

Сера и её соединения

Общая характеристика Общая характеристика VI- Общая характеристика VI-а подгруппы

Сера

Сероводород и сульфиды

Оксиды серы

Оксид серы (Оксид серы (IV))

Оксид серы (Оксид серы (VI))

Сернистая кислота


Серная кислота

Общая характеристика В-а позы

В VIA группе находятся кислород, сера, селен, теллур и полоний.

Эти элементы называют халькогенами. Кислород в большинстве случаев имеет степень окисления (-II), но в некоторых соединениях он проявляет степени окисления (- I) и (+II). Халькогенам свойственно явление аллотропии -существовании химических элементов в виде двух или более простых веществ (аллотропных модификаций).

1	1											2						
	H	IIA										He						
2	3	4											5	6	7	8	9	10
	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	11	12	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VII			IB	IB	13	14	15	16	17	18
	Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl	Ar	
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
	K	Ca	Sc	Ti	Y	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
	Cs	Ba	*La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	87	88	89	104	105	106	107											
	Fr	Ra	+Ac	Ku	Nb													

халькогены 

положение халькогенов в периодической системе

VI

O

8

S

16

24

Cr

Se

34

42

Mo

Re

76

Os

77

Ir

78

Pt

Te

52

85

* 74

W

DB

Eu

66

Dy

67

Ho

68

Er

69

Tm

70

Yb

71

**

Po

84

DB

Распространение в природе и основные минералы

0,05%

самородная сера (S)

колчеданы (FeS_2 – пирит, FeCuS_2 – медный колчедан)обманки (ZnS – цинковая обманка)блески (MoS_2 – молибденовый
блеск)сульфаты ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – гипс,
 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – горькая соль)

В главную подгруппу VI группы Периодической системы элементов Д.И.Менделеева входят элементы: кислород ${}_8\text{O}$, сера ${}_{16}\text{S}$, селен ${}_{34}\text{Se}$, теллур ${}_{52}\text{Te}$ и полоний ${}_{84}\text{Po}$. Их групповое название - халькогены, что означает "рудообразующие".

Распространение в природе
и основные минералы

ТОВ Д. И. Менделеева

VI		VII		VIII		
O	8					He
			9			Ne
S	16		17			Ar
24	Cr	Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	
			35			Kr
Se	34					Xe
42	Mo	Pt	76 Os	77 Ir	78 Pt	
Te	52					
* 74	W					
Eu						
**	Po					
Am						

$6 \cdot 10^{-5}\%$. Собственных минералов не имеет (как примесь в самородной сере и ее рудах)

$1 \cdot 10^{-6}\%$. Собственных минералов не имеет (как примесь в самородной сере и ее рудах)

Очень редкий радиоактивный элемент

Происхождение названия

VI		VII	
O	8		
S	16		
24	Cr		
Se	34		
42	Mo	Re ⁷⁶	Os ⁷⁷ Ir ⁷⁸ Pt
Te	52		
* 174	W		
** Po	84		

от греч. (oxy genes) – образующий кислоты

от лат. (suiphurum)

от греч. (selene) – луна

от лат. (tellus) – земля

назван в честь Польши

Открытие элемента

VI		VII	
O	8	Открыт в 1774г. Дж. Пристли и независимо К. Шееле	
S	16	Известна с древности	
24	Cr		
Se	34	Открыт в 1817г. Й. Берцелиусом	
42	Mo		
Te	52	Открыт в 1783г. бароном Ференцем Иозефом Мюллером фон Рейхенштейном	
* 74	W		
** Po	84	Открыт в 1898г. Марией Кюри	

VI

Оксиды со степенью окисления +6

O 8

SO_3 – кислотный оксид.
Бесцветная летучая жидкость. $t_{\text{пл.}} = 16,8^\circ\text{C}$.

S 16

24 Cr

SeO_3 – кислотный оксид.
Твердое белое вещество.
 $t_{\text{пл.}} = 121^\circ\text{C}$.

Se 34

42 Mo

TeO_3 – кислотный оксид.
Твердое желтое вещество.
 $t_{\text{разл.}} = 400^\circ\text{C}$.

Te 52

74 W

PoO_3 – очень неустойчив.

Po 84

Cm Bk

VI

Оксиды со степенью окисления +4

O 8

SO_2 – кислотный оксид.
Бесцветный газ с резким запахом. $t_{\text{пл.}} = -75^\circ\text{C}$.

S 16

24 Cr

SeO_2 – кислотный оксид.
Твердое белое вещество.
Возгоняется при 337°C .

Se 34

42 Mo

TeO_2 – амфотерный оксид.
Твердое белое вещество.
 $t_{\text{пл.}} = 773^\circ\text{C}$.

Te 52

74 W

PoO_2 – амфотерный оксид.
Желтое кристаллическое вещество. $t_{\text{разл.}} = 500^\circ\text{C}$.

Po 84

Cm Bk

VI

Гидроксиды со степенью окисления +4

O 8

S 16

24 Cr

Se 34

42 Mo

Te 52

74 W

Po 84

H_2SO_3 – сернистая кислота.
Существует только в разбавленных растворах.

H_2SeO_3 – селенистая кислота.
Твердое белое вещество.

H_2TeO_3 – теллуристая кислота.
Твердое белое вещество.

VI

Гидроксиды со степенью окисления +6

O 8

S 16

24 Cr

Se 34

42 Mo

Te 52

74 W

Po 84

H_2SO_4 – серная кислота.
Бесцветная маслянистая жидкость. $t_{(пл.)} = 10^\circ C$.

H_2SeO_4 – селеновая кислота.
Белое кристаллическое вещество. $t_{(пл.)} = 64^\circ C$.

H_6TeO_6 – теллуровая кислота.
Белое кристаллическое вещество. $t_{(пл.)} = 136^\circ C$.



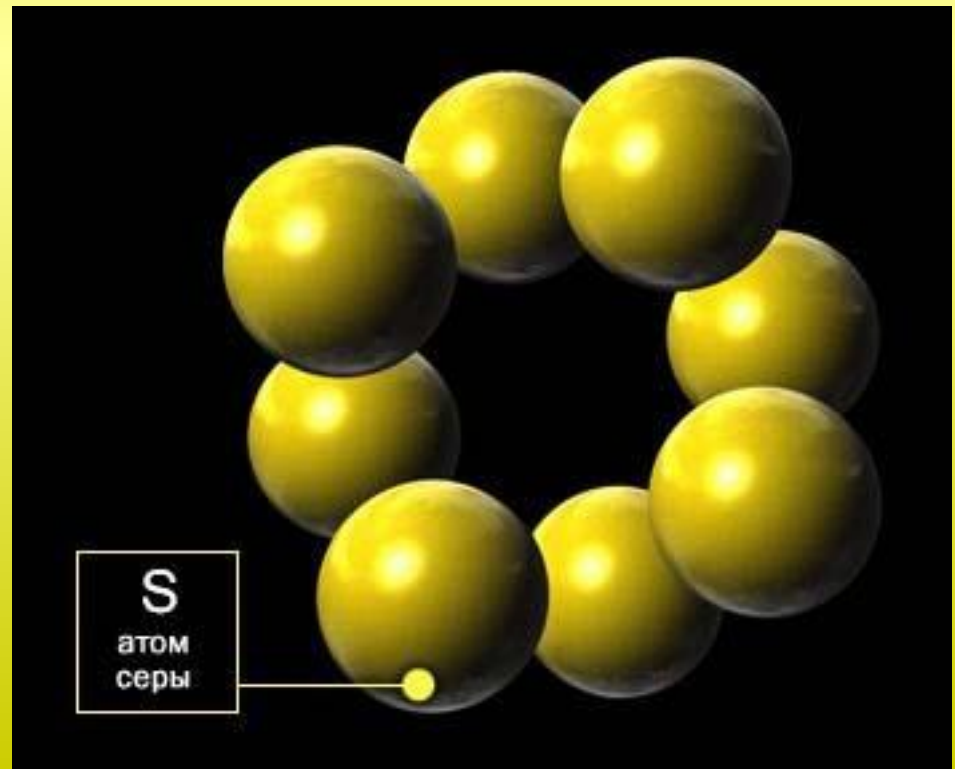
Сера



Сера известна с давних времен. В природе встречается в свободном и связанном виде. Общее содержание серы по массе в земной коре составляет около 0,1% или 0,7% массы планеты. Главная масса серы в виде сульфидов металлов находится в мантии Земли на глубине 1100-1400 км.

