

硫化物和硫化化合物及其环境意义*

万云洋^{1,2,3} 杜卫东⁴

(1. 中国石油大学(北京); 2. 油气资源与探测国家重点实验室;
3. 油气污染防治北京市重点实验室; 4. 中国石油安全环保技术研究院)

摘 要 含硫物质或含硫化化合物,在自然和生态循环中十分重要而独特,对于环境保护和生产安全都有重大意义,文章试图简明扼要的厘清硫化物和硫化化合物、二硫化物和连硫化物等生物化学实质,明确指出为了避免歧义,不可乱用这些词汇,含硫物质或含硫化化合物包含硫化物和硫化化合物,硫化化合物可以涵盖硫化物、二硫化物(联硫化物)和连硫化物,并指出其一般的环境意义。

关键词 硫化物; 硫化化合物; 含硫化化合物; 二硫化物; 连硫化物

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2017.05.004

文章编号:1005-3158(2017)05-0013-03

0 引 言

含硫物质无论在化石能源、环境还是在生物中^[1-2],都十分重要而独特,但对这类物质的认识和研究有待深入,有些概念比较模糊,对于环境污染和安全生产都有重大隐患,本文试图厘清两者关系。

无论是中文或英文中,硫化物(sulfides 或 sulphides)与硫化化合物(sulfur compounds 或 sulphur compounds)似乎并无本质区别,简单地说,都是含硫的物质,或者统一简称含硫化化合物。但在一些场合中,应当注意区别。硫化化合物是含元素硫的化合物,包括有机硫化物和无机硫化物。而硫化物在化学中的一般意义是指无机硫化物,并且是二价硫离子。

1 硫化物

硫化物是硫的无机阴离子,化学式 S^{2-} ,也是硫阴离子的最简单形式。硫化物形成的盐溶液是无色的。因为硫化物(S^{2-})能吸收一个质子形成连硫化物(bisulfide),硫化物被归为强碱类,即使其稀释液,如硫化钠(Na_2S),也是有腐蚀性的。

国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)分别根据取代性和加成性,对硫化物的系统命名分别是二代硫烷(sulfanediide)和二价硫化物(sulfide(2-))。硫化物也用于 IUPAC 命名,但不涉及化学键,如二硫化硒(SeS_2)和硫化钛(TiS)并不含硫阴离子(S^{2-})。

硫化物也用于非系统命名,用于描述那些能够在酸化时释放硫化氢(H_2S)的化合物,当然,硫化氢本

身也是这种性质的非系统命名;或者是称包含硫的特定形式如二甲基硫醚($(CH_3)_2S$)的化合物。在有机化学中,硫化物通常指的是具有化学键 $C-S-C$ 的化合物,但一般来说这种化学键指的是硫醚键,而这类化合物则是硫醚,如上述的二甲硫醚(CH_3-S-CH_3)。偶尔,硫化物也指含巯基或硫醇官能团($-SH$)的化合物,如甲基硫(CH_3SH),但对于这些化合物,IUPAC 的优选命名是硫烷或硫烷(sulfane)。甲基硫(CH_3SH)一般称为甲硫醇或巯基甲烷。

许多重要的金属矿都是硫化物矿物,比如辉银矿(硫化银)、丹砂/朱砂(硫化汞)、方铅矿(硫化铅)、辉钼矿(硫化钼)、镍黄铁矿/硫镍铁矿(硫化镍)、雄黄矿(硫化砷如五硫化二砷)、辉锑矿(硫化锑)、闪锌矿(硫化锌)、黄铜矿(硫化铜铁)等。

溶解游离硫化物(H_2S 、 SH^- /HS $^-$ 、 S^{2-})对许多金属如钢、不锈钢和铜等都具有极强的腐蚀性。这些离子导致的腐蚀一般称为钢的应力腐蚀开裂(SCC)或硫化物应力开裂(SSC)。微生物腐蚀或微生物诱致腐蚀(MIC),或生物源硫化物腐蚀(BSC),可能主要是由硫酸盐还原菌产生的硫化物^[1],这些硫化物进一步在空气中或被硫氧化菌氧化为酸性更强的物质,如硫代硫酸盐($S_2O_3^{2-}$)对许多严重的钢和不锈钢点蚀/坑蚀起主要作用,并且硫代硫酸盐溶液将进一步酸化形成硫磺酸,引起材料和管材的材质损失、开裂,最终导致结构垮塌。

* 基金项目:国家自然科学基金(41373086)、国家重大科技专项(2016ZX05040002-006)、北京市青年英才计划(YETP0670)、科技新星与领军人才培养计划(Z161100004916033)。

