

# Сульфиды

## Сульфиды. I.Строение

Сульфиды – соли сероводородной кислоты. В соответствии с диссоциацией сероводородная кислота образует два ряда солей: кислотные сульфиды, или гидросульфиды,  $M^+HS$  и средние сульфиды  $M_2^+S$ . Сульфиды, как и оксиды, бывают основными, кислотным и амфотерными. Основные свойства проявляют сульфиды наиболее типичных металлических элементов, кислотные – сульфиды неметаллических элементов.

Строение молекул сульфидов металлов аналогично строению сероводорода. Они, как и  $H_2S$ , имеют угловую форму ( $L = 92^\circ$ ), что близко к  $90^\circ \Rightarrow$  гибридизации нет, и происходит перекрывание негибридных р-орбиталей. Неподеленные электронные пары, которые имеет сера, увеличивают угол в молекуле, где отсутствует гибридизация центрального атома. Этим объясняется отклонение угла молекулы от прямого в большую сторону. Угловое строение  $H_2S$ , а следовательно и сульфидов металлов, можно подтвердить методом Гиллеспи.

*Формула молекулы будет выглядеть следующим образом*

$AX_2E_1$ , где  $A$  – центральный атом

$X$  – число заместителей

$E$  – число неподеленных электронных пар

*Данной формуле соответствует угловая форма молекулы,  $L = 90^\circ$*

## II. Физические свойства

Сульфиды отличаются интенсивной окраской. Объясняется это тем, что сера имеет большую емкость электронной оболочки, а вместе с тем и большую способность к деформации, другими словами, атомы серы в сульфидах легко поляризуются. При этом с ростом поляризующего действия катиона интенсивность окраски возрастает. Сульфиды щелочных металлов бесцветны, потому что они обладают слабым поляризующим действием. В подгруппах Периодической системы наблюдается рост поляризующего действия при движении сверху вниз.

$As_2S_3$  желтый

$ZnS$  белый

$Ca_2S_3$  желтый

$Sb_2S_3$  оранжевый

$CdS$  желтый

$In_2S_3$  желтый

$Bi_2S_3$  черный

$HgS$  черный

$Tl_2S_3$  черный

$CeS_2$  белый

$MnS$  – телесного цвета

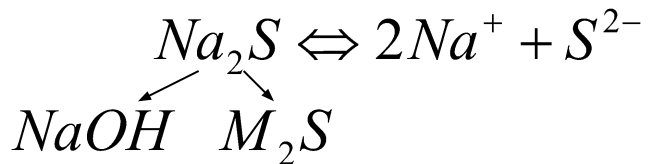
$SnS_2$  желтый

$CuS, NiS$  - черный

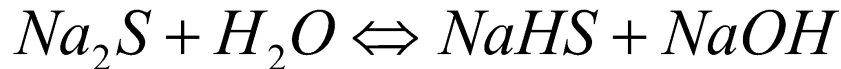
$PbS$  черный

### III. Химические свойства

1. Сульфиды s-элементов I и II групп (щелочные и щелочноземельных металлов) растворимы в воде и при гидролизе образуют щелочную среду

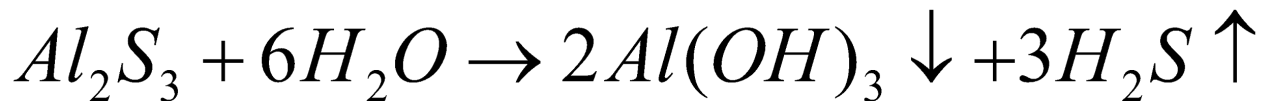


При диссоциации данная соль образует катион, обладающий слабым поляризующим действием, и анион, обладающий сильной поляризуемостью, следовательно гидролиз идет по аниону. Среда щелочная ( $pH > 7$ ). Гидролиз данной соли будет обратимым, т.к.  $Na_2S$  является электролитом. Т.к.  $H_2S$  – двухосновная кислота, то теоритически возможно две ступени гидролиза, но реально пойдет только одна.



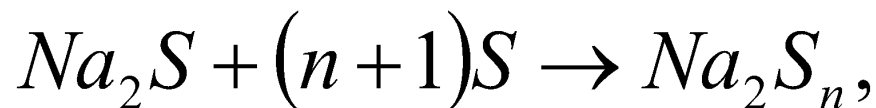
Как видно из уравнения реакции, гидролиз идет с образованием гидросульфида металла ( $NaHS$ ) и гидроксида металла ( $NaOH$ ).

2. Большинство амфотерных сульфидов в воде нерастворимы, но некоторые из них являются несуществующими солями. Например,  $Al_2S_3$ ,  $Cr_2S_3$ ,  $Fe_2S_3$ . Гидролиз данных солей идет до конца и является необратимым.



Из уравнения реакции видно, что гидролиз идет с выпадением осадка и выделением газа одновременно.

