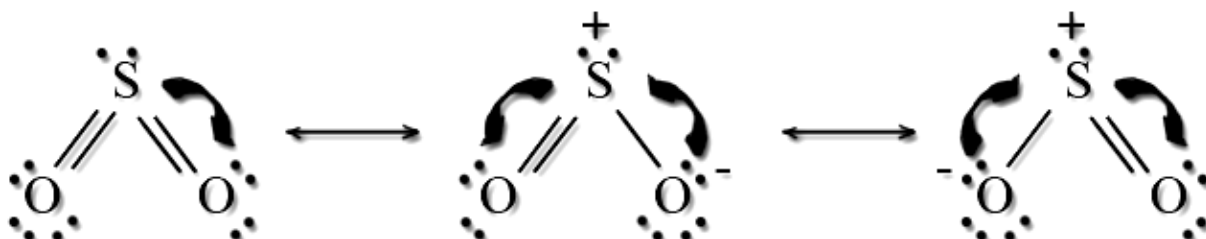
Сегодня пирит идет на нужды промышленности. И лишь небольшая его часть попадает в руки ювелирам. Из него добывают серную кислоту и серу, железный купорос. Его используют для производства бетона.

Кстати отличить пирит от золота не составит труда. Достаточно просто слегка нажать на поверхность чем-нибудь. Золото мягкое, оно продавится (с этой целью его раньше пробовали на зуб). А пиритом можно поцарапать даже стекло.

### ОКСИД СЕРЫ (IV)

Строение молекулы  $\text{SO}_2$  аналогично строению молекулы озона. Атом серы находится в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, форма расположения орбиталей – правильный треугольник, форма молекулы – угловая. На атоме серы имеется неподеленная электронная пара. Длина связи S–O равна 0,143 нм, валентный угол составляет  $119,5^\circ$ .

Строение соответствует следующим резонансным структурам:



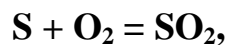
В отличие от озона, кратность связи S–O равна 2, то есть основной вклад вносит первая резонансная структура. Молекула отличается высокой термической устойчивостью.

### Физические свойства

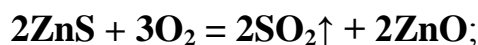
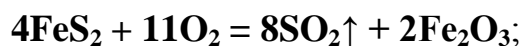
При обычных условиях диоксид серы или сернистый газ – бесцветный газ с резким удушливым запахом (запах загорающейся спички), температура плавления  $-75^\circ\text{C}$ , температура кипения  $-10^\circ\text{C}$ . Под давлением сжижается при комнатной температуре. Хорошо растворим в воде, при  $20^\circ\text{C}$  в 1 объеме воды растворяется 40 объемов сернистого газа. Растворяется также в этаноле и серной кислоте. Обесцвечивает многие красители, убивает микроорганизмы. Один из основных компонентов вулканических газов. Токсичный газ.

## Промышленное производство и лабораторные способы получения

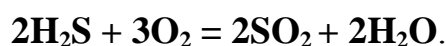
В промышленности  $\text{SO}_2$  часто получают сжиганием серы в специальных печах:



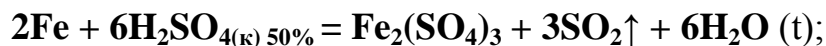
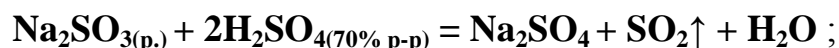
а также при обжиге сернистых металлов, чаще всего пирита (железного колчедана):



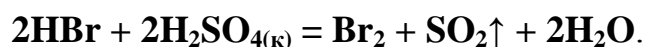
Поскольку сера в значительных количествах входит в состав твердых горючих ископаемых, то при их сжигании выделяется большое количество  $\text{SO}_2$ . Также сернистый газ можно получить при сжигании сероводорода:



В лабораторных условиях  $\text{SO}_2$  получают действием серной кислоты на сульфиты или на металлы:



Кроме того, оксид серы (IV) можно получить, действуя концентрированной серной кислотой на бромоводородную кислоту:



## Химические свойства

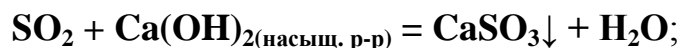
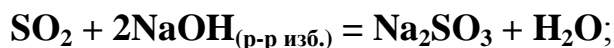
1. Сернистый газ обладает высокой реакционной способностью. Диоксид серы – кислотный оксид. Он довольно хорошо растворим в воде с образованием гидратов. Также он частично взаимодействует с водой, образуя слабую сернистую кислоту, которая не выделена в индивидуальном виде:



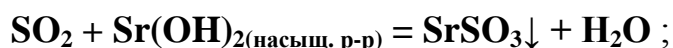
В результате диссоциации образуются протоны, поэтому раствор имеет кислую среду.

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} = 1,6 \cdot 10^{-2}$$
$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]} = 6,2 \cdot 10^{-8}$$

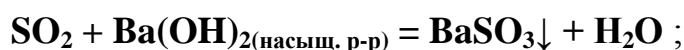
2. При пропускании газообразного диоксида серы через растворы гидроксидов образуются сульфиты:



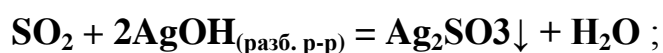
$$\text{PP}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 5,5 \cdot 10^{-6}; \text{PP}(\text{CaSO}_3) = 3,2 \cdot 10^{-7};$$



$$\text{PP}(\text{Sr}(\text{OH})_2) = 3 \cdot 10^{-4}; \text{PP}(\text{SrSO}_3) = 4 \cdot 10^{-8};$$



$$\text{PP}(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 5 \cdot 10^{-3}; \text{PP}(\text{BaSO}_3) = 8 \cdot 10^{-7};$$



$$\text{PP}(\text{AgOH}) = 5 \cdot 10^{-3}; \text{PP}(\text{Ag}_2\text{SO}_3) = 1,5 \cdot 10^{-14}.$$

В представленном ряду слабых оснований (указаны ПР – произведение растворимости):

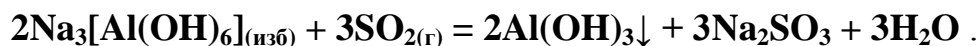
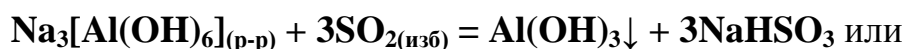
Mg(OH) <sub>2</sub>	Mn(OH) <sub>2</sub>	Ni(OH) <sub>2</sub>	Cd(OH) <sub>2</sub>	Pb(OH) <sub>2</sub>	Co(OH) <sub>2</sub>	Fe(OH) <sub>2</sub>	Cr(OH) <sub>2</sub>	Zn(OH) <sub>2</sub>
6•10 <sup>-10</sup>	1,9•10 <sup>-13</sup>	1,9•10 <sup>-14</sup>	2,2•10 <sup>-14</sup>	1,2•10 <sup>-15</sup>	1,6•10 <sup>-15</sup>	8•10 <sup>-15</sup>	1•10 <sup>-17</sup>	1,2•10 <sup>-17</sup>

Cu(OH) <sub>2</sub>	AuOH	Be(OH) <sub>2</sub>	Sn(OH) <sub>2</sub>	Cr(OH) <sub>3</sub>	Al(OH) <sub>3</sub>	Fe(OH) <sub>3</sub>	Co(OH) <sub>3</sub>
2,2•10 <sup>-20</sup>	9•10 <sup>-20</sup>	6,3•10 <sup>-22</sup>	1,4•10 <sup>-27</sup>	6,3•10 <sup>-31</sup>	1•10 <sup>-32</sup>	6,3•10 <sup>-38</sup>	1,6•10 <sup>-44</sup>

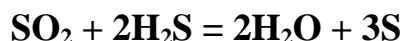
с сернистым ангидридом могут реагировать только те, которые расположены до Sn(OH)<sub>2</sub>.

Из представленного ряда следует, что основания, стоящие в ряду правее гидроксида бериллия, имеющие очень низкие значения произведения растворимости, не взаимодействуют с SO<sub>2</sub>.

