

СУЛЬФУР

Будова речовини. Сірка існує в таких алотропних модифікаціях: кристалічній (ромбічна та моноклінна) і аморфній (пластична). Кожна модифікація має певну температуру плавлення, густину, будову кристалічної ґратки. У ромбічній та моноклінній модифікаціях молекули сірки складаються з восьми атомів S₈, які утворюють кільце, у пластичній – ланцюги.

Поширення в природі. В природі сірка трапляється у вільному стані (самородна сірка), а також у вигляді різних мінералів: сульфідних (FeS₂ – залізний колчедан або пірит, PbS – свинцевий блиск, ZnS – цинкова обманка, Cu₂S – мідний блиск, HgS – кіновар) і сульфатних (CaSO₄×2H₂O – гіпс, Na₂SO₄×10H₂O – глауберова сіль, MgSO₄×7H₂O – гірка сіль). Сульфур входить до складу білків, тому без Сульфур неможливий розвиток рослин і тварин.

Фізичні властивості. Сірка – тверда речовина жовтого кольору. За кімнатної температури більш стійкою є ромбічна модифікація (температура плавлення 112,8 °С, густина 2,070 г/м³).

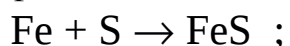
Сірка виявляє властивості неметалу: вона крихка, не має металічного блиску, не проводить електричний струм. Якщо потерти шматочок сірки сухою долонею або вовняною тканиною, вона електризується.

Сірка нерозчинна у воді, але розчиняється в сірковуглеці CS₂ (пластична сірка – лише частково), бензолі та інших органічних розчинниках.

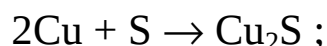
Хімічні властивості. Сульфур може мати такі ступені окиснення: –2, 0, +2, +4, +6. За високих температур сірка взаємодіє з усіма елементами, за винятком азоту, золота і платини, виявляючи залежно від умов властивості окисника чи відновника.

Окисні властивості. Під час взаємодії з менш електронегативними елементами (металами, Гідрогеном, Карбоном, Фосфором) Сульфур проявляє властивості окисника, відновлюючись до ступеня окиснення –2.

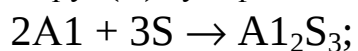
З деякими металами вона взаємодіє під час нагрівання, утворюючи солі – сульфід:



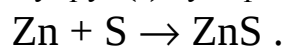
Ферум(II) сульфід



Купрум(I) сульфід

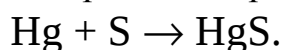


Алюміній сульфід



Цинку сульфід

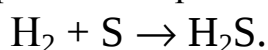
З ртуттю сірка взаємодіє за кімнатної температури. Розтираючи в ступці рідку ртуть з сірчаним порошком, одержують гідраргіум(II) сульфід:



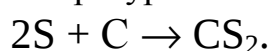
Саме тому розлиту ртуть знешкоджують, засипаючи сіркою.

Сульфід металів характеризуються різною розчинністю у воді та кислотах.

Нагріванням сірки з воднем добувають сірководень:



За температури 900–1000°C сірка з вуглецем утворює сірковуглець:

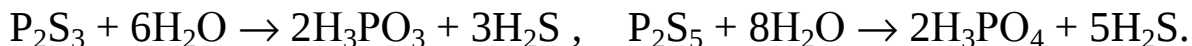


Сірковуглець використовується як органічний розчинник.

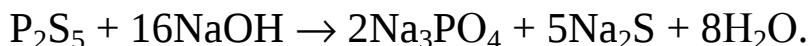
Внаслідок спалювання суміші порошків сірки й фосфору утворюються сульфіди фосфору різного складу, зокрема фосфор(III,V) сульфіди:



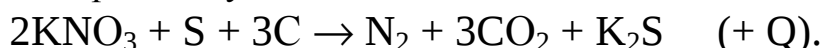
Це – сполуки з ковалентними зв'язками, які належить до класу тіоангідридів. Вони розкладається водою з утворенням сірководню та відповідних фосфорвмісних кислот:



У результаті взаємодії з лугом утворюються солі:

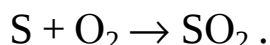


У реакції горіння чорного пороху – суміші сірки, вуглецю і калійної селітри KNO_3 – сірка виступає теж в якості окисника:

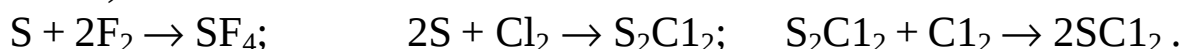


У процесі реакції частково утворюються також CO , K_2CO_3 , K_2SO_4 , і K_2S_2 .