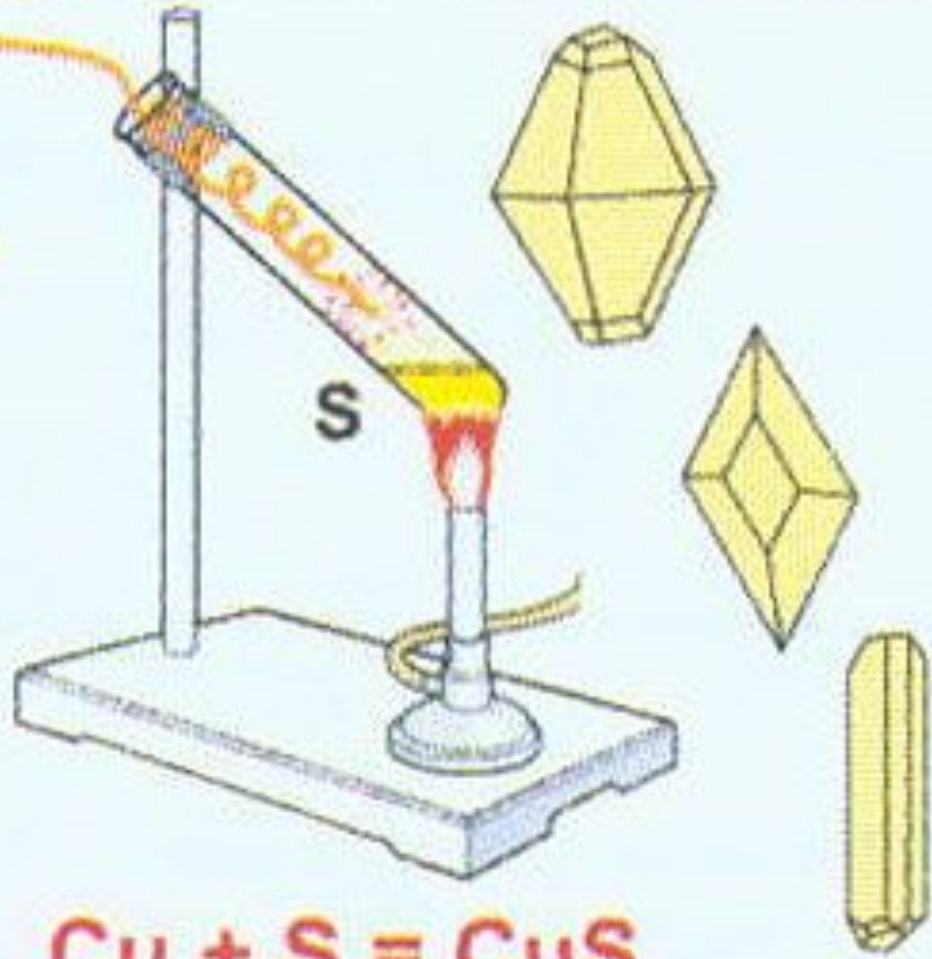
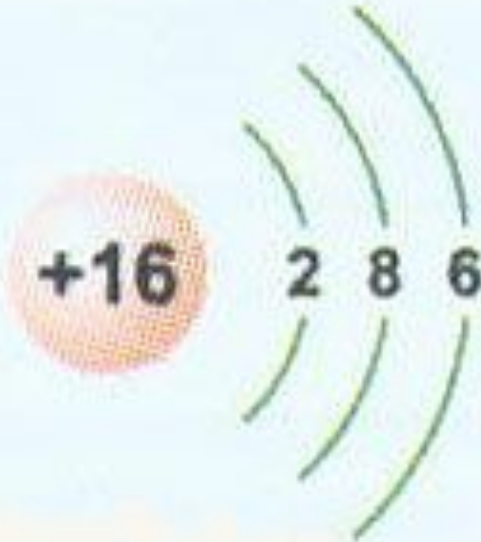


Известно несколько аллотропных модификаций серы. До температуры 150°C молекула серы имеет циклическую форму. Это кольцо из 8 атомов, соединенных в виде короны. В обычных условиях это кристаллы так называемой ромбической модификации. При повышении температуры до 100°C она превращается в моноклинную. Расплавленная сера при 187°C становится очень вязкой, кольца S_8 разрываются и происходит полимеризация в виде спиральных молекул с длиной цепи до 10 000 атомов. При дальнейшем нагревании эти молекулы разрываются и вязкость уменьшается. Охлаждая такой расплав атомы серы образуют пластическую серу, которая через некоторое время переходит в кристаллическую ромбическую модификацию.