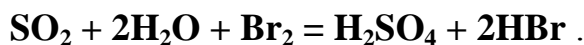
Поэтому при пропускании SO<sub>2</sub> через их растворимые гидроксокомплексы всегда выделяются гидроксиды:



3. При пропускании SO<sub>2</sub> через сероводородную воду выделяется сера:



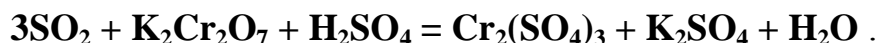
4. При пропускании SO<sub>2</sub> через бромную воду происходит её обесцвечивание:



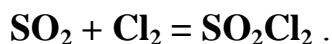
Также сернистый газ обесцвечивает перманганат калия:



5. Дихромат калия меняет свою окраску с оранжевой на зеленую за счет образования сульфата хрома (III). Реакция протекает в кислой среде:

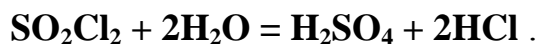


6. На прямом солнечном свете SO<sub>2</sub> непосредственно соединяется с хлором, образуя хлорангидрид серной кислоты:





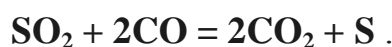
Это – бесцветная жидкость с резким запахом; легко гидролизуется:



7. С кислородом  $\text{SO}_2$  взаимодействует с достаточной скоростью только в присутствии катализаторов:



8. В присутствии сильных восстановителей  $\text{SO}_2$  способен проявлять окислительные свойства. Например, для извлечения серы из отходящих газов металлургической промышленности используют восстановление  $\text{SO}_2$  оксидом углерода(II):



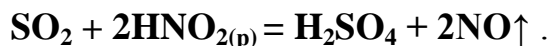
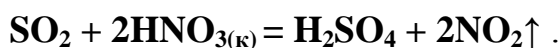
Или для получения фосфорноватистой кислоты:



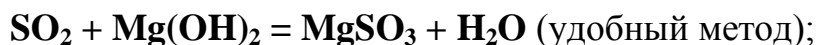
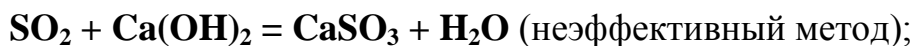
9. Оксид серы (IV) активно взаимодействует с пероксидом водорода с образованием серной кислоты:



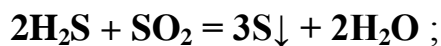
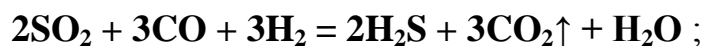
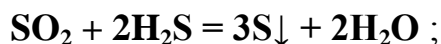
10.  $\text{SO}_2$  взаимодействует с азотной и азотистой кислотами:

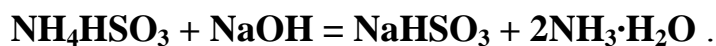
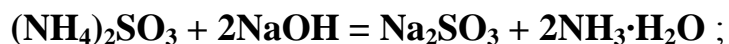


#### **Возможные пути улавливания $\text{SO}_2$**



высокий уровень удаления  $\text{SO}_2$  (kat: Pt,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ):





### **Практическое использование сернистого газа**

Основной способ промышленного производства серной кислоты, для которого нужен диоксид серы, насчитывает четыре стадии:

- получение сернистого ангидрида при сжигании серы в особых печах;
- очищение полученного диоксида серы от всевозможных примесей;
- дальнейшее окисление до шестивалентной серы в присутствии катализатора;
- абсорбция триоксида серы водой.

Ранее почти всю двуокись серы, необходимую для производства серной кислоты в промышленных масштабах, получали при обжиге пирита как побочный продукт сталеплавильного производства. Новые виды переработки металлургического сырья меньше используют сжигание руды. Поэтому основным исходным веществом для сернокислотного производства в последние годы стала природная сера. Значительные мировые запасы этого сырья, его доступность позволяют организовать широкомасштабную переработку.

Диоксид серы находит широкое применение не только в химической промышленности, но и в других отраслях экономики. Текстильные комбинаты используют это вещество и продукты его химического взаимодействия для отбеливания шелковых и шерстяных тканей. Это один из видов бесхлорного отбеливания, при котором волокна не разрушаются.

Диоксид серы обладает отличными дезинфицирующими свойствами, что находит применение в борьбе с грибами и бактериями. Сернистым ангидридом окуривают хранилища сельскохозяйственной продукции, винные бочки и подвалы. Используется  $\text{SO}_2$  в пищевой промышленности как консервирующее и антибактериальное вещество. Добавляют его в сиропы, вымачивают в нем свежие плоды. Сульфитизация сока сахарной свеклы обесцвечивает и обеззараживает сырье. Консервированные овощные пюре и соки тоже содержат диоксид серы в качестве антиокислительного и консервирующего агента.

### **Интересные факты о сернистом газе**

Сернистый газ происходит не из-за естественных процессов, а является следствием активной работы промышленных предприятий. 95 % всего его количества образуется над Северным полушарием Земли, в особенности над развитыми государствами Востока и Запада Европы. Неудивительно, ведь в этих странах до сих пор не существует запрета на применение бурого угля в качестве энергетического сырья.

Наиболее известен миру смог города Лондона. Само слово «смог» – это сочетание слов «smoke», то есть «дым», и «fog» – «туман».

Процесс топливного сжигания (любого, как автомобильного, так и, например, угля) провоцирует повышение концентрации азотных оксидов, угарного газа и, безусловно, сернистого. Комбинация данных веществ приводит к тому, что в воздухе образуется туман голубоватого оттенка, опасность которого для человеческой жизни просто огромна. 1952 год стал настоящей катастрофой для Лондона в этом отношении, ведь медики зафиксировали более 4000 смертей за период всего в 4 дня – причиной гибели врачи однозначно назвали смог. В эти дни фиксировалось огромное количество дыма над городом, причем содержание сернистого ангидрида было в нем просто

ужасающим. Спустя 11 лет в Нью-Йорке 400 человек погибло от смога всего за час! Научные специалисты сделали однозначный вывод, согласно которому увеличение содержания сернистого газа в смоге напрямую отразилось на его токсичном влиянии.

Удивительно, но даже греческие Афины страдают от действия сернистого ангидрида. Ежегодно выделение данного вещества приближается к 150 тысячам тонн.

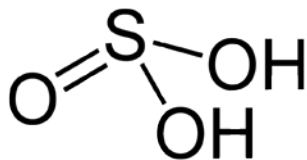
Страдают от смога не только европейцы, но и азиаты. Огромный рост промышленности в комбинации с отсутствием должных средств защиты и фильтрации приводит к тому, что, например, в Шанхае, порой образуется столь плотная пелена смога, что жителям становится сложно дышать, а автомобильные фары едва пробивают пелену. Общие объемы выбросов сернистого газа шанхайскими фабриками – 15 миллионов тонн ежегодно.

Чем большие количества топлива использует человечество, тем серьезнее количество токсичных выбросов. На данный момент масса выделяемого сернистого газа превышает 174 млн тонн ежегодно.

### **СЕРНИСТАЯ КИСЛОТА $\text{H}_2\text{SO}_3$**

**(триоксосульфат (IV) водорода)**

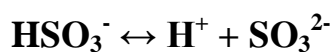
Сернистая кислота слабая, существует только в разбавленных водных растворах, из водного раствора не выделена; атомная частица серы в  $\text{SO}_3^{2-}$  находится в  $sp^2$ -гибридизации, валентный угол составляет  $120^\circ$ .



$\text{H}_2\text{SO}_3$  – двухосновная кислота средней силы. Диссоциирует по двум ступеням:



$$K_1 = \frac{[H^+][HSO_3^-]}{[H_2SO_3]} = 1,6 \cdot 10^{-2}$$



$$K_2 = \frac{[H^+][SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]} = 6,2 \cdot 10^{-8}$$

По первой ступени диссоциации она ведет себя как кислота средней силы, а по второй – как слабая кислота. Образует соответственно два ряда солей – сульфиты и гидросульфиты.