Відновні властивості. Взаємодіючи з більш електронегативними елементами (Окисеном і галогенами) Сульфур виявляє властивості відновника, окиснюючись до позитивних ступенів. На повітрі сірка горить блакитним полум'ям з утворенням сульфур(IV) оксиду – безбарвного газу з різким запахом:

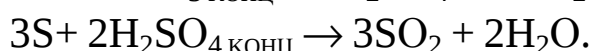
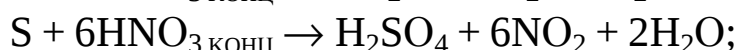
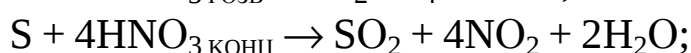
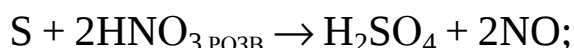
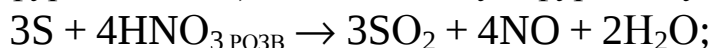


Сірка взаємодіє з галогенами – фтором (без нагрівання) і хлором (під час нагрівання):



Сульфур(IV) фторид Сульфур(I) хлорид Сульфур(II) хлорид

Сильні окисники (розведена та концентрована нітратна кислота, концентрована сульфурна кислота) окиснюють Сульфур до ступенів окислення +4, +6:



Сірка взаємодіє з каучуком, утворюючи гуму.

Використання. Сірку застосовують для добування сульфурної кислоти, гуми, виготовлення сірників, чорного пороху, бенгальських вогнів, боротьби з шкідниками рослин, лікування деяких хвороб.

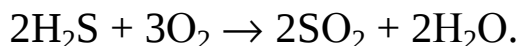
СІРКОВОДЕНЬ

Будова молекули. Молекулярна формула сірководню H_2S , структурна $H-S-H$. Атоми сірки та водню в молекулі сірководню сполучаються за допомогою ковалентного полярного σ -зв'язку. У сірководні сірка має ступінь окислення –2. Кут між зв'язками $H-S-H$ становить 92° .

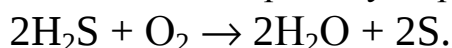
Поширення в природі. Сірководень утворюється внаслідок гниття органічних решток. Багато його виділяється під час гниття яєчного білка. Сірководень міститься у вулканічних газах і водах мінеральних джерел.

Фізичні властивості. Сірководень – безбарвний газ з характерним запахом, трохи важчий за повітря, розчинний у воді. Розчин сірководню у воді називають сірководневою кислотою (сірководневою водою). Сірководень отруйний, його вдихання у великій кількості призводить до смерті.

Хімічні властивості. Відновні властивості. Сірководень – сильний відновник. На повітрі він горить блакитним полум'ям а утворенням сульфур(IV) оксиду – сірчистого газу:

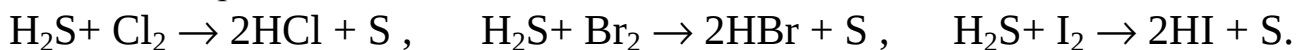


У разі неповного згоряння утворюється сірка;



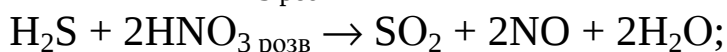
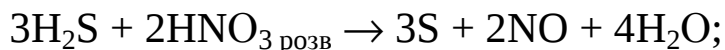
Така ж реакція відбувається під час повільного окиснення сірководню. Оксиген витісняє Сульфур із сполук, оскільки є активнішим за нього – зі зростанням порядкового номера неметалу неметалічні властивості послаблюються.

Якщо до сірководневої води додати хлорної, бромної або йодної води, виділиться сірка:

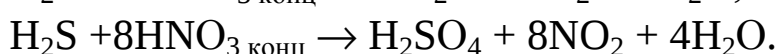
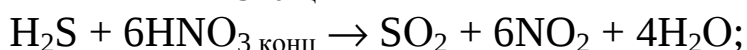
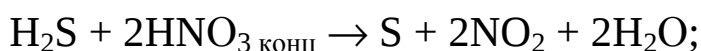


У цій реакції галогени виявляють властивості окисників, сірководень – відновника. Всі галогени – активніші за Сульфур неметали, що відповідає періодичному закону.