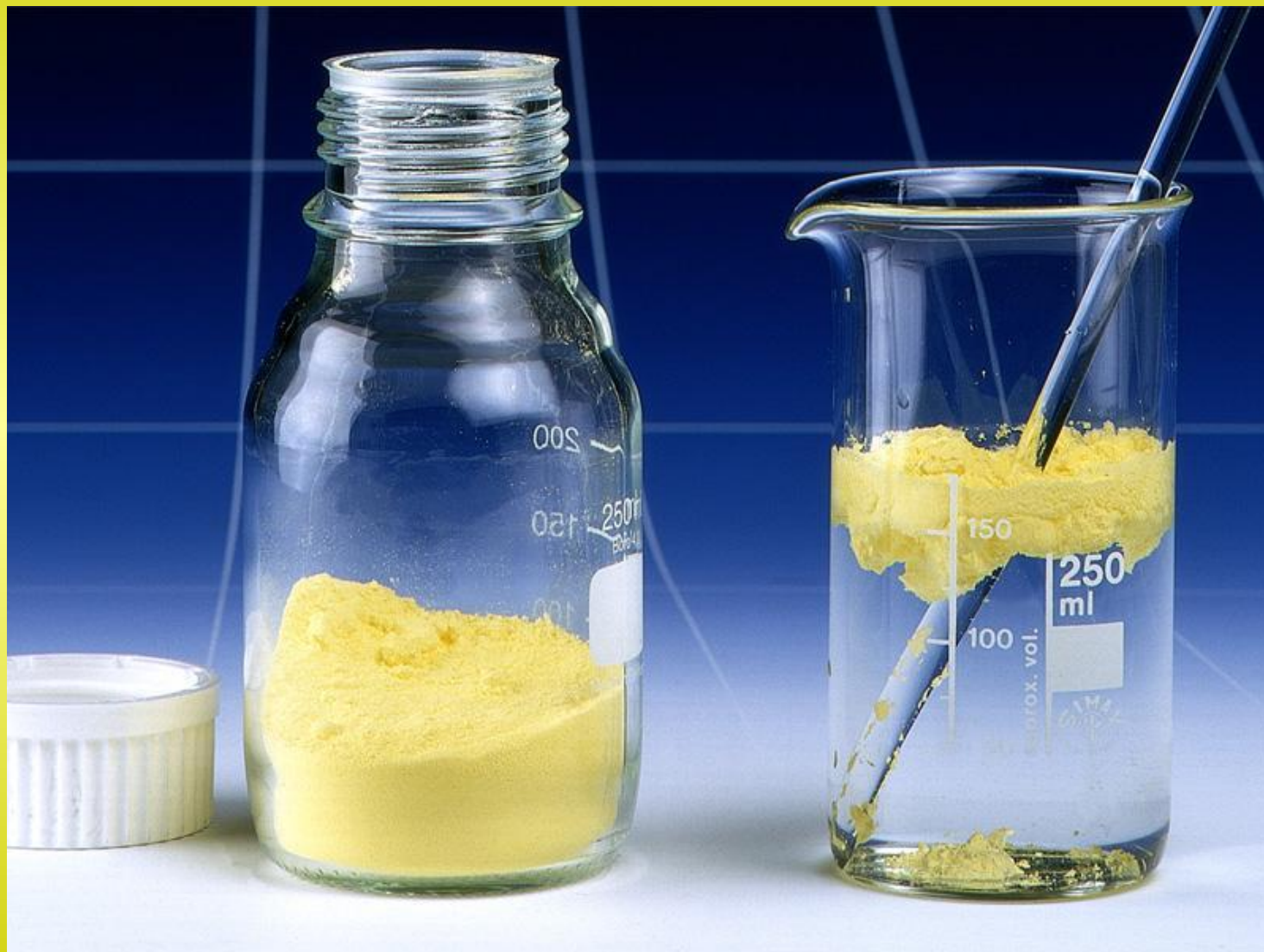


16 **S**
Cepa
32.064

Cu



В воде сера не растворяется (всплывает), растворима в органических растворителях. Диэлектрик.



Элементы подгруппы кислорода в значительной мере отличаются от кислорода, прежде всего в способности проявлять положительные степени окисления. На внешнем электронном слое у атома серы шесть электронов. Формула электронной конфигурации $3s^2 3p^4$. Взаимодействуя с менее электроотрицательными элементами сера может принимать 2 электрона, проявляя степень окисления -2 . Также сера способна отдавать электроны, проявляя степень окисления от $+2$ до $+6$, причем только в соединениях с кислородом и некоторыми галогенами.

VI		Электронные конфигурации			
		Тов Д. И. Менделеева			
		VII		VIII	
O	8	$1s^2 2s^2 2p^4$			
S	16	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 3d^0$			
24	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Se	34	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4 4d^0$			
42	Mo	Re	Os	Ir	Pt
Te	52	$\dots 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^4 5d^0$			

Химические свойства

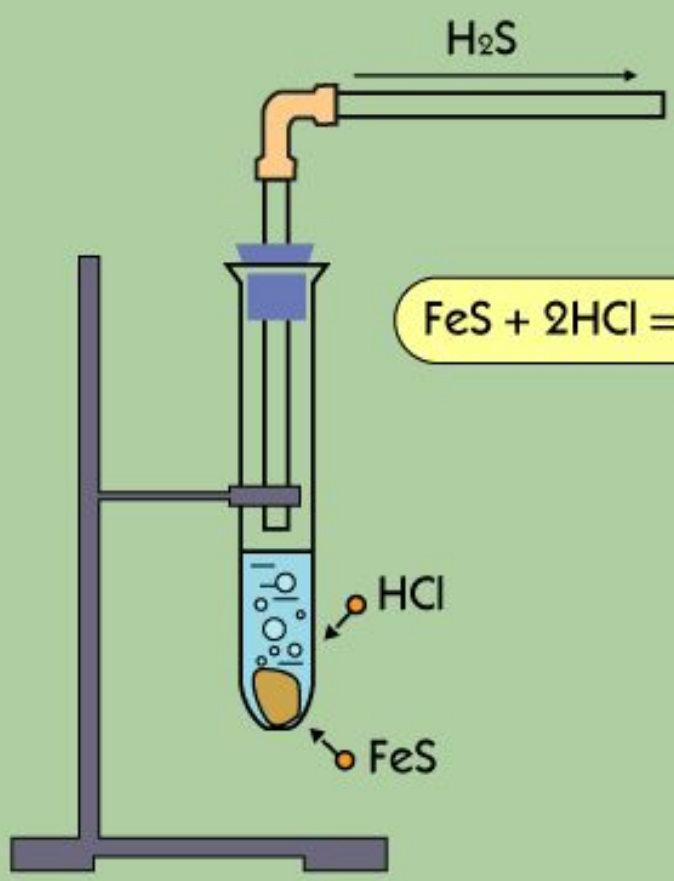
Сера – активный неметалл. Среди металлов только золото, платина и рутений не взаимодействуют с серой.

В реакциях с металлами, водородом и некоторыми другими неметаллами сера является окислителем, а с кислородом и галогенами реагирует как восстановитель.



При нагревании сера реагирует с водородом, образуя сероводород:
 $S + H_2 = H_2S$

получение сероводорода в лаборатории



$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S$

HCl

FeS

H_2S

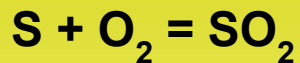
Установка для получения сероводорода состоит из штатива с пробирками, резиновой пробки с отверстием и стеклянной трубки с оттянутым концом. В сухую пробирку помещается сульфид железа и доливается разбавленная хлороводородная кислота, пробирка закрывается пробкой с газоотводной трубкой. Сероводород будет выделяться по трубке.

Сера взаимодействует со многими металлами, образуя сульфиды:

