

1 硫及其化合物

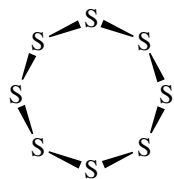
1.1 单质硫

1.1.1 S_8 : α -正交硫, β -单斜硫和 γ -单斜硫

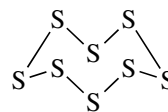
Substance 正交 α - S_8

硫最常见的,也是热力学上最稳定的单质为正交 α - 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



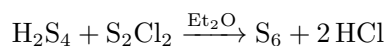
(b) S_8 分子的侧视图

图 1: S_8 分子的立体结构

加热 α - S_8 至 95.3°C 可使其转变为 β -单斜 S_8 .将硫熔融后缓慢冷却可以得到 γ -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 : ϵ -硫

ϵ -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:



1.1.3 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 O_3 类似. S_2 分子呈现紫色,结构与 O_2 类似.

1.2 -2 氧化态

1.2.1 H_2S

我们照例从氢化物开始.

Substance H_2S

硫化氢,化学式为 H_2S ,是无色的具有恶臭的剧毒气体. H_2S 在空气中燃烧时发出浅蓝色的火焰. H_2S 易溶于水,室温下在纯水中的溶解度大约为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

H_2S 是较弱的酸,并且是一种中等强度的还原剂.将 H_2S 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.

1.2.2 金属元素的硫化物

自然界有许多重要矿物以及金属元素的矿石是硫化物,这些矿石最重要的用途是自其中冶炼出金属.这些矿物中比较重要的列举如下:

名称	理想化学式	名称	理想化学式	名称	理想化学式
辉钼矿	MoS ₂	方铅矿	PbS	雄黄	As ₄ S ₄
雌黄	As ₂ S ₃	黄铁矿	FeS ₂	白铁矿	FeS ₂
辉锑矿	Sb ₂ S ₃	黄铜矿	CuFeS ₂	砷黄铁矿	FeAsS
辉铜矿	Cu ₂ S	闪锌矿	ZnS	朱砂	HgS

所有硫化物矿中以黄铁矿丰度最大,这也是硫单质的主要来源.这些硫化物的性质将在对应元素的章节提及.

1.3 多硫阴离子

多硫阴离子 S_n^{2-} ($n = 2, 3, 4, 5$)可以由 S^{2-} 与S单质反应得到.这些离子为黄色,并且颜色随着 n 的增加而加深.

有关多硫离子,值得提到的一点是石硫合剂.它是 $Ca(OH)_2$ 与S单质反应得到的,通常以红黄色水溶液的形式用作病虫害防治.

另一个有趣的配合物,也是无机化合物中鲜有的具有手性的例子,是 Pt^{IV} 与 S_5^{2-} 的配离子.它的结构如下所示.

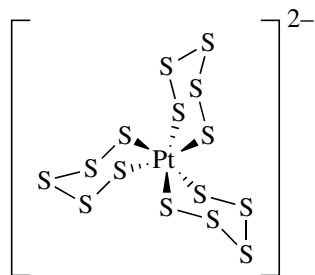


图 2: PtS_{15}^{2-} 的结构

1.4 +4氧化态

1.4.1 SO₂

SO₂是硫的常见氧化物.

Substance SO₂

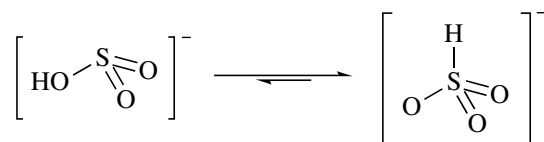
二氧化硫,化学式为SO₂,是无色,有窒息性臭味的有毒气体.SO₂的熔点为-75.5°C,沸点为-10.0°C.SO₂气体易溶于水.

工业上大规模制备SO₂是由硫或H₂S在空气中燃烧,或煅烧黄铁矿.SO₂也是一种常见的大气污染物.工业上生产的SO₂主要用来制备硫酸其他如漂白,杀菌,食物保存,冷冻或作为非水溶剂等.

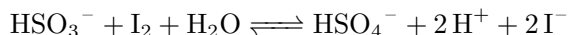
1.4.2 亚硫酸及其盐

亚硫酸仅存在于低浓度的SO₂水溶液中,难以作为纯物质被单独分离.亚硫酸盐则稳定得多,各种阳离子都能与它们形成稳定的盐.