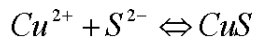
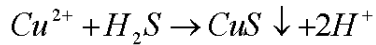
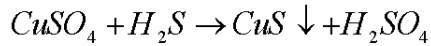
3. Концентрированные растворы сульфидов щелочных металлов и сульфида аммония способны растворять элементарную серу, при этом образуются соли сульфанов – водородных соединений серы с общей формулой  $H_2S_n$ . Эти соли содержат цепочки из двух, трех, четырех и т.д. атомов серы и называются полисульфидами (персульфидами). В общем виде уравнение реакции можно представить следующим образом:



где индекс  $n$  достигает значения 9.

## IV. Способы получения

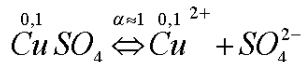
Многие сульфиды можно получить, действуя сероводородом на растворимые в воде соли соответствующих металлов. Например, при пропускании сероводорода через раствор соли меди (II) появляется черный осадок сульфида меди (II).



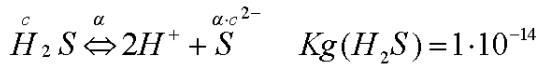
$[Cu^{2+}] \cdot [S^{2-}] > IP(CuS)$  – Условие выпадения осадка

$$IP(CuS) = 6 \cdot 10^{-36}$$

*До сливания*



$$[Cu^{2+}] = C(CuSO_4) = 0,1 \text{ моль / л}$$



$$\alpha = \sqrt{K_g / c} = \sqrt{1 \cdot 10^{-14} / 2} = 7,07 \cdot 10^{-8}$$

$$[S^{2-}] = \alpha \cdot c = 7,07 \cdot 10^{-8} \cdot 2 = 14,14 \cdot 10^{-8}$$

*После сливания*

*Объем увеличился в 2 раза, концентрация уменьшилась в 2 раза.*

$$[Cu^{2+}] = 0,05 \text{ моль / л}$$

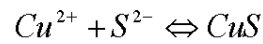
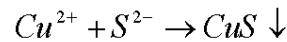
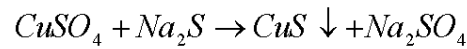
$$[S^{2-}] = 7,07 \cdot 10^{-8} \text{ моль / л}$$

$$[Cu^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 0,05 \cdot 7,07 \cdot 10^{-8} = 3,535 \cdot 10^{-15}$$

$$3,535 \cdot 10^{-15} > 6,10^{-36}$$

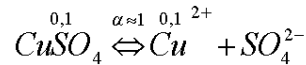
*Данное условие выполняется, следовательно осадок выпадает.*

*Данный осадок можно получить и действием сильного электролита а*

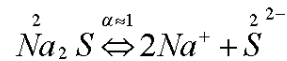


$$[Cu^{2+}] \cdot [S^{2-}] \Rightarrow IP(CuS)$$

*До сливания*



$$[Cu^{2+}] = C(CuSO_4) = 0,1 \text{ моль}$$



$$[S^{2-}] = C(Na_2S) = 2 \text{ моль / л}$$

*После сливания*

*Объем увеличился в 2 раза, концентрация уменьшилась в 2 раза*

$$[Cu^{2+}] = 0,05 \text{ моль / л}$$

$$[S^{2-}] = 1 \text{ моль / л}$$

$$[Cu^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 0,05 \cdot 1 = 0,05$$

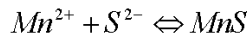
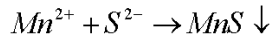
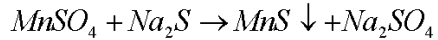
$$0,05 > 6 \cdot 10^{-36}$$

*Условие выполняется, следовательно осадок образуется.*

ZnS и CdS можно также получить как действием слабого, так и сильного электролита. Это обусловлено ПР солей.

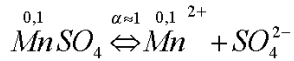
$$ПП(ZnS) = 1,6 \cdot 10^{-24}; \quad ПП(CdS) = 7,9 \cdot 10^{-27}; \quad ПП(CuS) = 6 \cdot 10^{-36}$$

А вот, например, сульфид марганца (MnS) можно получить лишь действием сильного электролита на растворе соли, т.к. ПР данной соли значительно больше, чем ПР вышеуказанных солей.

