

## 1 硫及其化合物

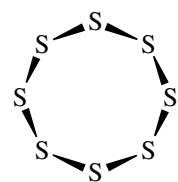
### 1.1 单质硫

#### 1.1.1 $S_8$ : $\alpha$ -正交硫, $\beta$ -单斜硫和 $\gamma$ -单斜硫

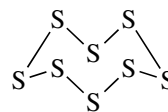
##### Substance 正交 $\alpha$ - $S_8$

硫最常见的,也是热力学上最稳定的单质为正交 $\alpha$ - $S_8$ (简称正交硫).这是一种黄色固体,具有优良的绝缘性和绝热性.

正交硫中含有 $D_{4d}$ 点群的 $S_8$ 分子,其结构颇像皇冠.



(a)  $S_8$ 分子的俯视图



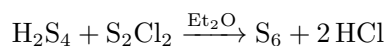
(b)  $S_8$ 分子的侧视图

图 1:  $S_8$ 分子的立体结构

加热 $\alpha$ - $S_8$ 至 $95.3^\circ\text{C}$ 可使其转变为 $\beta$ -单斜 $S_8$ .将硫熔融后缓慢冷却可以得到 $\gamma$ -单斜 $S_8$ .这两种晶型中都由 $S_8$ 分子组成,区别只在于排列方式不同.

#### 1.1.2 $S_6$ : $\epsilon$ -硫

$\epsilon$ -硫由 $S_6$ 分子构成,其颜色为橙红色,分子构象与环己烷的椅式六元环一致.这种同素异形体可以由下面的反应制得:



### 1.2 S的小分子: $S_2$ 与 $S_3$

低压高温的硫蒸汽中存在 $S_2$ 与 $S_3$ 分子. $S_3$ 分子呈现樱桃红色,结构与 $\text{O}_3$ 类似. $S_2$ 分子呈现紫色,结构与 $\text{O}_2$ 类似.

### 1.3 硫的化合物

#### 1.3.1 $-2$ 氧化态

$\text{H}_2\text{S}$  我们照例从氢化物开始.

##### Substance $\text{H}_2\text{S}$

硫化氢,化学式为 $\text{H}_2\text{S}$ ,是无色的具有恶臭的剧毒气体. $\text{H}_2\text{S}$ 在空气中燃烧时发出浅蓝色的火焰. $\text{H}_2\text{S}$ 易溶于水,室温下在纯水中的溶解度大约为 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

$\text{H}_2\text{S}$ 是较弱的酸,并且是一种中等强度的还原剂.将 $\text{H}_2\text{S}$ 溶液置于空气中,溶液将缓慢地变浑浊,其中生成了S单质沉淀.

## 1.3.2 +4氧化态

## 1.3.3 +6氧化态

## 1.3.4 多硫阴离子

## 1.3.5 硫代硫酸及其盐

## 1.3.6 连硫酸及其盐

## 1.3.7 连二亚硫酸及其盐

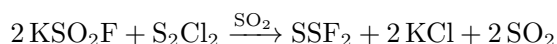
## 1.3.8 +1氧化态

## 1.3.9 硫的卤化物与卤氧化物

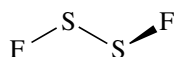
**硫的氟化物** 硫的氟化物的性质和其它卤素的卤化物有一定程度的区别,因此分开讨论.

1  $S_2F_2$ 

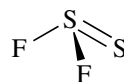
硫和AgF在干燥的容器中氟化可以得到FSSF.在有碱金属氟化物存在时,这种物质容易异构化形成SSF<sub>2</sub>.这是一个简单的键合异构的例子.当然,SSF<sub>2</sub>本身也可以由SO<sub>2</sub>溶剂中的KF与S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>反应得到:



两者的结构示意图如下.



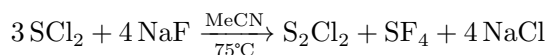
(a) FSSF的结构

(b) SSF<sub>2</sub>的结构图 2: 两种S<sub>2</sub>F<sub>2</sub>的结构2 SF<sub>2</sub>

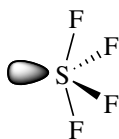
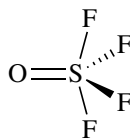
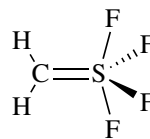
SF<sub>2</sub>的稳定性并不如与它相似的H<sub>2</sub>S或SCl<sub>2</sub>,因而难以得到.这种化合物需要KF对SCl<sub>2</sub>氟化后的一系列硫的氟化物中分离制得.