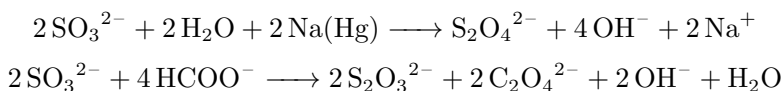
亚硫酸氢根 HSO_3^- 有两种互变异构体.占主要的那种是具有 C_{3v} 对称性的 HSO_3^- 而非 $HOSO_2^-$.

图 3: HSO_3^- 的两种互变异构体的结构

HSO_3^- 和 SO_3^{2-} 为中等强度的还原剂. 它们与 I_2 能发生定量的反应:

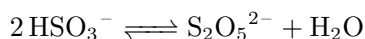


在强还原剂的存在下, 它也能被还原:

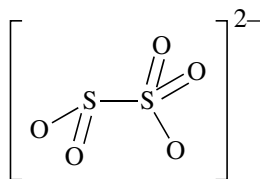


1.4.3 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$

与 H_2SO_3 一样, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 也没有得到纯的化合物. $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ 的盐可以容易地由亚硫酸氢盐浓缩制得:



与 HSO_3^- 一样, $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ 的结构也不同寻常, 其中的两个 S 并不等价, 而是由一根 S-S 键相连.

图 4: $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ 的结构

1.5 +6氧化态

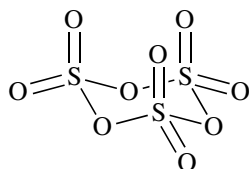
1.5.1 SO_3

SO_3 也是硫的常见氧化物.

Substance SO_3

三氧化硫, 化学式为 SO_3 , 是无色针状固体或液体, 有刺激性气味. SO_3 的熔点为 16.9°C , 沸点为 45°C , 极易溶于水.

气态的 SO_3 为平面型分子. 液态的 SO_3 主要为其三聚体 S_3O_9 , 其结构如下.

图 5: SO_3 的三聚体的结构

固态 SO_3 有两种晶型, 一种是由 S_3O_9 构成的 $\gamma\text{-SO}_3$; 当微量水存在时, 可以结晶为针状的 $\beta\text{-SO}_3$, 其中含有长链聚合物 $\text{HO}(\text{SO}_3)_n\text{H}$. 另一种更稳定的晶型 $\alpha\text{-SO}_3$ 中有复杂的交联结构¹.

¹ 同一温度下这三种晶型的蒸气压大小顺序为 $\alpha < \beta < \gamma$, 因此加热 $\alpha\text{-SO}_3$ 至熔化时会导致其蒸气压突然升高, 巨大的压力可以冲破加热它的玻璃管. 这一现象称为 α 爆炸.

工业上制备SO₃通常在催化剂(例如V₂O₅)的存在下氧化SO₂得到;随后一般被通入98.3%硫酸中吸收,这就是工业制硫酸的方法.

1.5.2 SO₄

这种化合物中含有过氧键,实际上可以写作SO₂(O₂).

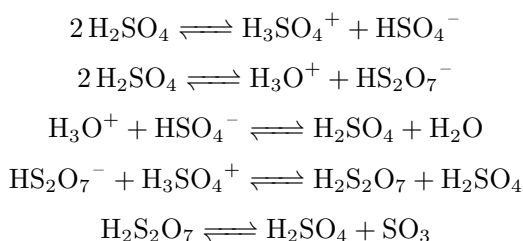
1.5.3 H₂SO₄

硫酸是一种重要的物质.

Substance H₂SO₄

硫酸,化学式为H₂SO₄.无水硫酸为无色粘稠的液体,与水以任意比例混溶,混合过程放出大量的热.

在无水硫酸中存在一系列平衡:



因此,无水硫酸中事实上至少含有七种组分.这也经常被用于考察平衡计算.无水硫酸的许多性质也是由这些物种造成的.

大多数物质在无水H₂SO₄中都作为碱存在.少数物质,例如H₂S₂O₇,HSO₃F等可以作为酸将H₂SO₄质子化.另一个特殊的例子是硼酸溶于无水硫酸形成的四硫酸氢硼酸:



需要说明的是,如果某一反应在浓硫酸体系生成H₂O,那么最好将其写作H₃OHSO₄或H₂O·nH₂SO₄的形式.

稀硫酸的性质,主要是SO₄²⁻和H⁺的性质.这部分内容已经在高中化学中学过,这里就不作介绍了.

1.5.4 H₂SO₅与H₂S₂O₈

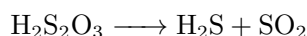
无水过一硫酸H₂SO₅(亦被称作Caro酸)可由无水过氧化氢和氯磺酸反应值得,然而此物质少有用处,主要作为电解法制备H₂S₂O₈及其盐的副产物而出现.