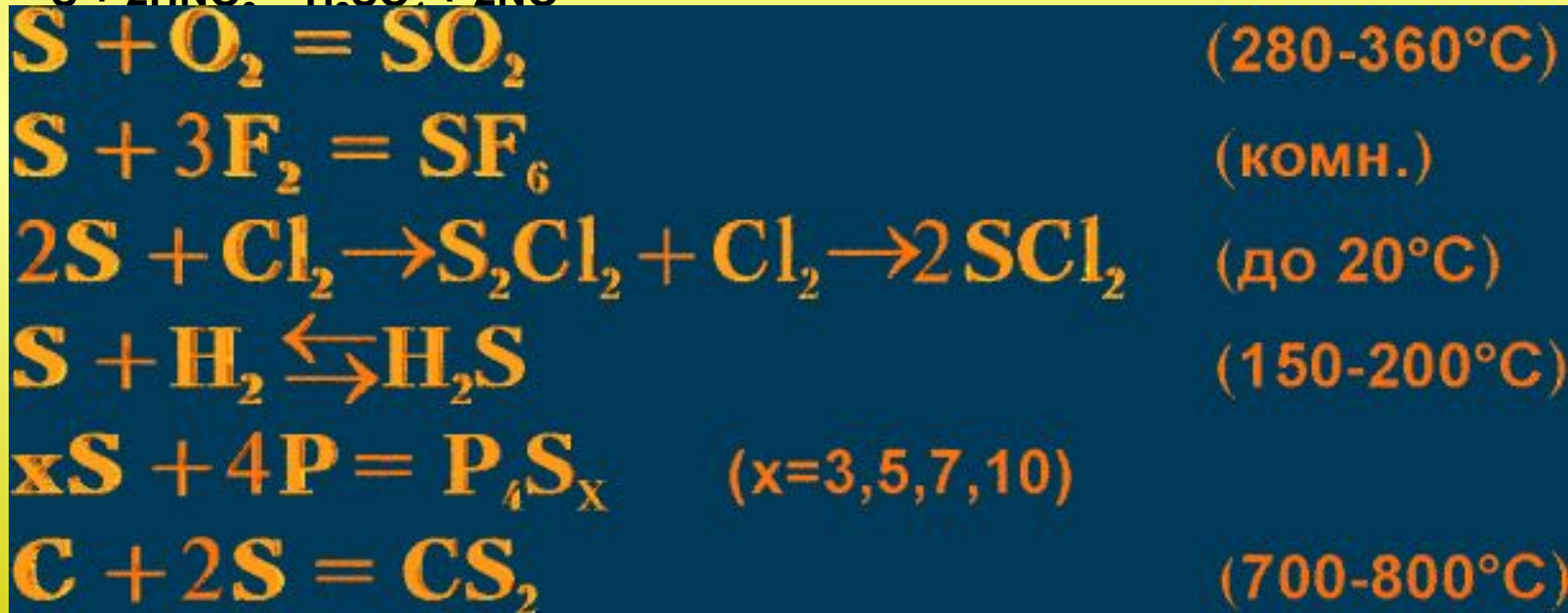


Из металлов сера наиболее легко реагирует с ртутью, что используется для обезвреживания мест, загрязнённых ею (демеркуризация). При нагревании, может взаимодействовать с достаточно большим количеством металлов, образуя сульфиды.

Из неметаллов только азот и йод не соединяются с серой. Сжигание серы в струе кислорода приводит к образованию сернистого газа или сернистого ангидрида SO_2 :



Элементарная сера может также проявлять восстановительные свойства:

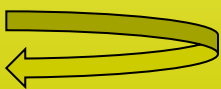


Круговорот серы



АНТРОПОГЕННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ

Сера используется при вулканизации каучука, приготовления черного пороха, спичек, ядохимикатов, для получения серной кислоты.



Сероводород и сульфиды

Сероводород содержится в серных минеральных источниках, вулканическом и природном газе. Чёрное море является природным аккумулятором растворённого в воде сероводорода (на глубинах свыше 250 м наблюдается резкое увеличение концентрации H_2S вследствие деятельности сульфатредуцирующих бактерий). Большие количества сероводорода образуются при гниении белковых веществ.



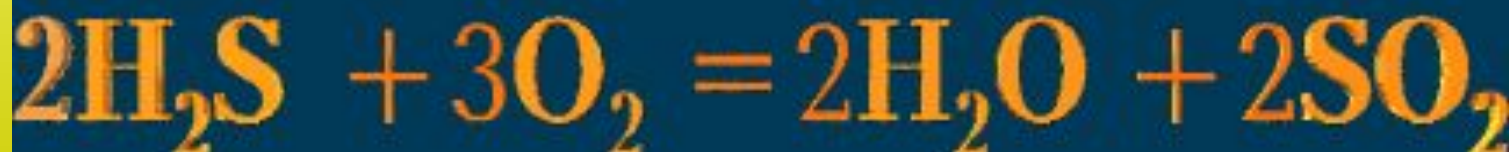
В обычных условиях сероводород - бесцветный газ, с характерным неприятным запахом, ограниченно растворимый в воде. Водный раствор его называют сероводородной кислотой. Сероводород очень ядовит. Он вызывает отравление организма человека, если объемная доля его в воздухе превышает 0,0005%. Противоядием при отравлении служат окислители (например: хлор Cl_2).



Так как атом серы в сероводороде находится в низшей степени окисления, он проявляет достаточно сильные восстановительные свойства и легко окисляется при действии даже самых слабых окислителей. При повышении температуры разлагается.



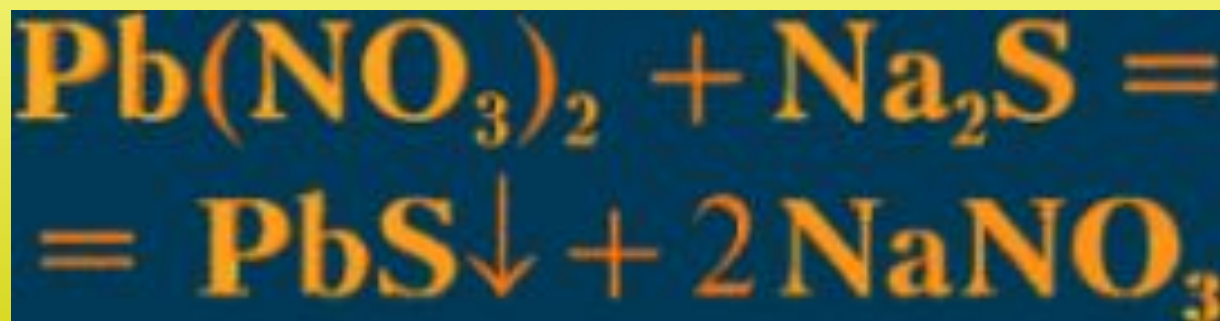
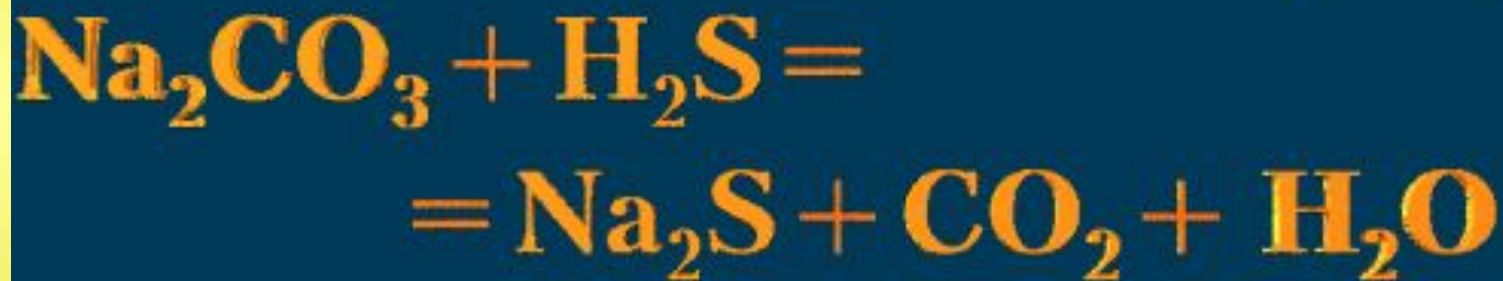
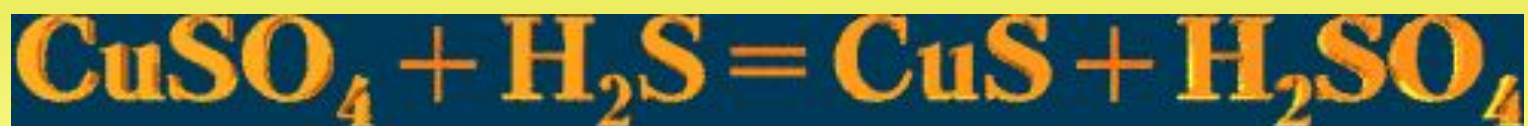
Сероводород горит голубым пламенем и при полном сгорании образует оксид серы (IV). При внесении в пламя холодных предметов, они покрываются жёлтым налётом серы из-за неполного сгорания.



Обладая сильными восстановительными свойствами, сероводород способен вступать в реакции даже с самыми слабыми окислителями.



Взаимодействует с солями, если при этом выделяется газ или выпадает осадок.



Получение

Сероводород можно получить и пропуская водород над расплавленной серой.



Для получения сероводорода в лабораторных условиях используют реакцию сульфидов с соляной кислотой или гидролиз сульфида алюминия водой. В промышленности сероводород выделяют из газов содержащих H_2S .