### Физические свойства

Сернистая кислота – жидкость. Молярная масса равна 82 г/моль. Плотность – 1,03 г/см<sup>3</sup>. В воде растворяется (растворимость равна 14,73 г на 100 мл воды). Растворы H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> всегда имеют резкий специфический запах химически не связанного водой SO<sub>2</sub>.

### Способы получения

Сернистую кислоту можно получить растворением сернистого газа в воде. Для получения сернистого газа понадобится концентрированная серная кислота и медь: в пробирку с концентрированной серной кислотой помещают кусочек меди и нагревают раствор.

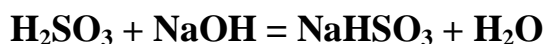


Направляют ток сернистого газа в пробирку с водой. При растворении сернистого газа частично происходит реакция с водой и образуется слабая сернистая кислота.

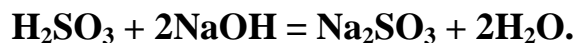


### Химические свойства

Двухосновная кислота образует два ряда солей: кислые – гидросульфиты (в недостатке щелочи):



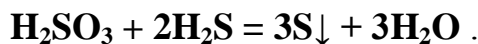
и средние – сульфиты (в избытке щелочи):



Как и сернистый газ, сернистая кислота и ее соли являются сильными восстановителями:



При взаимодействии с еще более сильными восстановителями может играть роль окислителя:



Качественная реакция на сульфит-ионы – обесцвечивание раствора перманганата калия:



### Применение сернистой кислоты

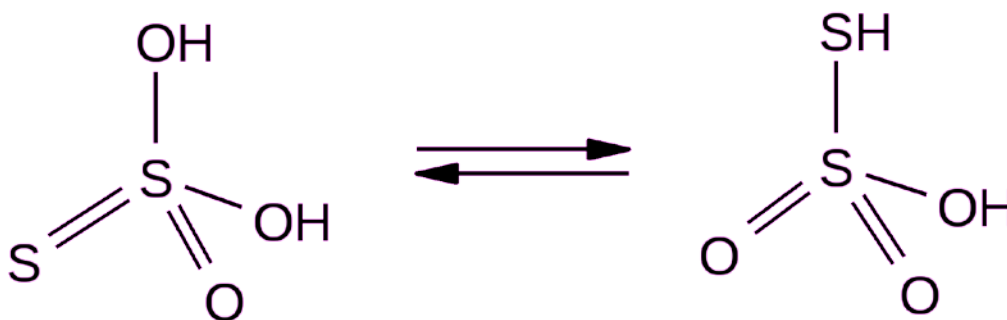
Сернистая кислота используется:

- для обесцвечивания шерсти, шелка, древесной массы, бумаги и других аналогичных веществ, не выдерживающих отбеливания при помощи более сильных окислителей (например, хлора);
- как консервант и антисептик, например, для предотвращения ферментации зерна при получении крахмала или для предотвращения процесса брожения в бочках вина;
- для сохранения продуктов, например, при консервировании овощей и плодов;
- в переработке щепы древесной в целлюлозу сульфитную, из которой потом получают бумагу. В этом случае используется раствор кальция гидросульфита

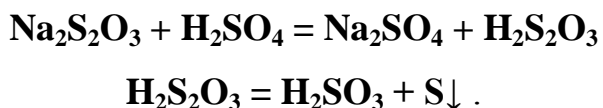
(Ca(HSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), который растворяет лигнин – особое вещество, связывающее волокна целлюлозы.

### ТИОСЕРНАЯ (СЕРНОВАТИСТАЯ) КИСЛОТА H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Тиосерная кислота – неорганическое соединение, двухосновная сильная кислота с формулой H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Тиосерной кислоте отвечает структурная формула



из которой видно, что один атом серы имеет степень окисления +6, а другой -2. По силе эта кислота близка к серной, но в свободном состоянии неустойчива и распадается на сернистую кислоту и серу:



### Физические свойства

Тиосерная кислота образует бесцветную вязкую жидкость, не замерзающую даже при очень низкой температуре. Температура плавления равна -78 °С. Термически неустойчива – разлагается уже при комнатной температуре.

Быстро, но не мгновенно, разлагается в водных растворах. В присутствии серной кислоты разлагается мгновенно.

### Способы получения

1. Реакция сероводорода и триоксида серы в этиловом эфире при низких температурах:



2. Действие газообразного хлористого водорода на тиосульфат натрия:



3. Соли тиосерной кислоты называются тиосульфатами. Их можно получить взаимодействием сульфитов натрия с серой:

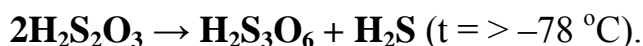


### Химические свойства

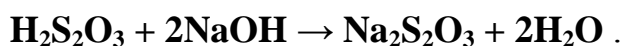
Тиосерная кислота при комнатной температуре неустойчива и разлагается:



Термически очень неустойчива:



Реагирует со щелочами:



Реагирует с галогенами:



Напротив, многие соли тиосерной кислоты вполне устойчивы. Большинство из них хорошо растворимы в воде. Свойства этих солей обуславливаются присутствием атомов серы в различных степенях окисления. Так, наличие  $\text{S}^{2-}$  придает им восстановительные свойства. Наибольшее практическое значение имеет тиосульфат натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ). Являясь восстановителем, он служит для связывания хлора:



недостаток



избыток

общая реакция:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 4\text{Cl}_2 + 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaCl} + 6\text{HCl}.$

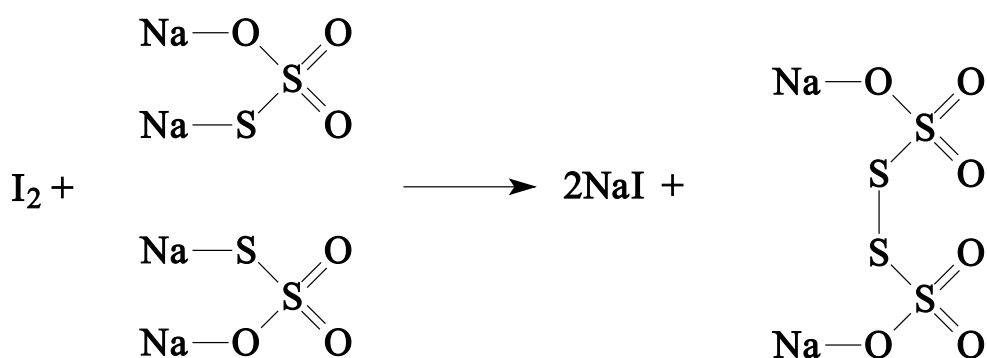


Тиосульфат натрия применяют в фотографии под названием фиксажной соли с целью удаления с пластинок, бумаги или пленки неразложившегося бромида серебра. Этот процесс основан на способности раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  давать с  $\text{AgBr}$  соединение, растворимое в воде:



Обработанные раствором тиосульфата натрия и тщательно промытые водой фотопластинка, бумага или пленка становятся нечувствительными к дальнейшему действию света.

Важным свойством тиосульфата натрия является его способность образовывать с йодом бесцветный тетратионат натрия:



Эту реакцию широко используют в аналитической химии (в объемном анализе).

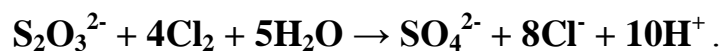
### Области применения

Тиосерная кислота в присутствии воды сразу же разлагается, поэтому ее выделение из водного раствора невозможно. Значительно устойчивее ее соли - тиосульфаты. Из них наиболее употребителен тиосульфат натрия, известный также под неправильным названием «гипосульфит».

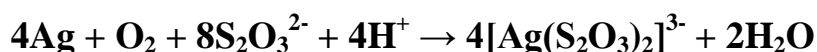
Тиосульфат натрия довольно широко применяется как в быту, так и в промышленности. Основными областями применения тиосульфата натрия будут медицина, текстильная и горнорудная промышленность, фотография.