过二硫酸H₂S₂O₈为无色固体,可以以任意比例混溶于水中;熔点为65°C,熔化时分解.(NH₄)₂S₂O₈和K₂S₂O₈是过二硫酸的两种最重要的盐,它们都易溶于水(但K₂S₂O₈溶解得十分缓慢).这些盐比酸更容易制备,它们都已实现工业化生产,其法是由相应的硫酸盐进行阳极氧化.

过二硫酸及其盐常被用作强氧化剂.除去少数物质,例如F₂,H₂N₂O₂,O和OH等,电对S₂O₈²⁻/HSO₄⁻的电极电势比其它水溶液中的电对都要高.

1.6 硫代硫酸及其盐

游离的硫代硫酸遇水即发生迅速而复杂的分解².一种典型的分解方式为

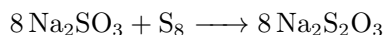


²这也是碘量法需要控制溶液pH在近中性的原因

硫代硫酸盐则相对稳定得多,可以由 HS^- 与 HSO_3^- 反应制得:



也可以由 SO_3^{2-} 与硫单质的反应制得:

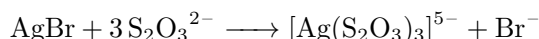


$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的结构与 SO_4^{2-} 极为相似,只是把其中一个端基O替换为S即可.

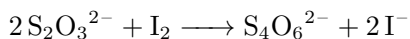
Substance $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

海波/大苏打,即五水合硫代硫酸钠,化学式为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,是一种无色晶体,熔点 48.5°C ,易溶于水.

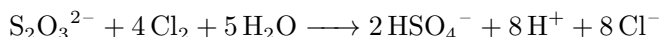
海波在照相业³中用作定影剂,用于溶解未反应的 AgBr ,反应的方程式为



此外,硫代硫酸钠是一种中等强度的还原剂. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 与 I_2 定量地发生反应,这是碘量法的理论基础:



更强的氧化剂可以将其直接氧化为 S^{VI} :

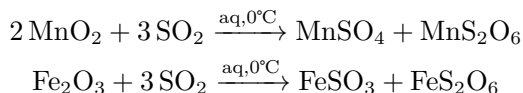


Br_2 的氧化性介于 I_2 和 Cl_2 之间,根据不同条件, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 可作为单电子或八电子还原剂.用也 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和 Br_2 的浓溶液进行滴定,然后将两种溶液各稀释100倍再进行滴定,将发现 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的滴定度正好增加为8倍.

1.7 连硫酸及其盐

1.7.1 连二硫酸及其盐

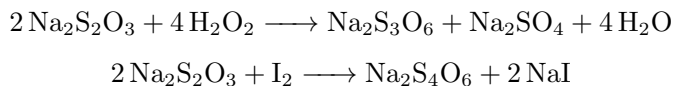
连二硫酸盐通常可由亚硫酸盐进行氧化制得.工业上由水合 MnO_2 或 Fe_2O_3 的悬浊液对 SO_2 的水溶液进行氧化即得相应的连二硫酸盐:



通过复分解反应即可制备其它连二硫酸盐.

1.7.2 连多硫酸 $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$

连多硫酸及其盐具有悠久历史和系统的化学研究工作.1808年John Dalton将 H_2S 与 SO_2 水溶液作用的研究,其中含有各种连硫酸.1846年,H.W.F.Wackenroder对这类溶液又进行了系统的研究,因此该体系以他的名字命名.除了这种方法之外,各种连多硫酸盐还可以通过以下方法制备:

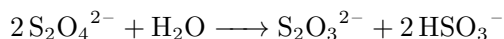


连五硫酸和连六硫酸盐的制备过程较复杂,这里就不再介绍了.

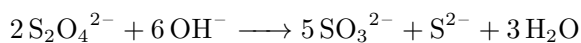
³ 尽管这一行业现在已经很少用这种古老的办法摄影了.

1.8 连二亚硫酸及其盐

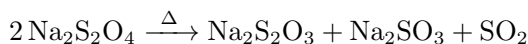
连二亚硫酸的无水盐是稳定的,但在酸性条件下将发生分解:



强碱性条件下亦将发生分解:



连二亚硫酸盐加热时也将发生分解,分解方式和酸性条件下的歧化类似:

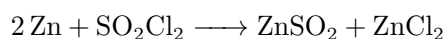


$\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 具有明显的重叠式结构,并且S-S键明显偏长.事实上, $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 的水溶液中也有少量 $\text{SO}_2^{\bullet-}$ 存在.