Сероводородная кислота

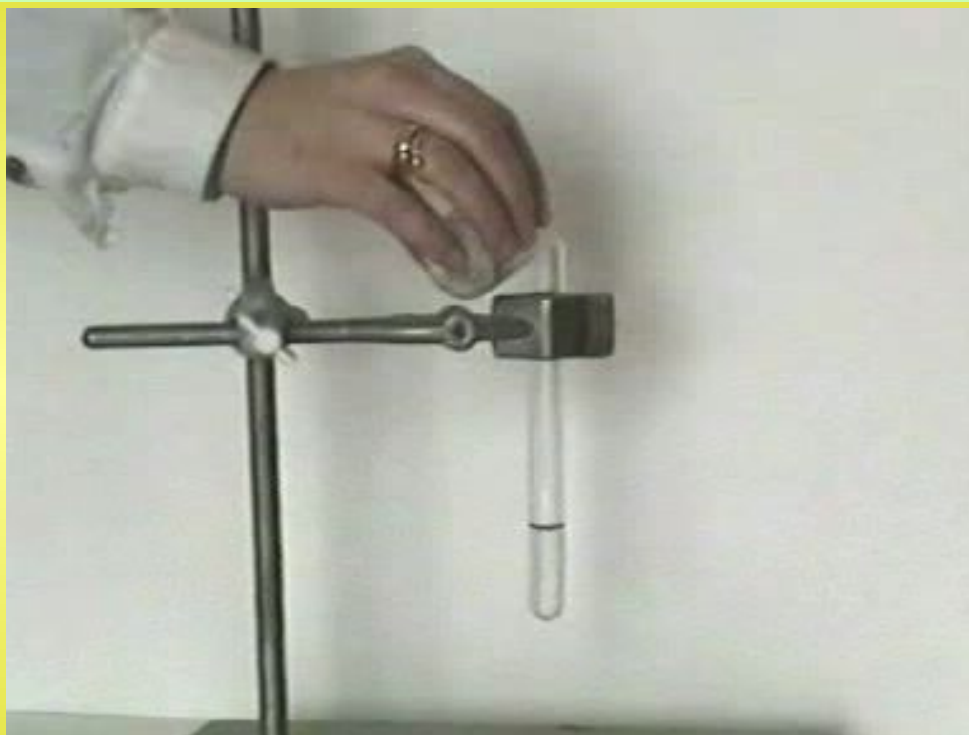
При растворении сероводорода в воде происходит ступенчатая диссоциация с протеканием процесса преимущественно по первой ступени.



Сероводородная кислота относится к типу кислот-слабых электролитов (диссоциация в основном только по первой ступени) и проявляет свойства, характерные для данного типа веществ образуя при реакциях кислые и средние соли (сульфиды и гидросульфиды).



Сульфиды некоторых металлов имеют яркую окраску. Это их свойство используется для качественного определения сероводорода и сульфидов в растворе. При взаимодействии сульфидов-ионов S^{2-} с ионами свинца Pb^{+2} выпадает характерный черный осадок сульфида свинца PbS .



Выделение чёрного осадка при пропускании сероводорода через раствор нитрата свинца является качественной реакцией на сероводород, сероводородную кислоту и сульфиды.



Оксиды серы

Сера может образовывать два кислотных оксида: оксид серы (IV) (сернистый газ) и оксид серы (VI) (серный ангидрид), применяемые в основном для получения серной кислоты H_2SO_4 . Сернистый газ используется также для отбеливания бумаги, соломы и шерсти, при обработке винных бочек, очистки нефти.



Оксид серы (IV)

Оксид серы (IV) - это бесцветный тяжелый газ с острым запахом, вызывающий кашель. Негорюч, термически устойчив, очень легко растворяется в воде (в 1 объеме воды растворяется 40 объемов SO_2). $t_{\text{(пл.)}} = -75,46^\circ\text{C}$, $t_{\text{(кип.)}} = -10,1^\circ\text{C}$.

Оксид серы (IV) - сернистый газ (SO_2). В обычных условиях SO_2 - бесцветный газ, с резким удушливым запахом, хорошо растворимый в воде (в одном объёме воды растворяется до 40 объёмов SO_2). SO_2 относят к кислотным оксидам, он проявляет свойства, присущие этому классу соединений. Поскольку атом серы в молекуле оксида серы (IV) находится в промежуточной степени окисления, то SO_2 может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

Как кислотный оксид взаимодействует с основными оксидами, основаниями, водой:



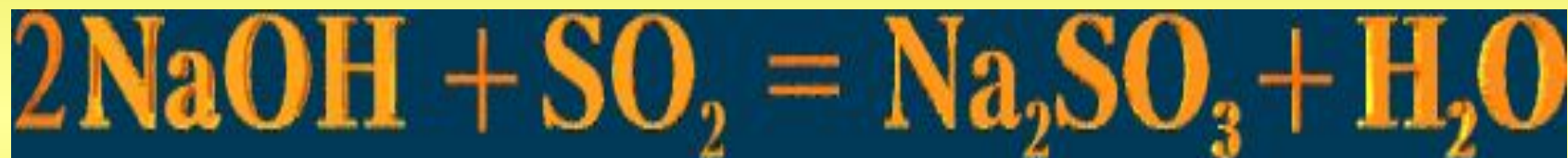
Растворяясь в воде, оксид серы (IV) частично с ней взаимодействует.



Оксид серы (IV) взаимодействует с водными растворами солей более слабых кислот.



Оксид серы (IV) может взаимодействовать с основаниями, образуя соли сернистой кислоты - сульфиты.



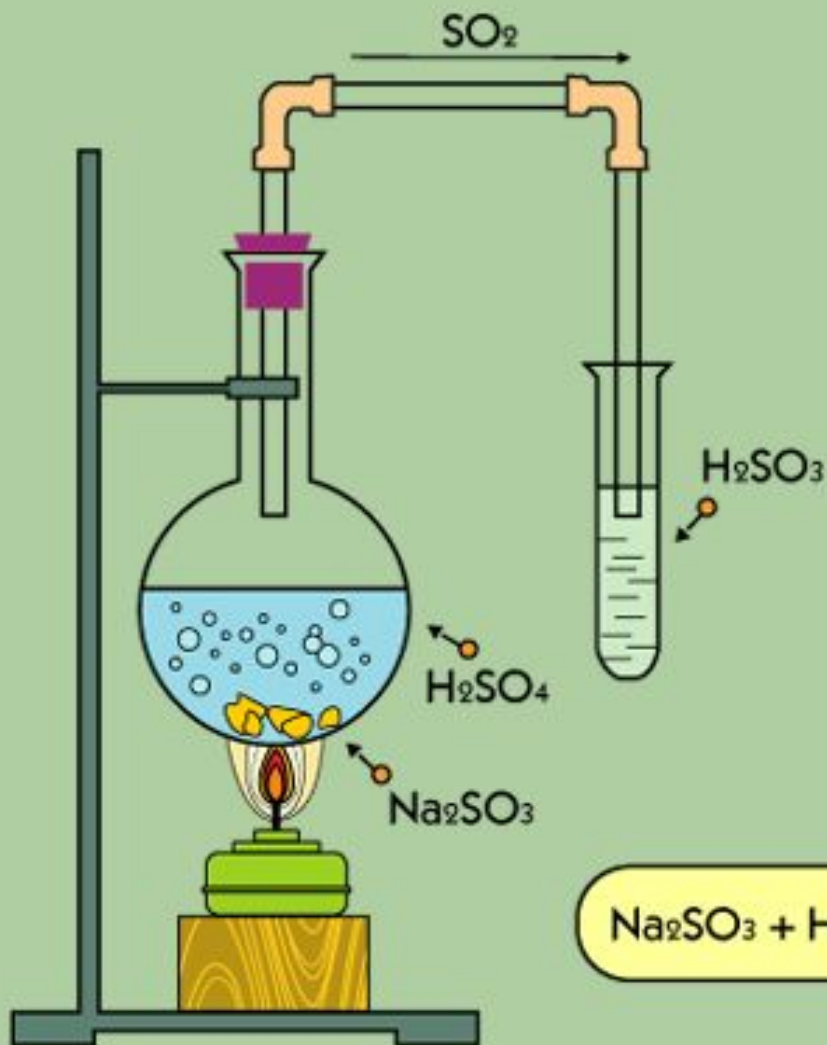
Поскольку атом серы в молекуле оксида серы (IV) находится в промежуточной степени окисления, то SO_2 может проявлять восстановительные свойства при действии сильных окислителей.