万云洋,2006年毕业于武汉大学环境专业,博士,教授/博导,现在中国石油大学(北京)从事微生物地质学教研工作。通信地址:北京昌平府学路18号,102249

2 二硫化物和连硫化物

二硫化物(disulfide),即含有两个硫原子的化合物,也是硫化物的一类。很多人也把此归为硫化物,但与硫化物(S^{2-})存在一些歧义。

对于无机化合物如辉钼矿的二硫化钼(MoS_2)(表1,序号8),其由独立的硫化物中心(S^{2-})和四价钼氧化态(Mo^{4+})组成。而黄铁矿的二硫化铁(FeS_2)(表2,序号1),实际上是二硫化亚铁,则是由 S_2^{2-} 或 $S-S^{2-}$ 双阴离子与二价铁氧化态(亚铁离子, Fe^{2+})组成的,有时

也可称为联硫化物,表示两个硫原子的联合。

对于有机化合物,二硫化物在大多数情况下描述为类似于过氧化物 $-O-O-$ 键的化合物,称为过硫化合物,比如二甲基二硫化物(二甲基二硫醚或二甲二硫), $CH_3-S-S-CH_3$, 具有硫-硫键的连接方式。而二硫化碳则没有 $S-S$ 键,而是与二氧化碳类似的线性分子 $S=C=S(CS_2)$ (表1,序号6)。两个硫原子之间的单键,二硫键($-S-S-$),在阮的构型中起着重要作用,对于酶的催化活性也起着关键作用。

表1 常见硫化物

序号	化合物	分子式	熔点/ $^{\circ}C$	沸点/ $^{\circ}C$	特征描述	CAS 号
1	硫化氢	H_2S	-85.7	-60.20	硫化氢是一种剧毒气体,有腐蚀性,典型的臭鸡蛋气味。	7783-06-4
2	氢硫化铵	NH_4SH	—	56.6	推测气相巨行星木星和土星中存在氢硫化铵的固体冰。	12124-99-1
3	硫化铝	Al_2S_3	1 100	1 500	遇水反应产生硫化氢。	1302-81-4
4	硫化镉	CdS	1 750	980	硫化镉能用于光电池。	1306-23-6
5	多硫化钙	(CaS_x)混合物,包括硫化钙 CaS 。	—	—	多硫化钙(或石硫合剂),由氢氧化钙和硫共沸反应合成,在园艺学中是一种传统的杀真菌剂。	—
6	二硫化碳	CS_2	-111.6	46	在化学工业中,二硫化碳有时可作为一种溶剂。	75-15-0
7	硫化铅	PbS	1 114	—	硫化铅用于红外线(温度)传感器。	1314-87-0
8	二硫化钼	MoS_2	1 185	—	辉钼矿的主要成分二硫化钼,用于去除化石燃料中的硫,也用于高温高压中的润滑剂。	1317-33-5
9	芥子气	$(Cl-CH_2CH_2)_2-S$	13~14	217	芥子气或硫芥子气是一种有机硫化合物(硫醚),在一战中曾被用于化学武器。分子中的氯是作为离去基团,当遇水反应时,形成硫醚-硫醇和氯化氢(HCl)。	505-60-2
10	硫化银	Ag_2S	836	—	硫化银可在富含硫化氢的大气中,进行银电接触操作时形成。	21548-73-2
11	硫化钠	Na_2S	920	1 180	一种重要的工业化学品,用于制造牛皮纸、染料、制革、原油加工、重金属污染治理等。	1313-82-2
12	硫化锌	ZnS	1 185	—	硫化锌用于红外光谱部件中的透镜和其它光学装置。掺杂银用于制造阿尔法检测器,掺杂痕量的铜在光致发光带和夜光表盘中有应用。	1314-98-3
13	金属硫化物	MeS	—	—	一些金属硫化物,包括硫化镉、硫化汞、硫化砷 ¹ 等,可作为色素,经常用于艺术作品中,但由于其毒性,其用量已有一定程度的下降。一些重要的金属矿物都是金属硫化物。	—
14	聚苯硫醚	$(C_6H_4S)_n$	>200	—	聚苯硫醚或聚苯硫化物,其重复单元是由苯硫醚(或苯硫化物)链接的。	26125-40-6 25212-74-2
15	硫化硒	SeS_2 或 Se_2S_6	<100	—	硫化硒是一种抗真菌剂 ² ,大概 1981 年 ³ 起用于去除头皮屑/头垢制剂,比如硒阳蓝(Selsun Blue)洗发液。由于硒在卫生保健和化妆品中的高毒性,已经引起健康和环境关切。	7488-56-4