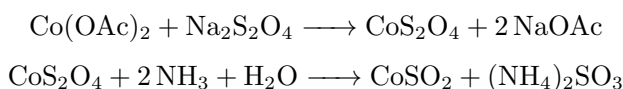
用Zn粉等还原剂或电解还原 SO_3^{2-} 即可制得 $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$.连二亚硫酸盐在工业上广泛用作还原剂;它还可以还原各种重金属离子.这类反应较多地被用于净化污水.

1.9 次硫酸及其盐

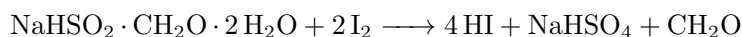
次硫酸盐 H_2SO_2 极不稳定,只能以盐的形式存在.用锌作用于 SO_2Cl_2 的乙醚溶液,可制得次硫酸锌:



将 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 溶液反应,然后加入过量的 NH_3 ,即可得到棕色的次硫酸钴晶体:



甲醛次硫酸氢钠 $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 就是俗称的雕白粉,具有很强的还原性,例如将 I_2 还原为 I^- :



甲醛次硫酸氢钠在印染工业中常用作拔染剂,在制糖工业中则常作为漂白剂.

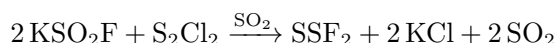
1.10 硫的卤化物与卤氧化物

1.10.1 硫的氟化物

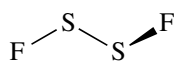
硫的氟化物的性质和其它卤素的卤化物有一定程度的区别,因此分开讨论.

1 S_2F_2

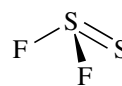
硫和 AgF 在干燥的容器中氟化可以得到 FSSF .在有碱金属氟化物存在时,这种物质容易异构化形成 SSF_2 .这是一个简单的键合异构的例子.当然, SSF_2 本身也可以由 SO_2 溶剂中的 KF 与 S_2Cl_2 反应得到:



两者的结构示意图如下.



(a) FSSF 的结构



(b) SSF_2 的结构

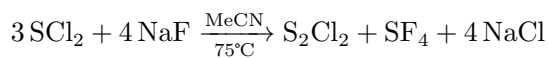
图 6: 两种 S_2F_2 的结构

2 SF₂

SF₂的稳定性并不如与它相似的H₂S或SCl₂,因而难以得到.这种化合物需要KF对SCl₂氟化后的一系列硫的氟化物中分离制得.

3 SF₄

相比前面几种物质,SF₄是一种稳定得多的氟化物.SF₄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SF₄的有趣的衍生结构是(H₂C)SF₄,它和SOF₄一样具有三角双锥结构,轴向的F向远离端基O或CH₂的方向偏移.值得注意的是,CH₂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.

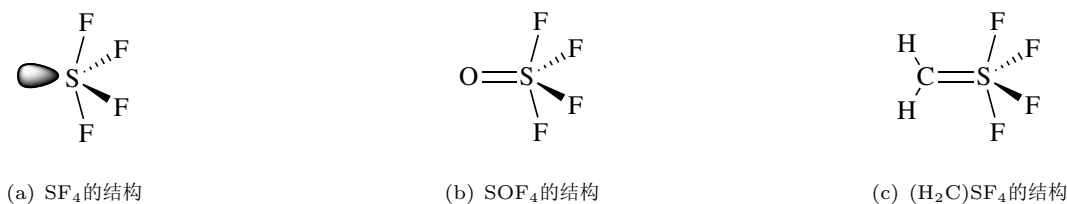


图 7: SF₄及其衍生物的结构

SF₄遇潮气迅速分解,并立即水解生成HF和SO₂.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 SF₆

六氟化硫SF₆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⁴,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.

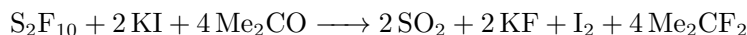
近年来的最新观点认为SF₆中的S并非VSEPR理论所认为的d²sp³杂化,而是采取sp杂化与两个F成键,其余四个F则与S通过电性作用结合.经过平均化后,形成了正八面体的SF₆分子.

5 S₂F₁₀

对硫的不完全氟化可以得到S₂F₁₀分子.它的结构可以看作是两个SF₆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,S₂F₁₀采取交错式结构,其中的S-S键也较长且弱.