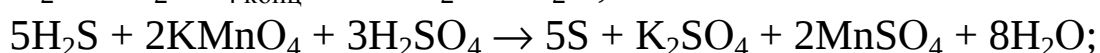
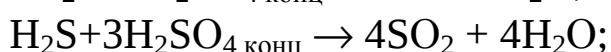
Сильні окисники – нітратна кислота (концентрована та розведена), сульфурна кислота (концентрована), перманганат та дихромат калію (в кислому середовищі) можуть окиснювати сірководень до сполук сірки з різними ступенями окислення (0, +4, +6):



Концентрована нітратна кислота утворює такі ж продукти окиснення сірки, відновлюючись до NO_2 :



Взаємодія з сульфурною кислотою та іншими сильними окисниками:



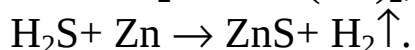
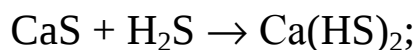
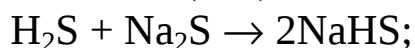
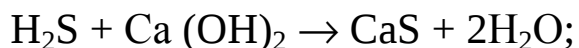
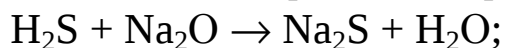
У двох останніх реакціях сульфурна кислоти створюють кисле середовище.

Кислотні властивості. Водний розчин сірководню – слабка двохосновна кислота:



За першою константою дисоціації, яка за температури 20°C дорівнює $9,5 \times 10^{-8}$, сірководнева кислота набагато слабша за хлороводневу. Це пояснюється

меншою полярністю зв'язку між Сульфуром та Гідрогеном, ніж між Хлором і Гідрогеном. В іонних рівняннях сірководень проявляє властивості кислот:



Солі сірководневої кислоти називаються сульфідами. Сульфіди багатьох металів нерозчинні у воді (див. таблицю розчинності солей).

Під час взаємодії плюмбум(II) нітрату з розчином сірководню утворюється чорний осад плюмбум(II) сульфід PbS:

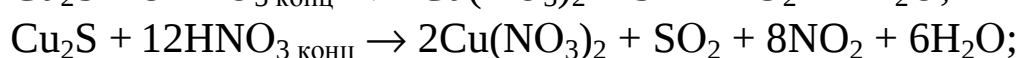
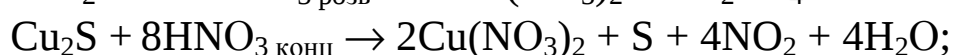
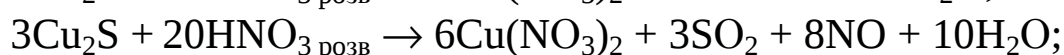
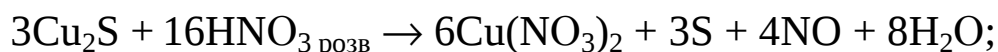


Дана реакція використовують для виявлення сірководню або розчинних солей сірководневої кислоти (солі плюмбуму є реактивом на сірководневу кислоту та її розчинні солі).

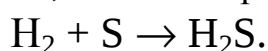
Деякі сульфіди металів, нерозчинні у воді, розчиняються у соляній або розведених сірчаній кислотах з утворенням сірководню. Такі реакції використовують для його добування;



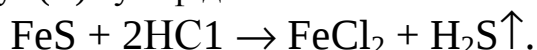
Під дією на сульфіди металів або неметалів нітратної кислоти (розведеної або концентрованої) утворюється не сірководень, а сполуки сірки у вищих ступенях окиснення 0, +4, +6:



Одержання. Сірководень можна одержати безпосереднім сполученням сірки з воднем, повільно пропускаючи водень у пробірку



У лабораторії сірку добувають у апараті Кіппа дією хлороводневої кислоти на ферум(II) сульфід:



Сірководень та сірководнева кислота використовуються в аналітичній хімії.

СУЛЬФУР(IV) ОКСИД

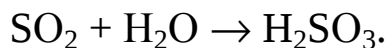
Будова молекули. Молекулярна формула – SO_2 , структурна $\text{O}=\text{S}=\text{O}$.