注:1. 砷在环境科学中一般被视作金属。2. WHO, 2015^[3]。3. 拉帕普特(Rapaport, 1981)^[4]。

表 2 常见二硫化物

序号	化合物	分子式	熔点/℃	沸点/℃	特征描述	CAS 号
1	二硫化铁	FeS ₂	600	—	黄铁矿中的晶格是由二硫化铁构成的,其中铁是二价的亚铁离子(Fe ²⁺)。	1317-66-4
2	四硫化钒	VS ₄ 或 V ⁴⁺ (S ₂ ²⁻) ₂	—	—	绿硫钒矿中的主要成分,钒是四价。	—
3	焦亚硫酸钾	K ₂ S ₂ O ₅	190,分解	—	作为食品添加剂(E224)广泛用于葡萄酒、啤酒、冶金等工业中,但对人群有致敏。	16731-55-8
4	焦亚硫酸钠	Na ₂ S ₂ O ₅	170,150 开始分解	—	与焦亚硫酸钾性质类似,用途领域类似,如食品添加剂代号 E223。	7681-57-4
5	二氯化二硫	S ₂ Cl ₂	—80	137	在化学催化工业中大量使用,但易燃易爆。	10025-67-9 85408-26-0
6	胱氨酸	(SCH ₂ CH(NH ₂)CO ₂ H) ₂	—	—	用于化妆品。	56-89-3
7	硫辛酸	C ₈ H ₁₄ O ₂ S ₂	46~48	—	常见于医药,但可能具有明显副作用。	1200-22-2(R) 1077-28-7 (外消旋)
8	二苯二硫,或 二硫化二苯	(C ₆ H ₅ S) ₂ 或 Ph ₂ S ₂	61~62	—	常见于有机合成工业。	882-33-7

连硫化物,则明显不同于二硫化物,其系统命名是硫烷化物(sulfanide),化学式 SH—或—S—H,或负一价氢(硫化物)(hydrogen(sulfide)(1—)),化学式 HS⁻。显然,所谓连硫是与氢相连。连硫化物也是强碱,其溶液具有腐蚀性,无色,有刺激性的臭味,在紫外光谱中的最大吸收在 230 nm^[5]。连硫化物本身是最简单的硫醇盐(thiolate),是重要的化学试剂和工业化学品,主要应用在纺织、合成香料、黄铜着色、铁控制等领域。连硫化物最近在生物化学研究中有新进展。硫化氢通常在生理性 pH 中^[6]完全离解成连硫化物或氢硫化物(HS⁻),是继一氧化氮(NO)和一氧化碳(CO)之后的第三种被鉴别的气体递质(gasotransmitter),它与信号分子之间的相互作用正在研究中^[7]。酸式亚硫酸盐(hydrogen sulfite)也有一个俗名是连亚硫酸离子(bisulfite ion),即 HSO₃⁻。亚硫酸离子(SO₃²⁻)是连亚硫酸离子的配位碱,而连亚硫酸离子则是亚硫酸(sulfurous acid, H₂SO₃)的配位碱。连亚硫酸离子(HSO₃⁻)只能以盐的形式存在,如亚硫酸氢钠(sodium bisulfite, NaHSO₃),而其酸亚硫酸(H₂SO₃)其实在水溶液中是不存在的,迄今未在溶液中检出。

3 结束语

综上所述,就概念的层次关系来说,含硫物质或含硫化化合物可以包含硫化物和硫化化合物,硫化化合物可以涵盖硫化物、二硫化物(联硫化物)和连硫化物等,但在研究和学习过程中,具体的对待某种或某类含硫

化合物应当明确指出,避免误解。本文试图厘清所有含硫物质或含硫化化合物,阐述其环境意义,指导其有关安全生产和环境保护,但由于认知局限,对其认识还需要不断的深入。

参考文献

[1] 万云洋,赵国屏.原核微生物的硫功能菌[J].微生物学通报,2017,44(6):1471-1480.

[2] 万云洋,杜卫东.土壤和沉积物石油类污染防治方法与技术[M].北京:石油工业出版社,2017:1-21.

[3] WHO. 19th WHO Model List of Essential Medicines(April 2015)[S].

[4] RAPAPORT M. A randomized, controlled clinical trial of four anti-dandruff shampoos[J]. Journal of international medical research, 1981, 9(2):152.

[5] GUENTHER E A, JOHNSON K S, COALE K H. Direct ultraviolet spectrophotometric determination of total sulfide and iodide in natural waters[J]. Analytical chemistry, 2001, 73(14):3481-3487.

[6] 万云洋,董海良.环境地质微生物学实验指导[M].北京:石油工业出版社,2014:58-190.

[7] PAVLIK J W, NOLL B C, OLIVER A G, et al. Hydro-sulfide(HS⁻) coordination in iron porphyrinates[J]. Inorganic chemistry, 2010, 49(3), 1017.

(收稿日期 2017-03-01)
(编辑 王蕊)