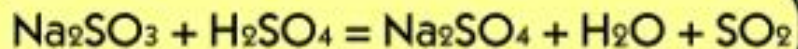
Поскольку атом серы в молекуле оксида серы (IV) находится в промежуточной степени окисления, то SO_2 может проявлять окислительные свойства при действии сильных восстановителей.



получение диоксида серы в лаборатории



Установка для получения диоксида серы состоит из колбы, пробки с газоотводной трубкой, пробирки-сборника, штатива, цилиндра, асбестовой сетки и горелки. В колбу помещается сульфит натрия и заливается раствором серной кислоты. Далее колба закрепляется в штативе и нагревается, сернистый газ будет поступать в пробирку-сборник с водой (сернистый газ ядовит и его необходимо нейтрализовать).



Оксид серы(IV) широко применяется в лабораторной практике как восстановитель. В промышленности он служит сырьем для получения серной кислоты, а также используется как отбеливатель. Поэтому существует несколько способов получения оксида серы(IV), как промышленных, так и лабораторных.

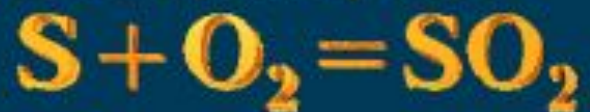
В лаборатории: 1. Сжигание серы или сероводорода.

2. Обработка сульфитов сильными кислотами.

В промышленности: 3. Обжиг сульфидных руд.

4. Термическое разложение минералов гипса или ангидрита.

В лаборатории:



В промышленности:



Оксид серы (VI)

В обычных условиях это - бесцветная легко кипящая жидкость. Относится он к типичным кислотным оксидам и проявляет химические свойства, присущие данному типу соединений. Может взаимодействовать с основными оксидами, основаниями, с образованием солей серной кислоты. Проявляет окислительные свойства. Однако реакции с участием SO_3 не имеют практического значения, т.к. образующиеся при этом вещества удобнее получать, используя серную кислоту.

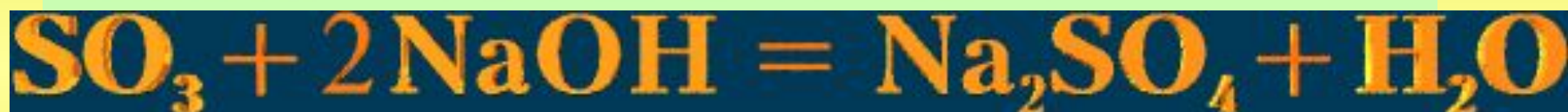
Оксид серы (VI) обладает сильно выраженными кислотными свойствами и экзотермически реагирует с водой, образуя серную кислоту.



При взаимодействии оксида серы (VI) с основными оксидами образуются соли серной кислоты – сульфаты.



Являясь ангидридом серной кислоты, оксид серы (VI) с основаниями образует сульфаты.



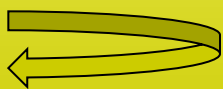
Оксид серы (VI) взаимодействует с водными растворами солей более слабых кислот.



По своим химическим свойствам оксид серы (VI) довольно сильный окислитель.



Все промышленные способы получения оксида серы (VI) основаны на получении сначала SO_2 , а затем его окисления до SO_3 .

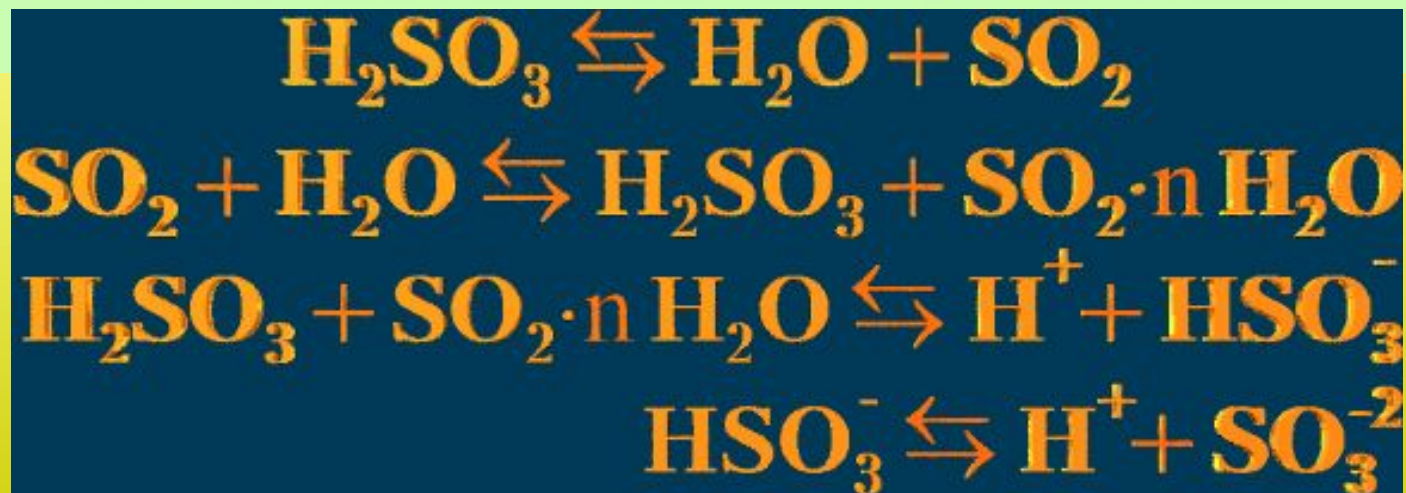


Сернистая кислота

Сернистая кислота образуется при растворении сернистого газа в воде. При 0°C в 1 объеме H_2O растворяется 80 объемов SO_2 , при комнатной температуре - 40 объемов. Наряду с "физическим" растворением одновременно происходит химическое взаимодействие SO_2 и H_2O .



В обычных условиях это неустойчивая кислота, существующая в виде разбавленных водных растворов при низких температурах. Попытки концентрации раствора сернистой кислоты приводят к ее разложению и выделению сернистого газа SO_2 . В разбавленных водных растворах присутствует в виде двух обратимо переходящих друг в друга изомерных форм.



Сернистая кислота относится к типу кислот - электролитов средней силы и проявляет свойства, характерные для данного типа веществ. Со свободными металлами сернистая кислота в реакцию практически не вступает. Взаимодействует с гидроксидами с образованием двух типов солей - кислых и средних, с солями более слабых кислот.



