

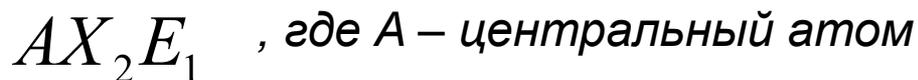
Сульфиды

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



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

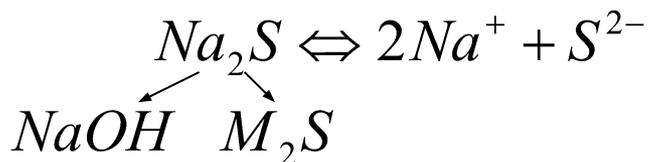
SnS_2 желтый

CuS, NiS - черный

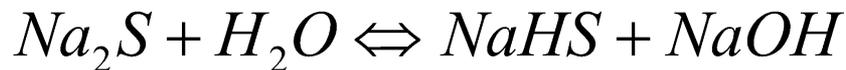
PbS черный

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.



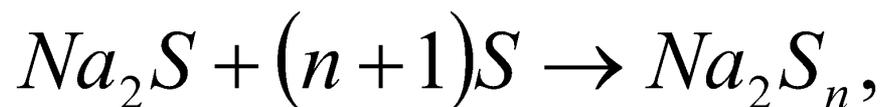
Как видно из уравнения реакции, гидролиз идет с образованием гидросульфида металла ($NaHS$) и гидроксида металла ($NaOH$).

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.

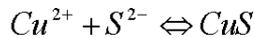
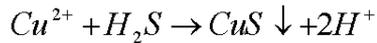
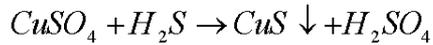
3. Концентрированные растворы сульфидов щелочных металлов и сульфида аммония способны растворять элементарную серу, при этом образуются соли сульфанов – водородных соединений серы с общей формулой H_2S_n . Эти соли содержат цепочки из двух, трех, четырех и т.д. атомов серы и называются полисульфидами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



где индекс n достигает значения 9.

IV. Способы получения

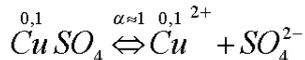
Многие сульфиды можно получить, действуя сероводородом на растворимые в воде соли соответствующих металлов. Например, при пропускании сероводорода через раствор соли меди (II) появляется черный осадок сульфида меди (II).



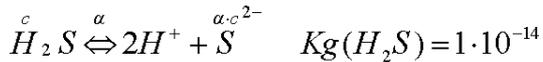
$[Cu^{2+}] \cdot [S^{2-}] > IP(CuS)$ – Условие выпадения осадка

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

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.

$$[Cu^{2+}] = 0,05 \text{ моль / л}$$

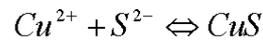
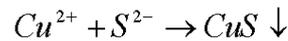
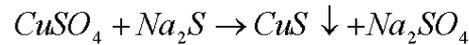
$$[S^{2-}] = 7,07 \cdot 10^{-8} \text{ моль / л}$$

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

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

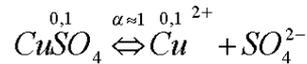
Данное условие выполняется, следовательно осадок выпадает.

Данный осадок можно получить и действием сильного электролита а

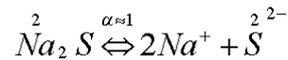


$$[Cu^{2+}] \cdot [S^{2-}] \Rightarrow IP(CuS)$$

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

$$[Cu^{2+}] = 0,05 \text{ моль / л}$$

$$[S^{2-}] = 1 \text{ моль / л}$$

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

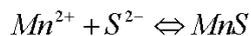
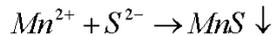
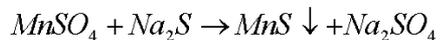
$$0,05 > 6 \cdot 10^{-36}$$

Условие выполняется, следовательно осадок образуется.

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

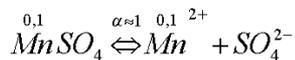
$$ПП(ZnS) = 1,6 \cdot 10^{-24}; \quad ПП(CdS) = 7,9 \cdot 10^{-27}; \quad ПП(CuS) = 6 \cdot 10^{-36}$$

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.

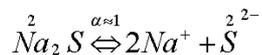


$$[Mn^{2+}] \cdot [S^{2-}] \Rightarrow ПП(MnS); \quad ПП(MnS) = 2,5 \cdot 10^{-10}$$

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.

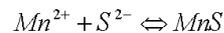
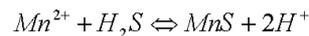
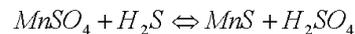
$$[Mn^{2+}] = 0,05 \text{ моль / л}$$

$$[S^{2-}] = 1 \text{ моль / л}$$

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

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

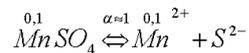
Условие выпадения осадка выполняется, следовательно осадок выпадает.



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

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

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:

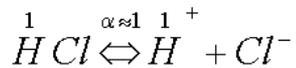


V. Растворение осадков

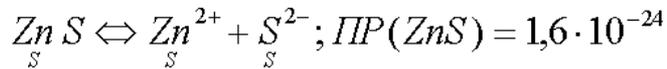
Нерастворимые сульфиды в воде не растворяются, а могут растворяться лишь в кислотах, в зависимости от их концентрации и силы.



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



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



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

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

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 FeS_2 . Сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов находят применение в химической и легкой промышленности. Так Na_2S , CaS и 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.