Тиосульфат натрия в текстильной и бумажной промышленности используется для удаления следов хлора после отбеливания тканей и бумаги,

при производстве кожи его используют в качестве восстановителя хромовой кислоты:



В горной промышленности тиосульфат натрия применяют для извлечения серебра из руд с низкой концентрацией серебра. Комплексные соединения серебра с тиосульфатами являются довольно стабильными, во всяком случае более стабильными, чем комплексные соединения с фтором, хлором, бромидами, роданидами. Поэтому выделение серебра в виде растворимого комплексного соединения является выгодным и проводятся работы по их применению при извлечении золота в промышленном масштабе. Но в данном случае константа нестойкости комплексного соединения значительно выше и комплексы менее стабильны по сравнению с серебряными:



Первое применение тиосульфат натрия получил в медицине и до сего времени не потерял в ней своего значения. Правда, для лечения многих заболеваний уже найдены другие, более эффективные лекарства, поэтому тиосульфат натрия начали более широко использовать в ветеринарии. Тиосульфат натрия в медицине используют в качестве антидота при отравлении мышьяком, ртутью и другими тяжёлыми металлами, цианидами (переводит их в роданиды).

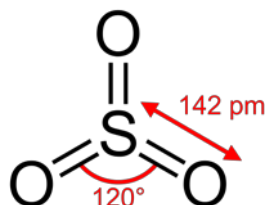
Также тиосульфат натрия используют для дезинфекции кишечника при пищевых отравлениях, для лечения чесотки (совместно с соляной кислотой), как противовоспалительное и противоожоговое средство.

Тиосульфат натрия широко используют в аналитической химии, поскольку он является реактивом в иодометрии.

## ОКСИД СЕРЫ (VI)

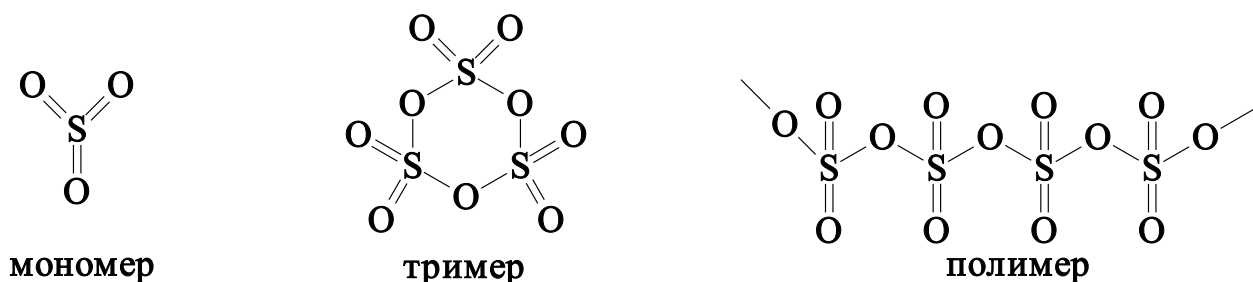
### (серный ангидрид)

SO<sub>3</sub> – бесцветная летучая легкоподвижная жидкость, кислотный оксид; сильный окислитель, характерна sp<sup>2</sup>-гибридизация атомной частицы серы, валентный угол составляет 120°, молекула имеет треугольное плоскостное строение:



Образуются три двухцентровые σ-связи (две из них образуются по донорно-акцепторному механизму) и одна четырехцентровая π-связь, делокализованная между четырьмя атомами.

Оксид серы (VI) существует в трех модификациях: S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, S<sub>3</sub>O<sub>9</sub> и (SO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>. Молекулы SO<sub>3</sub> легко полимеризуются в кольца или цепочки:



### Физические свойства

Бесцветная маслянистая жидкость, T<sub>пл</sub> = 17 °C, T<sub>кип</sub> = 66 °C, на воздухе «дымит», сильно поглощает влагу (хранят в запаянных сосудах).

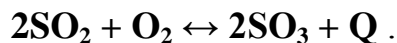


SO<sub>3</sub> хорошо растворяется в 100 %-ной серной кислоте (этот раствор называется олеумом).

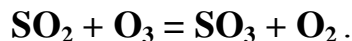
### Способы получения

При непосредственном взаимодействии  $S + O_2$  не образуется  $SO_3$ , так как при этих условиях он разлагается до  $SO_2$ .

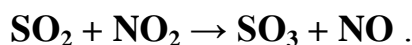
Контактный метод (450-500 °C, кат.: Pt – использовали раньше,  $V_2O_5$ ) используют в производстве серной кислоты:



Получение чистого  $SO_3$  из  $SO_2$ :



Для окисления  $SO_2$  используют также  $NO_2$ :



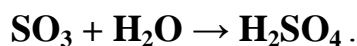
Эта реакция лежит в основе исторически первого, нитрозного способа получения серной кислоты.

Разложением сульфатов при умеренном нагревании (450 °C):



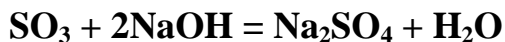
### Химические свойства

$SO_3$  – типичный кислотный оксид, ангидрид серной кислоты. Его химическая активность достаточно велика. При взаимодействии с водой образует серную кислоту:



Однако в данной реакции серная кислота образуется в виде аэрозоля, и поэтому в промышленности оксид серы (VI) растворяют в серной кислоте с образованием олеума, который далее растворяют в воде до образования серной кислоты нужной концентрации.

Взаимодействует с основаниями:



и оксидами:



$\text{SO}_3$  взаимодействует также с газообразными галогенводородами:

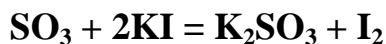


(0 °C, HBr более сильный восстановитель, чем HCl)



(0 °C, HI более сильный восстановитель, чем HBr).

Серный ангидрид взаимодействует с солями:



$\text{SO}_3$  реагирует с металлами и неметаллами:



### Области применения

Серный ангидрид используют в основном в производстве серной кислоты.

Также серный ангидрид выделяется в воздух при сжигании серных шишек, применяющихся при обеззараживании помещений. При контакте с влажными поверхностями серный ангидрид превращается в серную кислоту, которая уже уничтожает грибок и прочие вредоносные организмы.

## **Интересные факты о серном ангидриде**

Бытует мнение, что астероид, погубивший динозавров, мог превратить океаны Земли в ядовитую кислоту.

Около 65,5 млн лет назад, в эпоху великого Мел-палеогенового вымирания погибло, по современным оценкам, около 80 % всех видов живых организмов на планете. Особенно пострадали при этом не только шагавшие по суше гигантские ящеры, но и жители поверхностных слоев океана, население неглубоких пресных водоемов. По наиболее популярной сегодня гипотезе, катастрофу вызвало столкновение Земли с крупным (примерно 10 км в поперечнике) астероид, удар которого оставил 180-километровый кратер Чиксулуб на мексиканском полуострове Юкатан.

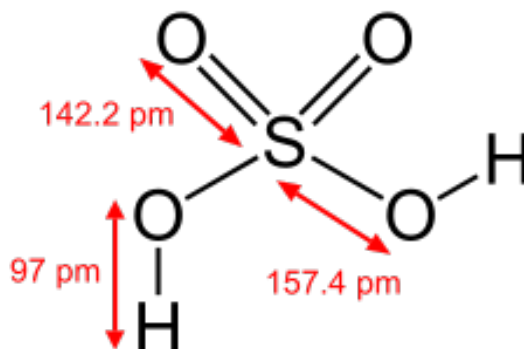
Новое моделирование той древней катастрофы провели недавно японские исследователи, открыв еще более ужасную картину трагических событий конца Юрского периода. Падение метеорита могло привести к испарению большого количества серного ангидрида и попаданию в атмосферу оксида серы (VI), где он, взаимодействуя с водой, легко превращался в самую настоящую серную кислоту. В следующие же несколько дней планету, не успевшую оправиться после удара, накрыли кислотные дожди.

Эти события замечательно объясняют тот факт, что большинство глубоководных существ пережили вымирание, тогда как обитавшие ближе к поверхности и на ней исчезли почти поголовно. Новая модель объясняет и другую загадку Мел-палеогенового вымирания – так называемый папоротниковый пик, связанный с резким скачком количества спор папоротника в отложениях, относящихся ко времени, пришедшему сразу после катастрофы. Папоротник – один из редких растений, хорошо переносящих закисление почвы, и последствия выброса оксида серы они должны были пережить сравнительно легко.