Как и SO_2 , сернистая кислота (H_2SO_3), в зависимости от условий, может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

Восстановительные:

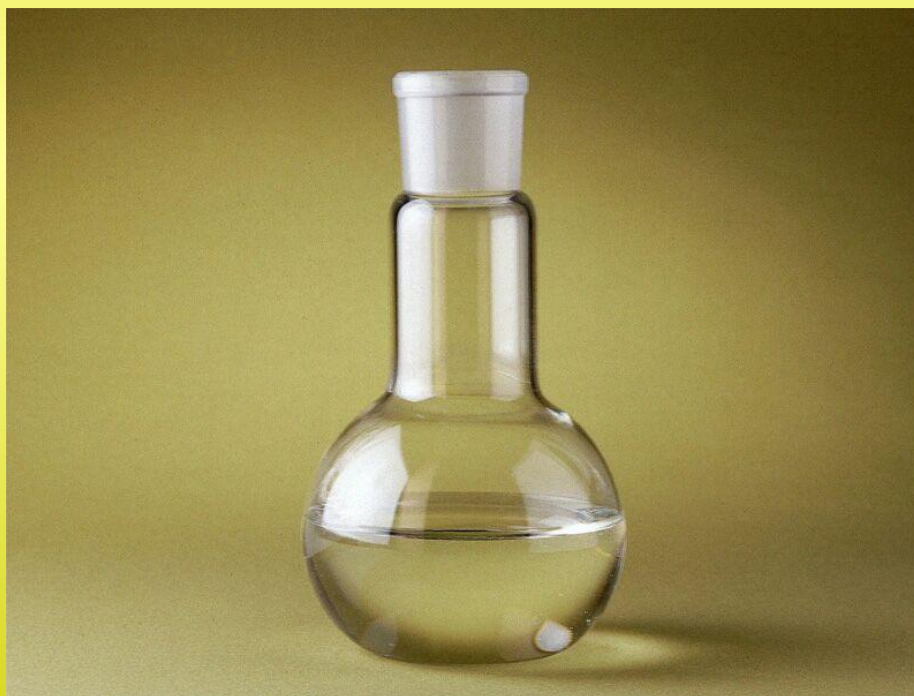


Окислительные:



Серная кислота

В обычных условиях серная кислота (H_2SO_4) - тяжёлая бесцветная маслянистая жидкость. Неразбавленная серная кислота представляет собой ковалентное соединение. Её молекулы имеют тетраэдрическое строение. Высокая температура кипения ($t_{\text{кип. и разлож.}}=340^\circ\text{C}$) и большая вязкость, по-видимому, обусловлены наличием водородных связей между атомами водорода и атомами кислорода соседних молекул.



Разбавленная серная кислота взаимодействует с активными металлами с выделением водорода, при этом окислителем является водород, а концентрированная серная кислота реагирует и с малоактивными металлами, обычно при этом образуется оксид серы, т.е. окислителем является атом серы +6.

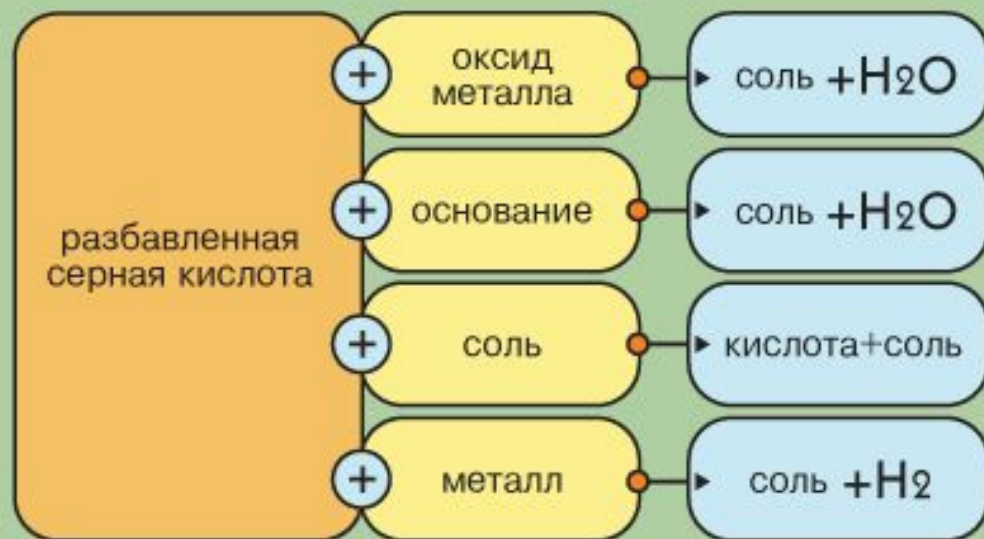


серная кислота как окислитель

Свойства разбавленной и концентрированной серной кислоты значительно отличаются. Разбавленная H_2SO_4 проявляет характерные свойства кислот сильных электролитов. В водных растворах она ступенчато диссоциирует. Однако следует помнить, что степень диссоциации по второй ступени для 0,1М раствора составляет только около 10%. Следовательно, по второй ступени диссоциации H_2SO_4 можно отнести к электролитам средней силы. Парадоксально, но факт!

Диссоциация:

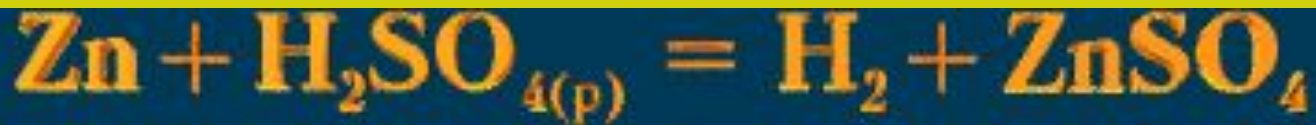




реакции разбавленной серной кислоты

Важнейшее соединение серы — серная кислота. Это соединение проявляет свойства, характерные для любых сильных кислот: реагирует с основными и амфотерными оксидами и гидроксидами, а также солями, если в результате образуется осадок или газ. Разбавленная серная кислота взаимодействует с активными металлами с выделением водорода, а концентрированная — и с малоактивными металлами, обычно при этом образуется оксид серы.

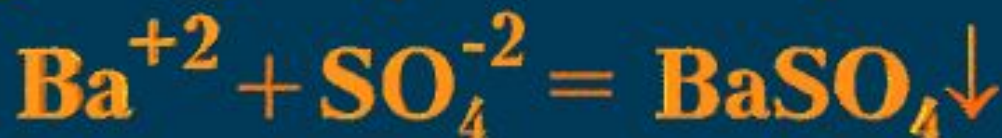
Разбавленная H_2SO_4 при взаимодействии с металлами, стоящими в ряду электроотрицательности после магния, до водорода, выделяет водород, реагирует с основными и амфотерными оксидами и гидроксидами.



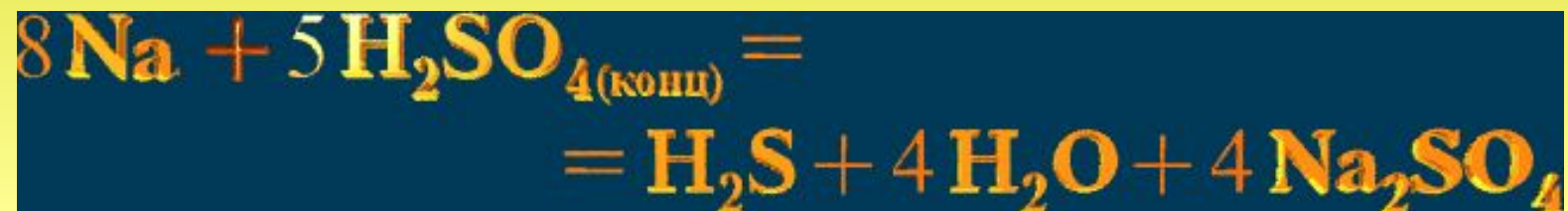
С солями серная кислота взаимодействует, если выделяется газ или выпадает осадок. Качественной реакцией на серную кислоту и сульфаты служит реакция с хлоридом бария. При этом выпадает белый осадок, нерастворимый в кислотах.