S₂F₁₀的反应性介于SF₄与SF₆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SF₄不同;它作为剧毒物质也不同于SF₆.S₂F₁₀在15°C时迅速发生歧化,分解生成SF₄和SF₆.

S₂F₁₀可以在丙酮溶液中氧化KI而析出I₂.一个小把戏是还原产生的SF₄可以对丙酮进行氟化,因此反应的方程式应当为:



下面是SF₆和S₂F₁₀的结构.

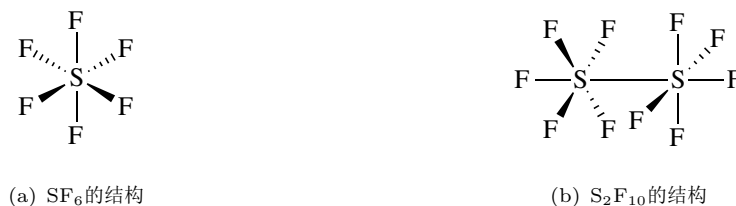


图 8: SF₆和S₂F₁₀的结构

⁴少量吸入SF₆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.

1.10.2 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 SCl_2 和 S_2Cl_2 ,它们都是重要的化工产品.

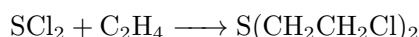
Substance SCl_2

二氯化硫,化学式为 SCl_2 ,是有毒且有恶臭味的樱桃红色液体,易挥发,熔点为 -122°C ,沸点为 59°C .

Substance S_2Cl_2

二氯化二硫,化学式为 S_2Cl_2 ,是有毒且有恶臭味的金黄色液体,熔点为 -76°C ,沸点为 138°C .

S_2Cl_2 在热力学上比 SCl_2 更稳定.因此,如果某一反应应当生成硫的氯化物,在没有其它提示的情况下你可以优先考虑 S_2Cl_2 的生成. SCl_2 最著名的反应是对乙烯的硫代氯化:



产物即臭名昭著的芥子气.

1.10.3 硫的氯氧化物

硫可以形成两个主要系列的卤氧化物,即 $\text{S}^{\text{IV}}\text{OX}_2$ 和 $\text{S}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{X}_2$.我们主要介绍亚硫酰氯 SOCl_2 和硫酰氯 SO_2Cl_2 .

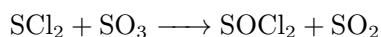
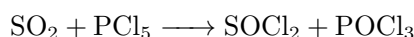
Substance SOCl_2

亚硫酰氯,化学式为 SOCl_2 ,是无色易挥发的液体,熔点为 -101°C ,沸点为 76°C .

Substance SO_2Cl_2

硫酰氯,化学式为 SO_2Cl_2 ,也是无色易挥发的液体,熔点为 -54°C ,沸点为 69°C .

SOCl_2 可以由 SO_2 氯化得到,亦可以由 SCl_2 被 SO_3 氧化得到:



SOCl_2 能与 H_2O 剧烈作用,,可以对容易水解的无机卤化物进行脱水.以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为例:



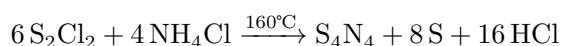
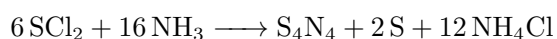
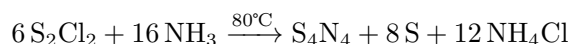
与DMSO一样, SOCl_2 也可以作为溶剂使用.

工业上用活性炭或 FeCl_3 为催化剂,将 SO_2 直接氯化就可以得到 SO_2Cl_2 .这也是一种有用的氯化试剂.

1.11 硫的氮化物

1.11.1 二元硫氮化合物

这类物质中最重要的是 S_4N_4 .这是一种橙黄色的晶体,在空气中稳定,但受到撞击或迅速加热时会发生爆炸.它可以通过下面几种方法制备:



S_4N_4 具有耐人寻味的结构.

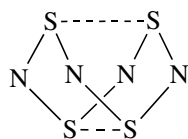
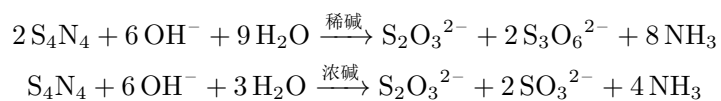


图 9: S_4N_4 的立体结构

S_4N_4 分子隶属 D_{2d} 点群, $S-N$ 键长小于单键键长,表明杂环中有一定的离域效应.跨环的 $S-S$ 有一定的成键作用.

S_4N_4 在碱中水解,水解产物与碱的浓度有关:



1.12 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.