## СЕРНАЯ КИСЛОТА $\text{H}_2\text{SO}_4$

(дигидрогенсульфат, купоросное масло)

Серная кислота – соединение серы с формулой  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , её водный раствор является сильной кислотой по первой ступени диссоциации, средней – по второй ступени диссоциации; концентрированная кислота является сильным окислителем за счет  $\text{S}^{+6}$ , разбавленная – окислителем за счет  $\text{H}^+$ . Для серной кислоты характерна  $\text{sp}^3$ -гибридизация атома серы, валентный угол S-O составляет  $109^\circ 5'$ .



Серная кислота – одна из самых сильных неорганических кислот, очень едкая и опасная. Серная кислота является одним из важнейших технических веществ в мире и лидирует по количеству производства. Она используется в основном в форме водных растворов для производства удобрений, а также других неорганических кислот.

### Физические свойства

Почти вся 99 % серная кислота теряет  $\text{SO}_3$  при кипении с образованием 98,3 % кислоты. 98 % кислота является стабильной при хранении и обычно также называется концентрированной. Другие концентрации используются для различных целей. В табл. 7 представлены данные о различных концентрациях.

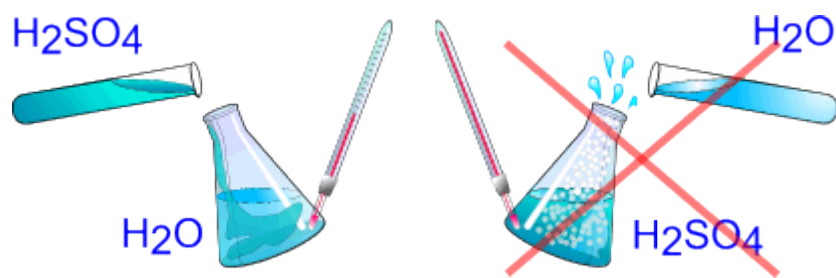
**Концентрации серной кислоты**

Массовая доля $\text{H}_2\text{SO}_4$ (%)	Плотность (кг/л)	Концентрация (моль/л)	Название
10	1,07	$\approx 1$	Разведенная серная кислота
29-32	1,25-1,28	4,2-5	Аккумуляторная кислота (используется в свинцово- кислотных аккумуляторных батареях)
62-70	1,52-1,60	9,6-11,5	Кислота, используемая в удобрениях
78-80	1,70-1,73	13,5-14	Башенная кислота
95-98	1,83	$\approx 18$	Концентрированная кислота

Химически чистая серная кислота представляет собой тяжелую бесцветную маслянистую жидкость, застывающую в кристаллическую массу при 10,5 °С. Температура кипения составляет 296 °С, очень гигроскопична. Её называют моногидратом, так как в ней 1 моль  $\text{SO}_3$  приходится на 1 моль  $\text{H}_2\text{O}$ . В моногидрате хорошо растворяется серный ангидрид, образуя олеум – дымящую серную кислоту. Серный ангидрид, соприкасаясь с водяными парами воздуха, образует мельчайшие капельки серной кислоты (туман над олеумом). Чаще всего готовят олеум с избыточным содержанием (18-20 %)  $\text{SO}_3$  в моногидрате. При нагревании из моногидрата выделяется серный ангидрид до тех пор, пока кислота не станет 98,3 %-й. Концентрированную серную кислоту называют купоросным маслом. Такое название сохранилось с тех пор, когда исходным сырьем для получения серной кислоты служил железный купорос  $\text{FeSO}_4$ .

В водных растворах серная кислота является сильной двухосновной. Добавление серной кислоты к воде связано с выделением значительного количества теплоты. Поэтому для приготовления разбавленных растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  из концентрированных нужно не воду приливать к концентрированной серной кислоте, а более тяжелую серную кислоту тонкой струей приливать к воде.





### Получение серной кислоты

Сырьем для получения серной кислоты могут служить: сера, серный колчедан  $\text{FeS}_2$ , отходящие газы печей окислительного обжига сульфидных руд  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Pb}$  и других металлов, содержащих  $\text{SO}_2$ . В России основное количество серной кислоты получают из серного колчедана. Сжигают  $\text{FeS}_2$  в печах, где он находится в состоянии кипящего слоя. Это достигается быстрым продуванием воздуха через слой тонко измельченного колчедана. Получаемая газовая смесь содержит  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , примеси  $\text{SO}_3$ , паров  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и другие, и несет много огарковой пыли, от которой газы очищаются в электрофильтрах.

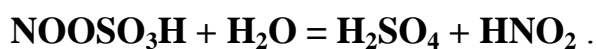
Серную кислоту получают из  $\text{SO}_2$  двумя способами: нитрозным (башенным) и контактным.

#### *Нитрозный способ*

Переработка  $\text{SO}_2$  в серную кислоту по нитрозному способу осуществляется в производственных башнях – цилиндрических резервуарах (высотой 15 м и более), заполненных насадкой из керамических колец. Сверху, навстречу газовому потоку разбрызгивается «нитроза» - разбавленная серная кислота, содержащая нитрозилсерную кислоту  $\text{NOOSO}_3\text{H}$ , получаемую по реакции



Окисление  $\text{SO}_2$  окислами азота происходит в растворе после его абсорбции нитрозой. Водой нитроза гидролизуется:



Сернистый газ, поступивший в башни, с водой образует сернистую кислоту:



Взаимодействие  $\text{HNO}_2$  и  $\text{H}_2\text{SO}_3$  приводит к получению серной кислоты:



Выделяющийся NO превращается в окислительной башне в  $\text{N}_2\text{O}_3$  (точнее в смесь  $\text{NO} + \text{NO}_2$ ). Оттуда газы поступают в поглотительные башни, где навстречу им сверху подается серная кислота. Образуется нитроза, которую перекачивают в продукционные башни. Таким образом осуществляются непрерывность производства и круговорот окислов азота.

Неизбежные потери их с выхлопными газами восполняются добавлением  $\text{HNO}_3$ .

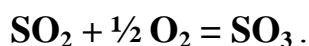
Серная кислота, получаемая нитрозным способом, имеет недостаточно высокую концентрацию и содержит вредные примеси (например, As). Её производство сопровождается выбросом в атмосферу окислов азота («лисий хвост», названный так по цвету  $\text{NO}_2$ ).

#### *Контактный способ*

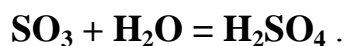
Принцип контактного способа производства серной кислоты был открыт в 1831 г. П. Филипсом (Великобритания). Первым катализатором была платина. В конце 19 – начале 20 вв. было открыто ускорение окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  ванадиевым ангидридом  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Особенно большую роль в изучении действия ванадиевых катализаторов и их подборе сыграли исследования советских ученых А.Е. Ададунова, Г.К. Борескова, Ф.Н. Ющкевича.