Атоми у молекулі зв'язані ковалентними полярними зв'язками, що утворюють кут 120° . Така будова обумовлює полярність молекули. Ступінь окиснення

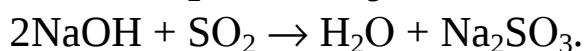
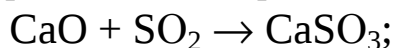
Сульфуру в сульфур(IV) оксиді становить +4. Використовуються ще такі назви SO₂: сульфурдиоксид, сірчистий газ, сірчистий ангідрид.

Фізичні властивості. Сульфур(IV) оксид – безбарвний газ з характерним різким запахом. За температури –10°C він переходить у рідкий стан, а –73°C – у твердий.

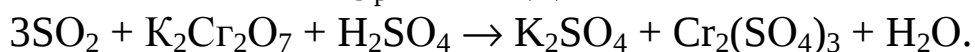
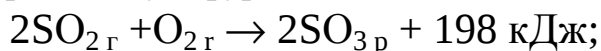
Хімічні властивості. Сульфур(IV) оксид – кислотний оксид. Він розчиняється у воді з утворенням сульфурної кислоти:



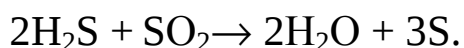
Сульфур(IV) оксид взаємодіє з основними оксидами та лугами. У результаті утворюються солі сірчистої кислоти – сульфіти:



В сульфур(IV) оксиді Сульфур має проміжний ступінь окиснення. Тому залежно від умов він може проявляти як окисні, так і відновні властивості. За наявності каталізаторів сульфур(IV) оксид приєднує кисень (окиснюється), утворюючи сульфур(VI) оксид:



За наявності сильних відновників сульфур(IV) оксид виявляє властивості окисника;



Він утворює з органічними фарбами безбарвні сполуки, вбиває мікроорганізми.

Одержання. У лабораторії сульфур(IV) оксид одержують такими способами:

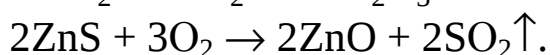
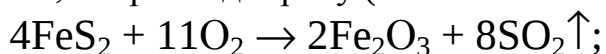
1) дією соляної або сульфурної розведеної кислоти на солі сірчистої кислоти – сульфіти:



2) взаємодією концентрованої сульфурної кислоти з міддю під час нагрівання:



У промисловості цей оксид добувають прожарюванням на повітрі сульфідів металів, наприклад піриту (залізного колчедану) або цинк сульфіді:



Використання. Сульфур(IV) оксид застосовують для добування сірчаної кислоти, відбілювання соломи, вовни, шовку, а також як дезинфікуючий засіб.

СУЛЬФУР(VI) ОКСИД

Будова молекули. Молекулярна формула – SO₃, структурна: $\text{O}=\text{S}=\text{O}$

Атоми у молекулі зв'язані ковалентними полярними зв'язками. Ступінь окиснення сульфуру в сульфур(VI) оксиді – найвищий (+6).

Молекула має будову площинного трикутника з кутом 120° між зв'язками S–O.

Використовуються ще такі назви SO₃: триоксид сірки, сірчаний ангідрид.

Фізичні властивості. Сульфур(VI) оксид – безбарвна рідина з температурою кипіння 45°C. За температури нижче 17°C він перетворюється на білу кристалічну речовину.

Хімічні властивості. Сульфур(VI) оксид виявляє властивості, характерні для кислотних оксидів. Так, він легко сполучається з водою з утворенням сульфурної кислоти та виділенням великої кількості теплоти:

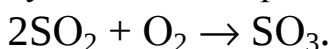


Сульфур(VI) оксид розчиняється в концентрованій сірчаній кислоті з утворенням олеуму, що має формулу $\text{H}_2\text{SO}_4 \times \text{SO}_3$.

Він виявляє сильні окисні властивості, відновлюючись до SO_2 :



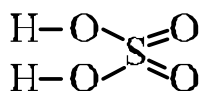
Одержання. Цей оксид у промисловості одержують окисненням сульфур(IV) оксиду киснем повітря за наявності каталізатора (V_2O_5):



Використання. З сульфур(VI) оксид одержують сульфурну кислоту.

СУЛЬФУРНА КИСЛОТА

Будова молекули. Молекулярна формула сульфурної кислоти – H_2SO_4 , структурна:



Ступінь окиснення сірки у цій сполуці +6.

