# Сульфиды

# Сульфиды. I.Строение

Сульфиды – соли сероводородной кислоты. В соответствии с диссоциацией сероводородная кислота образует два ряда солей: кислотные сульфиды, или гидросульфиды, $M^{I}HS$ и средние сульфиды $M^{I}_{2}S$ . 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 $(L = 92°)$, что близко к $90°$=> гибридизации нет, и происходит перекрывание негибридных p-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.

*Форимула 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,* $L = 90°$

## 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

$SnS_2$ желтый

PbS черный

MnS – телесного цвета

CuS, NiS - 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

$$Na_2S \Leftrightarrow 2Na^+ + S^{2-}$$

$NaOH \quad M_2S$

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. $N_2S$ является электролитом. Т.к. $H_2S$ – двухосновная кислота, то теоритически возможно две ступени гидролиза, но реально пойдет только одна.

$$S^{2-} + HOH \Leftrightarrow HS^- + OH^-$$

$$Na_2S + H_2O \Leftrightarrow NaHS + NaOH$$

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

$$Al_2S_3 + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 \downarrow + 3H_2S \uparrow$$

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 элементную 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:

$$Na_2S + (n+1)S \rightarrow Na_2S_n,$$

*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).

$$CuSO_4 + H_2S \rightarrow CuS\downarrow + H_2SO_4$$

$$Cu^{2+} + H_2S \rightarrow CuS\downarrow + 2H^+$$

$$Cu^{2+} + S^{2-} \Leftrightarrow CuS$$

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

$$ПР(CuS) = 6\cdot10^{-36}$$

*До сливания*

$$\overset{0,1}{Cu}SO_4 \overset{\alpha\approx1}{\Leftrightarrow} \overset{0,1}{Cu}^{2+} + SO_4^{2-}$$

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

$$\overset{c}{H_2S} \overset{\alpha}{\Leftrightarrow} 2H^+ + \overset{\alpha\cdot c}{S}^{2-} \qquad Kg(H_2S) = 1\cdot10^{-14}$$

$$\alpha = \sqrt{Kg/c} = \sqrt{1\cdot10^{-14}/2} = 7,07\cdot10^{-8}$$

$$\left[S^{2-}\right] = \alpha\cdot c = 7,07\cdot10^{-8}\cdot2 = 14,14\cdot10^{-8}$$

*После сливания*

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

$$\left[Cu^{2+}\right] = 0,05\ моль/л$$

$$\left[S^{2-}\right] = 7,07\cdot10^{-8}\ моль/л$$

$$\left[Cu^{2+}\right]\cdot\left[S^{2-}\right] = 0,05\cdot7,07\cdot10^{-8} = 3,535\cdot10^{-15}$$

$$3,535\cdot10^{-15} > 6,10^{-36}$$

*Данное условие выполняется, следовательно осадок выпадает.*

*Данный осадок можно получить и действием сильного эликтролит а*

$$CuSO_4 + Na_2S \rightarrow CuS\downarrow + Na_2SO_4$$

$$Cu^{2+} + S^{2-} \rightarrow CuS\downarrow$$

$$Cu^{2+} + S^{2-} \Leftrightarrow CuS$$

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

*До сливания*

$$\overset{0,1}{CuSO_4} \overset{\alpha\approx1}{\Leftrightarrow} \overset{0,1}{Cu}^{2+} + SO_4^{2-}$$

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

$$\overset{2}{Na_2}S \overset{\alpha\approx1}{\Leftrightarrow} 2Na^+ + \overset{2}{S}^{2-}$$

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

*После сливания*

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

$$\left[Cu^{2+}\right] = 0,05моль/л$$

$$\left[S^{2-}\right] = 1моль/л$$

$$\left[Cu^{2+}\right]\cdot\left[S^{2-}\right] = 0,05\cdot1 = 0,05$$

$$0,05 > 6\cdot10^{-3}$$

*Условие выполняется, следовательно осадок образуется.*

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

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

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.

$MnSO_4 + Na_2S \rightarrow MnS\downarrow + Na_2SO_4$

$Mn^{2+} + S^{2-} \rightarrow MnS\downarrow$

$Mn^{2+} + S^{2-} \Leftrightarrow MnS$

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

*До сливания*

$\overset{0,1}{Mn}SO_4 \overset{\alpha \approx 1}{\Leftrightarrow} \overset{0,1}{Mn}^{2+} + SO_4^{2-}$

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

$\overset{2}{Na}_2\ S \overset{\alpha \approx 1}{\Leftrightarrow} 2Na^+ + \overset{2}{S}^{2-}$

$[S^{2-}] = C(Na_2S) = 2 моль/л$

*После сливания*

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

$[Mn^{2+}] = 0{,}5 моль/л$

$[S^{2-}] = 1 моль/л$

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

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

*Условие выпадения осадка выполняется,*

*следовательно осадок выпадает.*

$MnSO_4 + H_2S \Leftrightarrow MnS + H_2SO_4$

$Mn^{2+} + H_2S \Leftrightarrow MnS + 2H^+$

$Mn^{2+} + S^{2-} \Leftrightarrow MnS$

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

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

*До сливания*

$\overset{0,1}{Mn}SO_4 \overset{\alpha \approx 1}{\Leftrightarrow} \overset{0,1}{Mn}^{2+} + S^{2-}$

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

$\overset{c}{H}_2S \overset{\alpha}{\Leftrightarrow} 2H^+ + \overset{\alpha \cdot c}{S}^{2-} \qquad Kg(H_2S) = 1 \cdot 10^{-14}$

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

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

*После сливания*

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

$[Mn^{2+}] = 0{,}05 моль/л$

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

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

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

*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:

$$Fe + S \rightarrow FeS + 100{,}4\,кДж$$

# V.Растворение осадков

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

$$ZnS + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2S$$

$$ZnS + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2S$$

$$\left[H^+\right]^2 \cdot \left[S^{2-}\right] > Kg(H_2S); Kg(H_2S) = 1 \cdot 10^{-14}$$

$$\overset{1}{H}\,Cl \overset{\alpha \approx 1}{\Leftrightarrow} \overset{1}{H}^+ + Cl^-$$

$$\left[H^+\right] = C(HCl) = 1\,моль / л$$

$$\underset{S}{Zn}\,S \Leftrightarrow \underset{S}{Zn}^{2+} + \underset{S}{S}^{2-}; ПР(ZnS) = 1{,}6 \cdot 10^{-24}$$

$$ПР = \left[Zn^{2+}\right] \cdot \left[S^{2-}\right] = S^2$$

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

*После сливания*

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

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

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

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

*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.