3 SF<sub>4</sub>

相比前面几种物质,SF<sub>4</sub>是一种稳定得多的氟化物.SF<sub>4</sub>最好由下面的方法制备:



它具有经典的跷跷板结构,其中的四个F是不断流变的.有关SF<sub>4</sub>的有趣的衍生结构是(H<sub>2</sub>C)SF<sub>4</sub>,它和SOF<sub>4</sub>一样具有三角双锥结构,轴向的F向远离端基O或CH<sub>2</sub>的方向偏移.值得注意的是,CH<sub>2</sub>中的两个H与轴向F共平面,这是由于π键对轨道方向的要求决定的,尽管此时看起来位阻更大.

(a) SF<sub>4</sub>的结构(b) SOF<sub>4</sub>的结构(c) (H<sub>2</sub>C)SF<sub>4</sub>的结构图 3: SF<sub>4</sub>及其衍生物的结构

$\text{SF}_4$ 遇潮气迅速分解,并立即水解生成 $\text{HF}$ 和 $\text{SO}_2$ 。尽管如此,在无机和有机合成中,它仍是具有高度选择性的强氟化剂,用途颇为广泛。

#### 4 $\text{SF}_6$

六氟化硫 $\text{SF}_6$ 可由硫在氟气氛中燃烧制得。它是无色,无臭,无味,无毒的气体<sup>1</sup>,无反应性和可燃性,也无溶解性。正由于它突出的稳定性和优良的绝缘性,广泛用作高压发电机和开关装置中的绝缘气体。

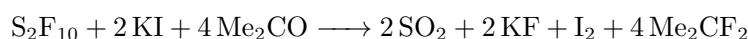
近年来的最新观点认为 $\text{SF}_6$ 中的S并非VSEPR理论所认为的 $d^2sp^3$ 杂化,而是采取 $sp$ 杂化与两个F成键,其余四个F则与S通过电性作用结合。经过平均化后,形成了正八面体的 $\text{SF}_6$ 分子。

#### 5 $\text{S}_2\text{F}_{10}$

对硫的不完全氟化可以得到 $\text{S}_2\text{F}_{10}$ 分子。它的结构可以看作是两个 $\text{SF}_6$ 各自去掉一个F后两个S相连的结果。由于没有特别的轨道作用,为了避免位阻, $\text{S}_2\text{F}_{10}$ 采取交错式结构,其中的S-S键也较长且弱。

$\text{S}_2\text{F}_{10}$ 的反应性介于 $\text{SF}_4$ 与 $\text{SF}_6$ 之间。它不为水所水解,甚至不为稀酸或稀碱所水解,这一点和 $\text{SF}_4$ 不同;它作为剧毒物质也不同于 $\text{SF}_6$ 。 $\text{S}_2\text{F}_{10}$ 在 $15^\circ\text{C}$ 时迅速发生歧化,分解生成 $\text{SF}_4$ 和 $\text{SF}_6$ 。

$\text{S}_2\text{F}_{10}$ 可以在丙酮溶液中氧化KI而析出 $\text{I}_2$ 。一个小把戏是还原产生的 $\text{SF}_4$ 可以对丙酮进行氟化,因此反应的方程式应当为:



下面是 $\text{SF}_6$ 和 $\text{S}_2\text{F}_{10}$ 的结构。



图 4:  $\text{SF}_6$ 和 $\text{S}_2\text{F}_{10}$ 的结构

**硫的氯化物** 在剩余的硫的卤化物中,我们主要讨论最常见的 $\text{SCl}_2$ 和 $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,它们都是重要的化工产品。

##### Substance $\text{SCl}_2$

二氯化硫,化学式为 $\text{SCl}_2$ ,是有毒且有恶臭味的樱桃红色液体,易挥发,熔点为 $-122^\circ\text{C}$ ,沸点为 $59^\circ\text{C}$ 。

##### Substance $\text{S}_2\text{Cl}_2$

二氯化二硫,化学式为 $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,是有毒且有恶臭味的金黄色液体,熔点为 $-76^\circ\text{C}$ ,沸点为 $138^\circ\text{C}$ 。

#### 1.3.10 硫的氮化物

#### 1.3.11 硫的多原子阳离子

为了保持连续性,这部分内容将和Se,Te的多原子阳离子一起介绍。

<sup>1</sup>少量吸入 $\text{SF}_6$ 可以让声音变得粗犷,这和吸入He使得声音变细正好相反。请勿自行尝试此实验,以避免窒息风险。