Фізичні властивості. Безводна сульфурна кислота H_2SO_4 – важка, в'язка, безбарвна рідина без запаху. У концентрованій сульфурній кислоті густиною 1,840 г/м³ масова частка H_2SO_4 становить 96 %.

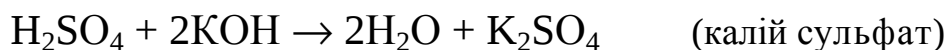
Хімічні властивості. Кислотні властивості. Концентрована сульфурна кислота енергійно поглинає водяну пару, відщеплює воду від багатьох органічних речовин, легко розчиняється у воді. Розчинення сульфурної кислоти у воді супроводжується виділенням великої кількості теплоти внаслідок утворення стійких гідратів сульфурної кислоти. Щоб розвести концентровану сульфурну кислоту, її вливають у воду (а не навпаки) тоненьким струменем, безперервно та енергійно перемішуючи розчин.

У водних розчинах сульфурна кислота дисоціює ступінчасто:

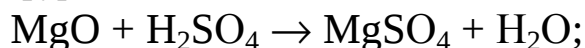


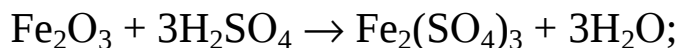
За першим ступенем вона дисоціює практично повністю. Константа дисоціації другого ступеня K_2 дорівнює $1,2 \times 10^{-2}$ (25°C).

Розведена сульфурна кислота виявляє властивості сильної кислоти. Під час взаємодії з основами вона утворює кислі (гідрогенсульфати) і середні (сульфати) солі та воду.

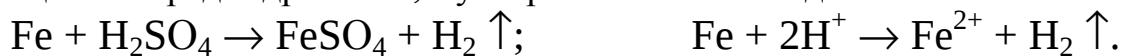


Сульфурна кислота взаємодіє з основними оксидами з утворенням солі та води:





Окисні властивості. Розведена сульфурна кислота – слабкий окисник (за рахунок гідроген-іонів H^+). Так само, як хлороводнева та сірководнева кислоти, вона взаємодіє з металами, що розташовані в ряду стандартних електродних потенціалів перед Гідрогеном, з утворенням солі та водню:

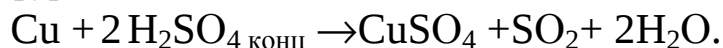


З металами, які знаходяться в цьому ряду після Гідрогену, розведена сульфурна кислота не взаємодіє.

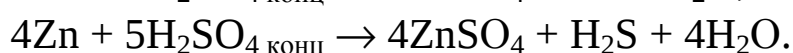
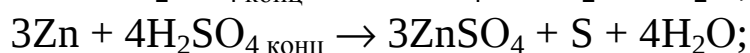
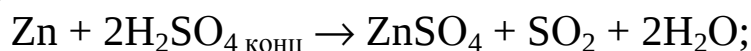
Властивості концентрованої сульфурної кислоти відмінні від властивостей розведеної.

Концентрована сульфурна кислота майже не дисоціює на іони і є сильним окисником. Вона обуглює органічні речовини, викликає опіки шкіри. Під час нагрівання взаємодіє майже з усіма металами з утворенням сульфатів та різних продуктів відновлення Сульфуру (SO_2 , S, H_2S). Водень у таких реакціях не виділяється.

Внаслідок взаємодії з малоактивними металами утворюються сіль та сульфур(IV) оксид:

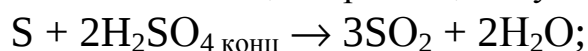


Під час взаємодії з активними металами паралельно відбувається кілька реакцій з утворенням сполук сульфуру, в яких він має різні ступені окиснення (SO_2 , S, H_2S):

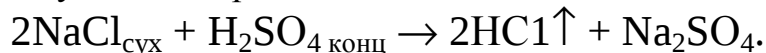


За кімнатної температури концентрована сульфурна кислота не взаємодіє з залізом (пасивує). Тому її можна зберігати і перевозити в сталевій тарі.