Современные сернокислотные заводы строят для работы по контактному методу. В качестве основы катализатора применяются окислы ванадия с добавками  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$  в различных соотношениях. Все ванадиевые контактные массы проявляют свою активность только при температуре не ниже  $\approx 420^\circ\text{C}$ . В контактном аппарате газ проходит обычно 4 или 5 слоев контактной массы. В производстве серной кислоты контактным

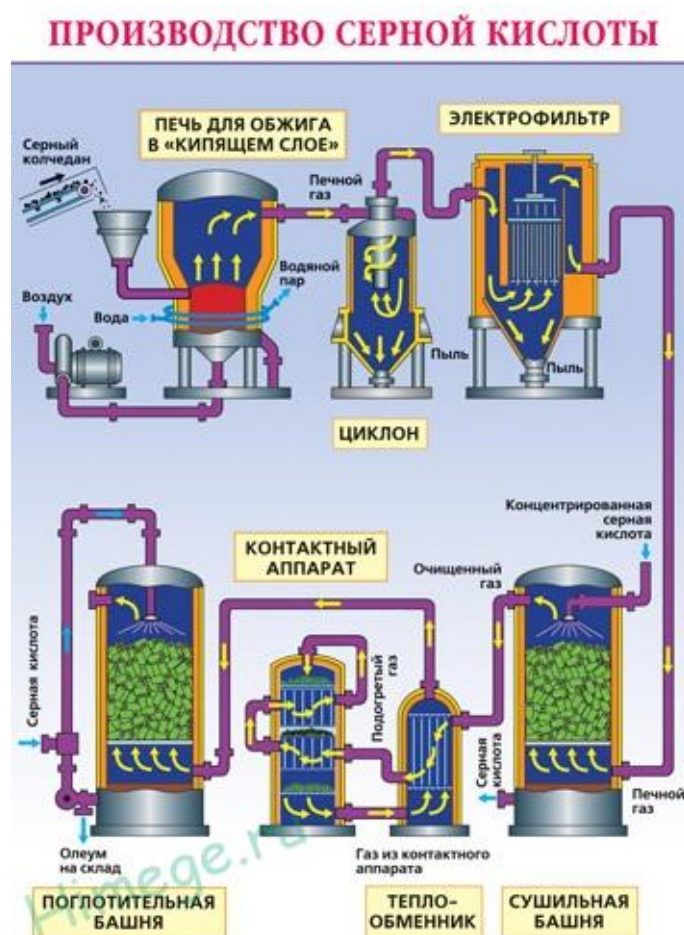
способом обжиговый газ предварительно очищают от примесей, отравляющих катализатор. As, Se и остатки пыли удаляют в промывных башнях, орошаемых серной кислотой. От тумана серную кислоту (образующуюся из присутствующих в газовой смеси  $\text{SO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ) освобождают в мокрых электрофильтрах. Пары  $\text{H}_2\text{O}$  поглощаются концентрированной серной кислотой в сушильных башнях. Затем смесь  $\text{SO}_2$  с воздухом проходит через катализатор (контактную массу) и окисляется до  $\text{SO}_3$ :



Серный ангидрид далее поглощается водой, содержащейся в разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

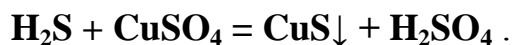


В зависимости от количества воды, поступившей в процесс, получается раствор серной кислоты в воде или олеум. Посредством данного метода сейчас вырабатывается порядка 80 % серной кислоты в мире.



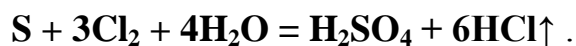
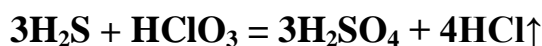
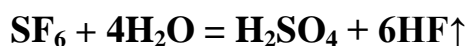
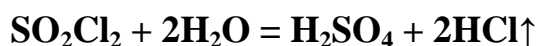
### *Взаимодействие сероводорода с сульфатами*

В тех редких случаях, когда сероводород вытесняет сульфат-ион из соли (с металлами Cu, Ag, Pb, Hg) побочным продуктом является серная кислота:



Сульфиды данных металлов обладают высочайшей прочностью, а также отличительным черным окрасом.

### *Получение $\text{H}_2\text{SO}_4$ в лаборатории*

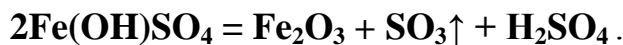


### **Способ алхимиков (XVIII в.)**

1) Медленное окисление пирита во влажном воздухе:

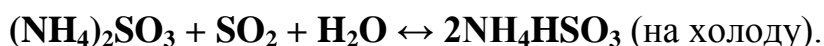


2) Разложение сульфата гидроксожелеза (III):



### *Получение $\text{H}_2\text{SO}_4$ из природного сульфата кальция*

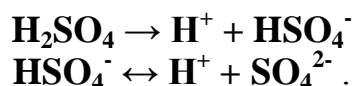
$\text{CaSO}_4 + \text{C} = \text{CO}\uparrow + \text{CaO} + \text{SO}_2\uparrow$  ( $1500^\circ\text{C}$ ), при этом  $\text{SO}_2$  улавливают:



### **Химические свойства**

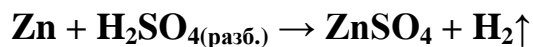
$\text{H}_2\text{SO}_4$  – сильная двухосновная кислота, одна из самых сильных минеральных кислот, из-за высокой полярности связь Н-О легко разрывается.

1. В водном растворе серная кислота диссоциирует, образуя ион водорода и кислотный остаток. Окрашивает индикаторы (метиловый оранжевый, лакмус) в красный цвет. По первой ступени диссоциации – кислота сильная, а по второй – средняя:



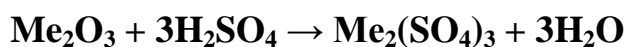
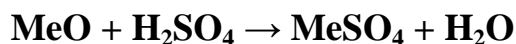
2. Взаимодействие серной кислоты с металлами:

Разбавленная серная кислота растворяет только металлы, стоящие в ряду напряжений левее водорода

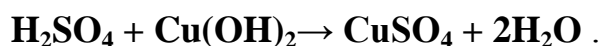
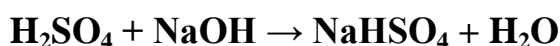
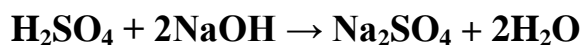


$\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб.})} + \text{Pb} \rightarrow$  реакция не протекает, так как  $\text{PbSO}_4$  не растворяется в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

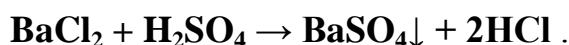
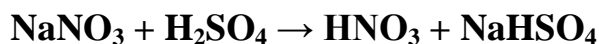
3. Взаимодействие разбавленной серной кислоты с основными и амфотерными оксидами металлов до и после водорода:



4. Взаимодействие разбавленной серной кислоты с гидроксидами:



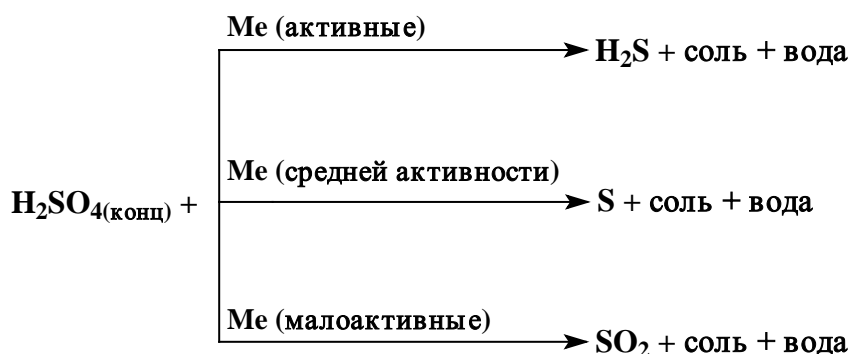
5. Обменные реакции с солями:



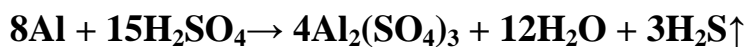
Образование белого осадка  $\text{BaSO}_4$  (нерастворимого в кислотах) используется для обнаружения серной кислоты и растворимых сульфатов (качественная реакция на сульфат-ион).