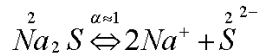


$$[Mn^{2+}] \cdot [S^{2-}] \Rightarrow ПП(MnS); \quad ПП(MnS) = 2,5 \cdot 10^{-10}$$

*До сливания*



$$[Mn^{2+}] = C(MnSO_4) = 0,1 \text{ моль / л}$$



$$[S^{2-}] = C(Na_2S) = 2 \text{ моль / л}$$

*После сливания*

*Объем увеличился в 2 раза, концентрация уменьшилась в 2 раза.*

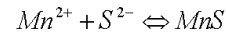
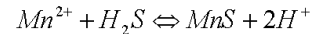
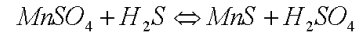
$$[Mn^{2+}] = 0,05 \text{ моль / л}$$

$$[S^{2-}] = 1 \text{ моль / л}$$

$$[Mn^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 0,05 \cdot 1 = 0,05$$

$$0,05 > 2,5 \cdot 10^{-10}$$

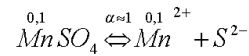
*Условие выпадения осадка выполняется, следовательно осадок выпадает.*



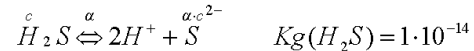
$$[Mn^{2+}] \cdot [S^{2-}] \Rightarrow ПП(MnS); \quad ПП(MnS) = 2,5 \cdot 10^{-10}$$

$$ПП(MnS); \quad ПП(MnS) = 2,5 \cdot 10^{-10}$$

*До сливания*



$$[Mn^{2+}] = C(MnSO_4) = 0,1 \text{ моль / л}$$



$$\alpha = \sqrt{K_g / c} = \sqrt{1 \cdot 10^{-14} / 2} = 7,07 \cdot 10^{-8} \text{ моль / л}$$

$$[S^{2-}] = 2 \cdot 7,07 \cdot 10^{-8} = 14,14 \text{ моль / л}$$

*После сливания*

*Объем увеличился в 2 раза, концентрация уменьшилась в 2 раза*

$$[Mn^{2+}] = 0,05 \text{ моль / л}$$

$$[S^{2-}] = 7,07 \cdot 10^{-8} \text{ моль / л}$$

$$[Mn^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 0,05 \cdot 7,07 \cdot 10^{-14} = 3,535 \cdot 10^{-15}$$

$$3,535 \cdot 10^{-15} < 2,5 \cdot 10^{-10}$$

*Условие выпадения осадка не выполняется, следовательно осадок не образуется.*

Таким образом, для образования осадков сульфидов металлов с низким ПР требуется незначительная концентрация сульфид-ионов, поэтому для их получения можно использовать как слабый, так и сильный электролит. Для образования осадка сульфидов металлов с высоким ПР требуется высокая концентрация сульфид-ионов, поэтому для их получения используют лишь сильные электролиты, молекулы которых полностью диссоциируют с образованием большого количества сульфид-ионов.

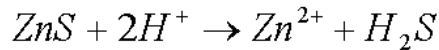
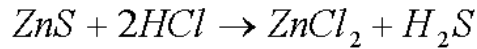
Также сульфиды металлов можно получать непосредственным их соединением с серой. Смешав, например, железные опилки с порошком серы и нагрев смесь в одном месте можно легко вызвать реакцию железа с серой, которая дальше идет сама и сопровождается выделением большого количества теплоты:



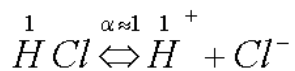


## V. Растворение осадков

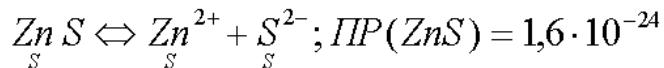
Нерастворимые сульфиды в воде не растворяются, а могут растворяться лишь в кислотах, в зависимости от их концентрации и силы.



$$[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}] > K_g(\text{H}_2\text{S}); K_g(\text{H}_2\text{S}) = 1 \cdot 10^{-14}$$



$$[\text{H}^+] = C(\text{HCl}) = 1 \text{ моль / л}$$



$$\text{ПП} = [\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] = S^2$$

$$S = \sqrt{\text{ПП}} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-24}} = 1,27 \cdot 10^{-12} \text{ моль / л}$$

*После сливания*

$$[\text{H}^+] = \frac{2}{3} \cdot 1 = 0,67 \text{ моль / л}$$

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{1}{3} \cdot 1,27 \cdot 10^{-12} = 4,23 \cdot 10^{-13} \text{ моль / л}$$

$$[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}] = 0,4489 \cdot 4,23 \cdot 10^{-13} = 1,9 \cdot 10^{-13}$$

$$1,9 \cdot 10^{-13} > 1 \cdot 10^{-14}$$

*Условие растворения осадка выполняется, следовательно осадок (ZnS) растворяется в HCl*

## VI. Применение

Природные сульфиды составляют основу руд цветных и редких металлов и широко используются в металлургии. Некоторые из них служат также сырьем для получения серной кислоты. В этих же целях используется и природный полисульфид – железный колчедан  $\text{FeS}_2$ . Сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов находят применение в химической и легкой промышленности. Так  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{CaS}$  и  $\text{BaS}$  применяют в кожевенном производстве для удаления волосяного покрова с кожи. Сульфиды щелочноземельных металлов, цинка и кадмия служат основой люминофоров. Некоторые сульфиды обладают полупроводниковыми свойствами, а применяют в электронной технике.