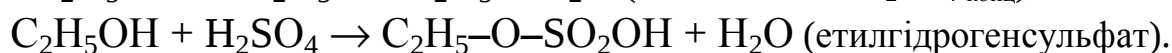
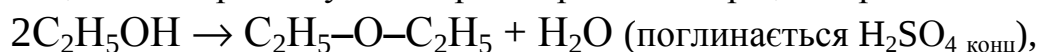
Під час нагрівання концентрована сульфурна кислота активно взаємодіє з деякими неметалами, наприклад, із Сульфуром та Карбоном:



Концентрована сульфурна кислота – нелетка сполука. Тому вона може витісняти леткі кислоти з їх солей під час нагрівання. Такі реакції застосовують для добування хлороводневої, азотної та інших кислот у лабораторії:



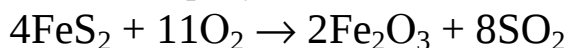
Концентрована сульфурна кислота відщеплює воду від багатьох органічних речовин, що використовуються при одержанні етерів, естерів та інших речовин:



Одержання. Найбільш поширеним способом виробництва сульфурної кислоти є контактний. Він складається з таких стадій:

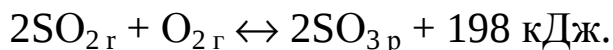
- 1) добування сульфур(IV) оксиду;
- 2) окиснення сульфур(IV) оксиду до сульфур(VI) оксиду;
- 3) добування сульфурної кислоти.

Сульфур(IV) оксиду одержують різними способами, найчастіше під час випалювання піриту FeS_2 :



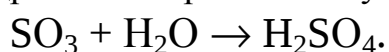
Добутий сульфур(IV) оксиду очищають від домішок, використовуючи спеціальні електрофільтри, промивну та сушильну башти.

Окиснення сульфур(IV) оксиду відбувається у контактному апараті за наявності каталізатора – ванадій(V) оксиду (V_2O_5). Реакція окиснення SO_2 в SO_3 є оборотною:



За температури 470–490 °С досягається максимальний вихід сульфур(VI) оксиду. З контактного апарату він виходить у дрібнодисперсному стані.

З водяною парою сульфур(VI) оксид утворює туман, який складається з найдрібніших краплинок сульфурної кислоти:

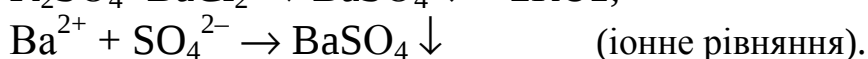
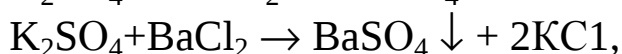
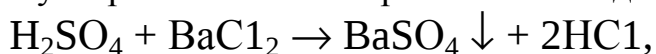


Виділити кислоту з газу дуже важко. Для поглинання сульфур(VI) оксиду використовують не воду, а концентровану сульфурну кислоту. Одержаний олеум, в якому масова частка SO_3 становить 70% – біла кристалічна речовина, яка димить на повітрі. Розводячи олеум водою, можна приготувати сульфурну кислоту будь-якої концентрації.

Використання. Сульфурну кислоту застосовують для добування мінеральних добрив (суперфосфату $\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2 \times \text{CaSO}_4$, сульфату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), виробництва залізного купоросу $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, мідного купоросу $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$, одержання барвників, пластичних мас, штучного волокна, лікарських і вибухових речовин, летких кислот, для очищення нафтопродуктів, а також поверхонь металів від оксидів, сушіння різних речовин.

Солі сірчаної кислоти. Більшість солей сульфурної кислоти легко розчиняється у воді. Малорозчинними є сульфати плюмбуму PbSO_4 , кальцію CaSO_4 , практично нерозчинні у воді та кислотах – сульфати барію BaSO_4 і стронцію SrSO_4 ,

Внаслідок взаємодії сульфурної кислоти та її розчинних солей з хлоридом барію утворюється білий нерозчинний осад – барій сульфат:



Це – якісна реакція на сульфат-іон (SO_4^{2-}) та барій-іон (Ba^{2+}).

Багато солей сульфурної кислоти кристалізується із розчинів у вигляді кристалогідратів, які називаються *купоросами*. Мідний купорос $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ має вигляд синіх кристалів, залізний купорос $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ – зеленуватих. Ці солі використовують для боротьби зі шкідниками та хворобами рослин.

Сульфурна кислота утворює подвійні солі – *галуни*: $\text{K}_2\text{SO}_4 \times \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 24\text{H}_2\text{O}$, або $\text{KA1}(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$. Галуни застосовують у медицині, а також для фарбування тканини, дублення шкір, проклеювання паперу.