## Особые свойства концентрированной $\text{H}_2\text{SO}_4$

1. Концентрированная серная кислота является сильным окислителем, при взаимодействии с металлами (кроме Au, Pt) восстанавливается до  $\text{SO}_2$ , S или  $\text{H}_2\text{S}$  в зависимости от активности металла. Без нагревания не реагирует с Fe, Al, Cr – пассивация. При взаимодействии с металлами, обладающими переменной валентностью, последние окисляются до более высоких степеней окисления, чем в случае с разбавленным раствором кислоты:



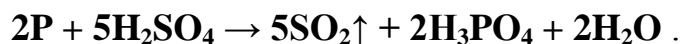
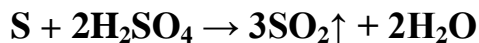
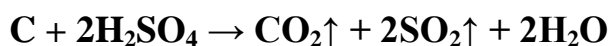
*Активный металл*



*Металл средней активности*



2. Концентрированная серная кислота окисляет некоторые неметаллы, как правило, до максимальной степени окисления, сама восстанавливается до  $\text{SO}_2$ :

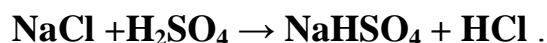


3. Окисление сложных веществ

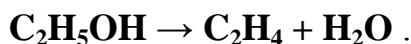
Серная кислота окисляет HI и HBr до свободных галогенов



Концентрированная серная кислота не может окислить хлорид-ионы до свободного хлора, что дает возможность получать HCl по реакции обмена



Серная кислота отнимает химически связанную воду от органических соединений, содержащих гидроксильные группы. Дегидратация этилового спирта в присутствии концентрированной серной кислоты приводит к получению этилена:



Обугливание сахара, целлюлозы, крахмала и других углеводов при контакте с серной кислотой объясняется также их обезвоживанием:



### **Области применения**

#### *Применение серной кислоты в промышленности*

Пищевая промышленность знакома с серной кислотой в виде пищевой добавки E513. Кислота выступает в качестве эмульгатора. Данная пищевая добавка используется для изготовления напитков. С её помощью регулируется кислотность. Помимо пищи E513 входит в состав минеральных удобрений. Применение серной кислоты в промышленности имеет широкое распространение. Промышленный органический синтез использует серную кислоту для проведения следующих реакций: алкилирование, дегидратация, гидратация. С помощью данной кислоты восстанавливается необходимое количество смол на фильтрах, что используются на производстве дистиллированной воды.

### *Применение серной кислоты в быту*

Серная кислота в домашних условиях пользуется спросом среди автолюбителей. Процесс приготовления раствора электролита для автомобильного аккумулятора сопровождается добавлением серной кислоты. Работая с данной кислотой следует помнить о правилах безопасности. В случае попадания кислоты на одежду или открытые участки кожи, стоит немедленно промыть их проточной водой. Серная кислота, которая разлилась на металл, может нейтрализоваться с помощью извести или мела.

### *Применение серной кислоты в медицине*

В медицине нашлось широкое применение солей серной кислоты. К примеру, сульфат магния назначается людям с целью достичь слабительного эффекта. В качестве спазмолитика сульфат магния вводят больным при гипертонической болезни. Если у человека присутствуют заболевания желчного пузыря, вещество вводится внутрь для улучшения желчеотделения. Применение серной кислоты в медицине в виде магния сульфата часто встречается в гинекологической практике. Гинекологи помогают роженицам посредством введения магния сульфата внутримышечно, таким способом они обезболивают роды. Помимо всех вышеуказанных свойств магния сульфат обладает антисудорожным эффектом.

Еще одно производное серной кислоты - натрий тиосульфат - используется в роли противоядия в случае отравления следующими веществами: ртуть, свинец, галогены, цианид. Тиосульфат натрия вместе с соляной кислотой используется для лечения дерматологических заболеваний. Профессор Демьянович предложил союз этих двух препаратов для лечения чесотки. В виде водного раствора натрия тиосульфат вводят людям, которые страдают аллергическими недугами.

### *Применение серной кислоты в производстве*

Серная кислота, области применения которой разнообразны, используется также при производстве минеральных удобрений. Для более удобного



сотрудничества заводы, занимающиеся производством серной кислоты и минеральных удобрений, в основном расположены поблизости друг от друга. Этот момент создает непрерывное производство.

Применение серной кислоты в изготовлении красителей и синтетических волокон занимает второе место по распространенности после производства минеральных удобрений. Многие отрасли промышленности используют серную кислоту в некоторых процессах на производстве. Применение серной кислоты нашло спрос и в быту. Люди пользуются химическим веществом для обслуживания своих автомобилей. Приобрести серную кислоту возможно в магазинах, имеющих специализацию по продаже химических веществ. Серная кислота транспортируется соответственно правилам перевозки подобного груза. Железнодорожный или автомобильный транспорт перевозит кислоту в соответствующих емкостях. В первом случае в качестве емкости выступает цистерна, во втором – бочка или контейнер.

### **Интересные факты о серной кислоте**

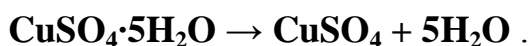
Самое большое количество серной кислоты в мире находится в озере Смерти на Сицилии. Даже насекомые не рискуют подходить близко к этому месту. На дне озера находится два источника, которые выбрасывают ядовитое вещество в воду, тем самым делая ее непригодной для жизни.

### **Соли серной кислоты**

Серная кислота образует кислые (гидросульфаты) и средние соли (сульфаты). Чаще используют средние соли. Подавляющее большинство сульфатов растворимо в воде. Малорастворим в воде сульфат кальция  $\text{CaSO}_4$ , еще менее – сульфат свинца  $\text{PbSO}_4$ , и практически нерастворим сульфат бария  $\text{BaSO}_4$ .

Многие соли серной кислоты содержат кристаллизационную воду и являются кристаллогидратами. Их часто называют купоросами, например:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – медный купорос,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – железный купорос,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – цинковый купорос. При нагревании они легко выделяют кристаллизационную воду:



По отношению к нагреванию безводные сульфаты можно разделить на соли щелочных и щелочноземельных металлов, которые не разлагаются даже при сильном нагревании ( $1000^\circ\text{C}$  и более), и соли тяжелых металлов, разлагающиеся при  $t < 1000^\circ\text{C}$ . Разложение безводных сульфатов приводит к образованию соответствующих оксидов.

Для серной кислоты характерно образование двойных солей, называемых квасцами, например: алюмокалиевые  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , хромокалиевые  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

Из солей серной кислоты большое значение имеют:

1. Сульфат кальция  $\text{CaSO}_4$ . В природе встречается в виде ангидрита  $\text{CaSO}_4$  и гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; при нагревании последнего до  $150-170^\circ\text{C}$  происходит частичная дегидратация



с образованием жженого гипса или алебаstra. Последний, будучи замешан с водой в жидкое тесто, быстро затвердевает, образуя камневидную массу:



На этом свойстве основано использование алебаstra для изготовления отливочных форм и слепков с различных предметов, а также в качестве вяжущего материала для штукатурных работ. В хирургии алебастр используют для накладывания повязок.

2. Медный купорос  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  служит для приготовления некоторых минеральных красок. Водный раствор соли используют для опрыскивания растений и протравливания зерна.

3. Железный купорос  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  применяют для пропитки дерева (предохранение от гниения), приготовления чернил, борьбы с вредителями сельского хозяйства.

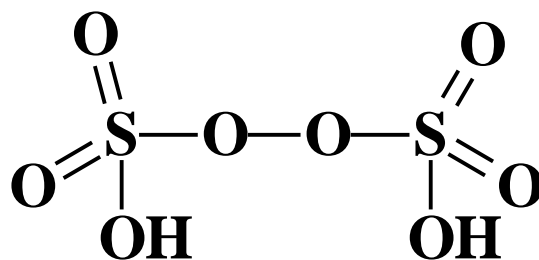
4. Квасцы  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и другие используют при дублении кожи и в производстве красок.

5. «Глауберова соль» (мирабилит)  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  была получена немецким химиком И. Р. Глаубером при действии серной кислоты на хлорид натрия, в медицине ее используют как слабительное средство.

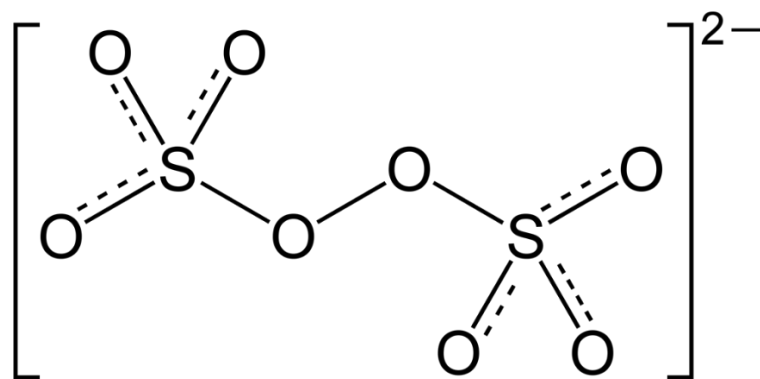
6. «Бариевая каша»  $\text{BaSO}_4$  обладает способностью задерживать рентгеновские лучи в значительно большей степени, чем ткани организма. Это позволяет рентгенологам при заполнении «бариевой кашей» полых органов определить в них наличие анатомических изменений.