Качественная реакция:

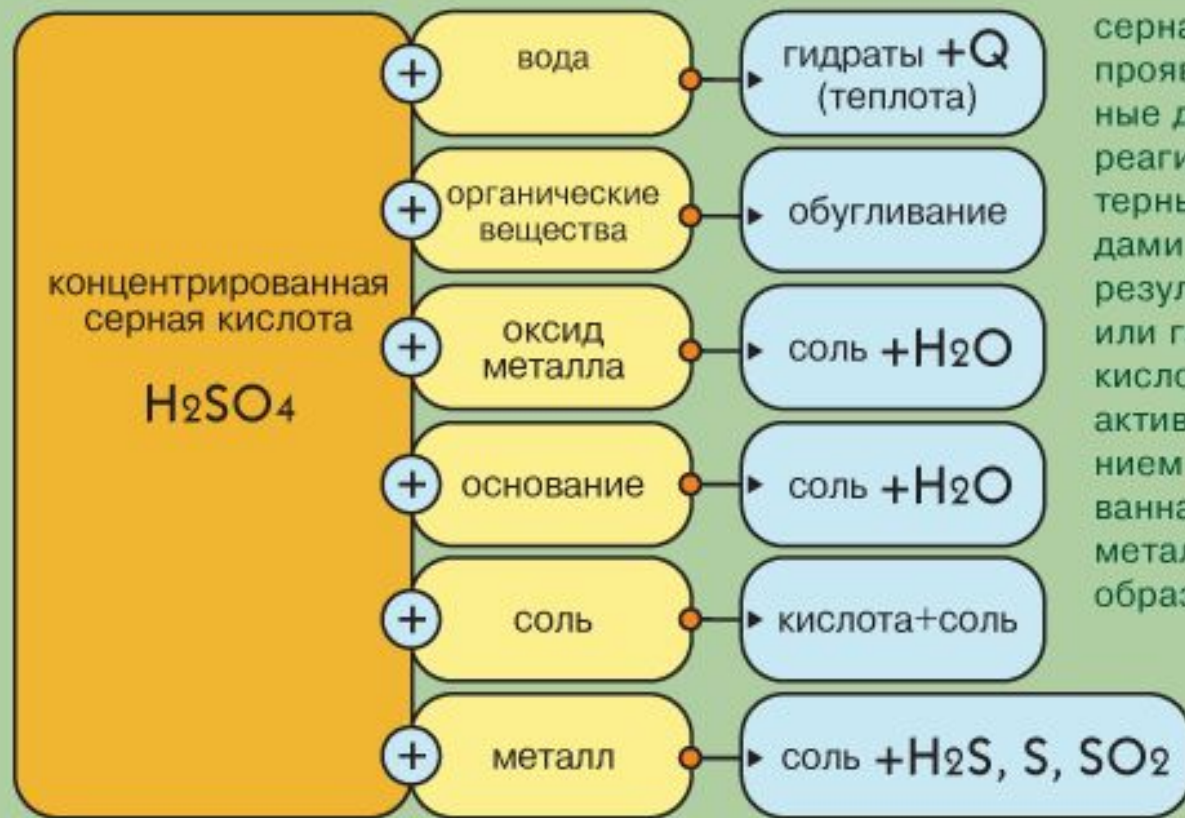


Концентрированная серная кислота проявляет сильные окислительные свойства. При взаимодействии концентрированной серной кислоты с очень активными металлами выделяется сероводород H_2S , с малоактивными металлами, в качестве продукта восстановления выделяется SO_2 .



понижение концентрации H_2SO_4

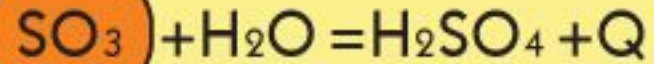
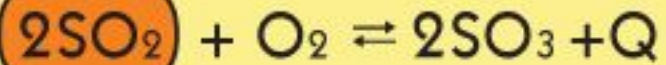




Важнейшее соединение серы — серная кислота. Это соединение проявляет свойства, характерные для любых сильных кислот: реагирует с основными и амфотерными оксидами и гидроксидами, а также солями, если в результате образуется осадок или газ. Разбавленная серная кислота взаимодействует с активными металлами с выделением водорода, а концентрированная — и с малоактивными металлами, обычно при этом образуется оксид серы.

реакции концентрированной серной кислоты

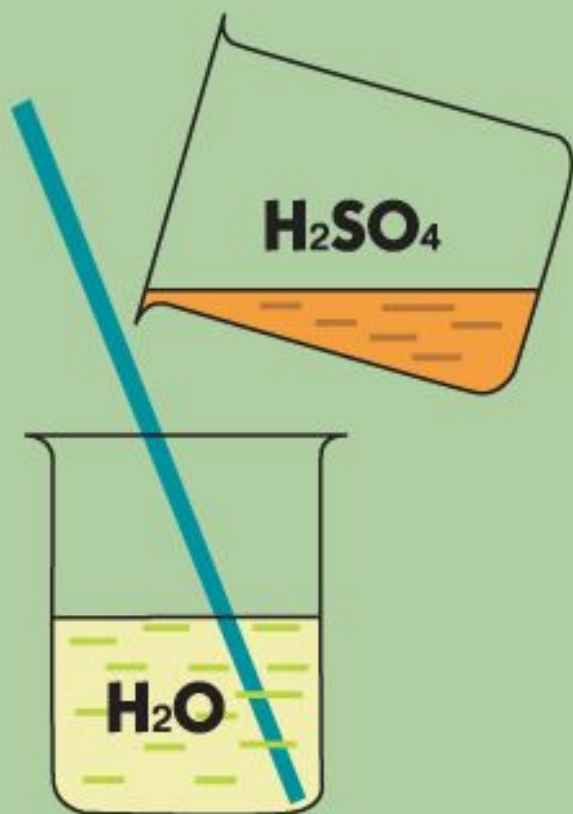




Производство серной кислоты идет в три этапа: синтез сернистого газа; окисление сернистого газа в серный ангидрид и поглощение серного ангидрида водой. Сернистый газ получают сжиганием серы или обжигом сульфидов металлов (обычно пирита). Сернистый газ окисляется контактным или нитрозным способом.

производство серной кислоты

Серная кислота относится к продуктам основного химического производства. Главный потребитель H_2SO_4 - промышленность минеральных удобрений. Ее используют в производстве химических волокон, взрывчатых веществ, моющих, смачивающих и эмульгирующих средств, красителей и лекарств, некоторых кислот, рафинирования минеральных масел, травления металлов, в свинцовых аккумуляторах и т.д. В промышленно развитых странах производство серной кислоты занимает первое место среди других химикатов.



Серная кислота хорошо растворяется в воде, при этом выделяется большое количество теплоты. Поэтому, смешивая серную кислоту с водой, нужно обязательно вливать кислоту в воду, а не наоборот! Химики говорят – “Не плюй в кислоту” и имеют на это очень серьезные основания.

приготовление разбавленного раствора серной кислоты



Соли серной кислоты - сульфаты

Купоросы: железный – $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

медный – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

цинковый – $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Квасцы:

алюмокалиевые – $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

хромокалиевые – $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

железокалиевые – $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

Соль Мора: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Сульфаты имеют много важных применений. Например, сульфат магния $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ используется в производстве взрывчатых веществ, для изготовления спичек и огнестойких тканей. Некоторые сульфаты используются в промышленности.