### ПЕРОКСОДВУСЕРНАЯ И ДВУСЕРНАЯ КИСЛОТЫ

Кислоты, содержащие в своем составе пероксидную цепочку (O-O), называют пероксокислотами, например пероксодвусерная кислота:



Пероксодвусерная кислота  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (надсерная кислота) – это бесцветные кристаллы, жадно притягивающие влагу. Она обладает очень сильными окислительными свойствами. Обугливает не только бумагу, сахар, но и парафин. Эти свойства пероксодвусерной кислоты обусловлены наличием в ней пероксидной цепочки.

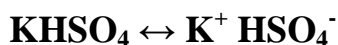


### Физические свойства

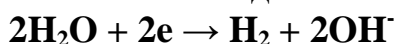
Пероксодисерная кислота – белое, очень гигроскопичное вещество, устойчива в концентрированном водном растворе, разлагается в разбавленном. Температура плавления равна 65 °С. Растворима в этаноле, диэтиловом эфире, серной кислоте.

### Способы получения пероксодвусерной кислоты

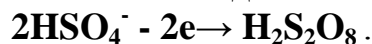
Пероксодвусерная кислота образуется при электролизе концентрированного водного раствора гидросульфата калия:



На катоде



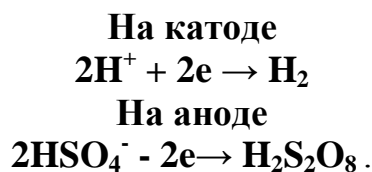
На аноде



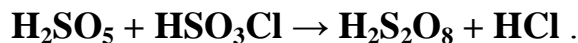
Если катодное и анодное пространства не разделены диафрагмой, то в результате взаимодействия гидроксида калия и пероксодвусерной кислоты образуется малорастворимый персульфат калия  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

Пероксодвусерная кислота образуется также при электролизе концентрированной серной кислоты:

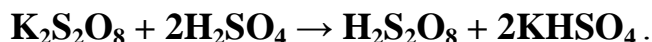




Кислоту можно получить действием хлорсульфоновой кислоты на пероксомonosерную кислоту:

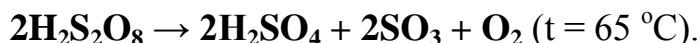


Растворением пероксодисульфата калия в концентрированной серной кислоте также можно получить пероксодвусерную кислоту:

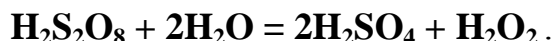


### Химические свойства

1. Разлагается при нагревании выше температуры плавления:



2. При растворении в воде взаимодействует с ней по уравнению

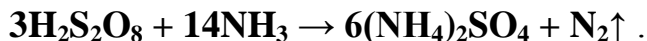


Образующийся при этом пероксид водорода отгоняют из реакционной смеси под уменьшенным давлением (во избежание его разложения). Этот процесс является промышленным способом получения пероксида водорода.

3. Реагирует со щелочами (на холоду образуются соли – персульфаты (пероксисульфаты)):



4. Является сильным окислителем, медленно окисляет аммиак:



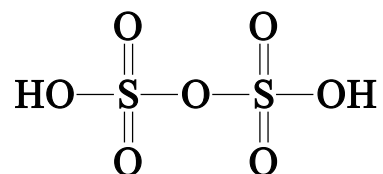
5. Окисляет серебро до трехвалентного состояния:



Оксид серы (VI), растворяясь в серной кислоте, взаимодействует с ней, образуя двусерную кислоту:



Олеум, содержащий 45 %  $\text{SO}_3$ , и является двусерной кислотой, которая имеет следующее строение:



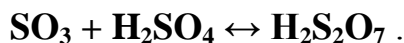
### **Физические свойства**

Двусерная кислота (пироксерная кислота) представляет собой бесцветные кристаллы моноклинной сингони, весьма гигроскопичные. Плавится кислота при 35 °С. На воздухе дымит, так как разлагается на серную кислоту, выделяя летучий серный ангидрид. За данное свойство данная кислота получила название дымящей серной кислоты. Реагирует с водой и этанолом.

### **Получение пироксерной кислоты**

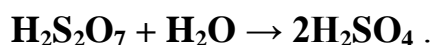
В 100 % серной кислоте содержится 0,04 % пироксерной кислоты.

В серной кислоте, насыщенной триоксидом серы (олеум), имеет место равновесие:



### **Химические свойства**

1. Разлагается водой:



2. Образует соли – дисульфаты или пироксульфаты, которые получают нагреванием гидроксульфатов, например дисульфат калия:



### **Применение**

Применяется в производстве органических красителей, фармацевтических препаратов, очистки нефтепродуктов.

## Список литературы

1. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ / Р.А. Лидин. – М.: Химия, 2000. – 480 с.
2. Сираева, И.Н. Сера и ее производные в нефтях Башкортостана. Нефтепереработка и нефтехимия / И.Н. Сираева, Р.Н. Гимаев. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2001. – № 5 – С. 26-30.
3. Сангалов, Ю.А. Элементная сера. Состояние проблемы и направления развития. Сера, высокосернистые соединения и композиции на их основе / Ю.А. Сангалов, С.Г. Карчевский, Р.Г. Теляшев. - Уфа: Изд-во ГУП ИНХП РБ, 2010. – 136 с.
4. Сираева, И.Н. Пути усовершенствования технологии получения элементарной серы на нефтеперерабатывающих заводах Башкортостана. Нефтепереработка и нефтехимия / И.Н. Сираева, Р.Н. Гимаев. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2001. – № 6. – С. 30-33.
5. Чанышев, Т.С. Химия элементов: учеб. пособие / Т.С. Чанышев, Л.Г. Сергеева, Л.Н. Зорина, А.М. Антонова, О.Б. Чалова и др.; под общ. ред. А.М. Сыркина. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2001. – 93 с.
6. Кочкаров, Ж.А. Химия в уравнениях реакций: учеб. пособие / Ж.А. Кочкаров. – Изд. 4-е. – Ростов н/Д: Феникс, 2017. – 332 с.
7. Глинка, Н.Л. Общая химия: учеб. пособие / Н.Л. Глинка; под ред. В.А. Попкова, А.В. Бабкова. – 19-е изд., перераб. и доп. – М.: Юрайт, 2013. – 900 с.
8. Булатова, О.Ф. Краткий курс лекций по дисциплине «Химия» / О.Ф. Булатова и др.; под общ. ред. С.С. Злотского и А.К. Мазитовой. – Уфа: УГНТУ, 2010. – 68 с.
9. Богомазова, А.А. Курс лекций по дисциплине «Химия». В 3 ч. Ч. 2. Для студентов естественно-научного направления дневной и заочной форм обучения / А.А. Богомазова, Е.В. Казакова, Я.М. Абдрашитов, Н.Н. Михайлова, С.С. Злотский. – Стерлитамак: СФ БашГУ, 2015. – 100 с.
10. Михайлова, Н.Н. Индикаторы: учеб. пособие / Н.Н. Михайлова, С.А. Красько, А.А. Богомазова, Т.Ф. Дихтярь; под общ. ред. С.С. Злотского // Сер. Молекулы и реакции. – Уфа: УГНТУ, 2017. – Вып. 7. – 62 с.

Учебное издание

Михайлова Наталья Николаевна, Сираева Ирина Наильевна

Сера

Часть 1. Неорганические соединения серы

Редактор Н.В. Исхакова

Верстка Г.Н. Полевая

Подписано в печать 01.11.2017. Формат 60×84 1/8.

Усл. печ. л. 8,4. Тираж 70 экз. Заказ № 197.

Отпечатано с готового электронного файла

Издательство Уфимского государственного нефтяного технического университета

Адрес издательства: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1