

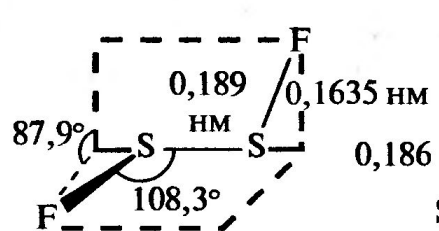
Неорганические соединения серы

ассистент кафедры химии ВятГГУ

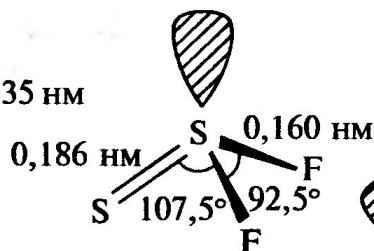
Селезнев Р. В.

Фториды серы

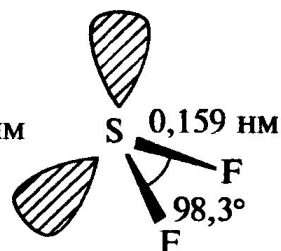
Известно 7 фторидов:



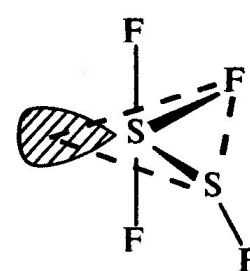
$S_2F_2(C_2)$



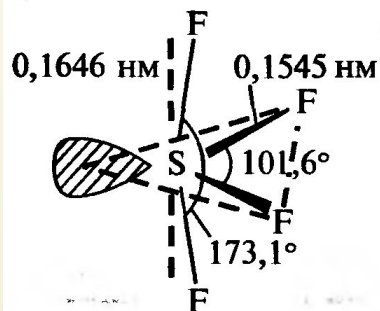
$SSF_2(C_s)$



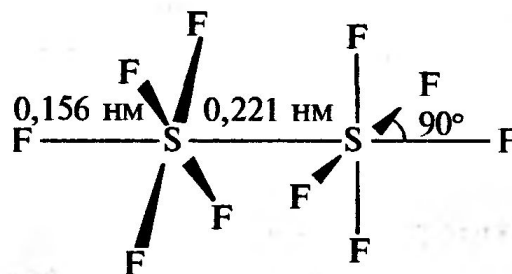
$SF_2(C_{2v})$



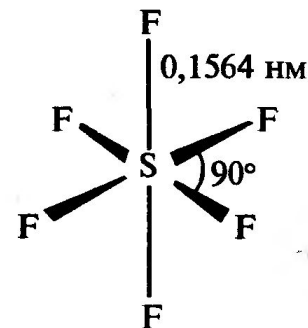
$F_3SSF(S_2F_4)$



$SF_4(C_{2v})$




$S_2F_{10}(D_{4d})$



$SF_6(O_h)$



Фториды серы. Получение

- Фторирование хлоридов
 - Из дигалогенидов
 - Фторирование серы
 - Из простых веществ
- 

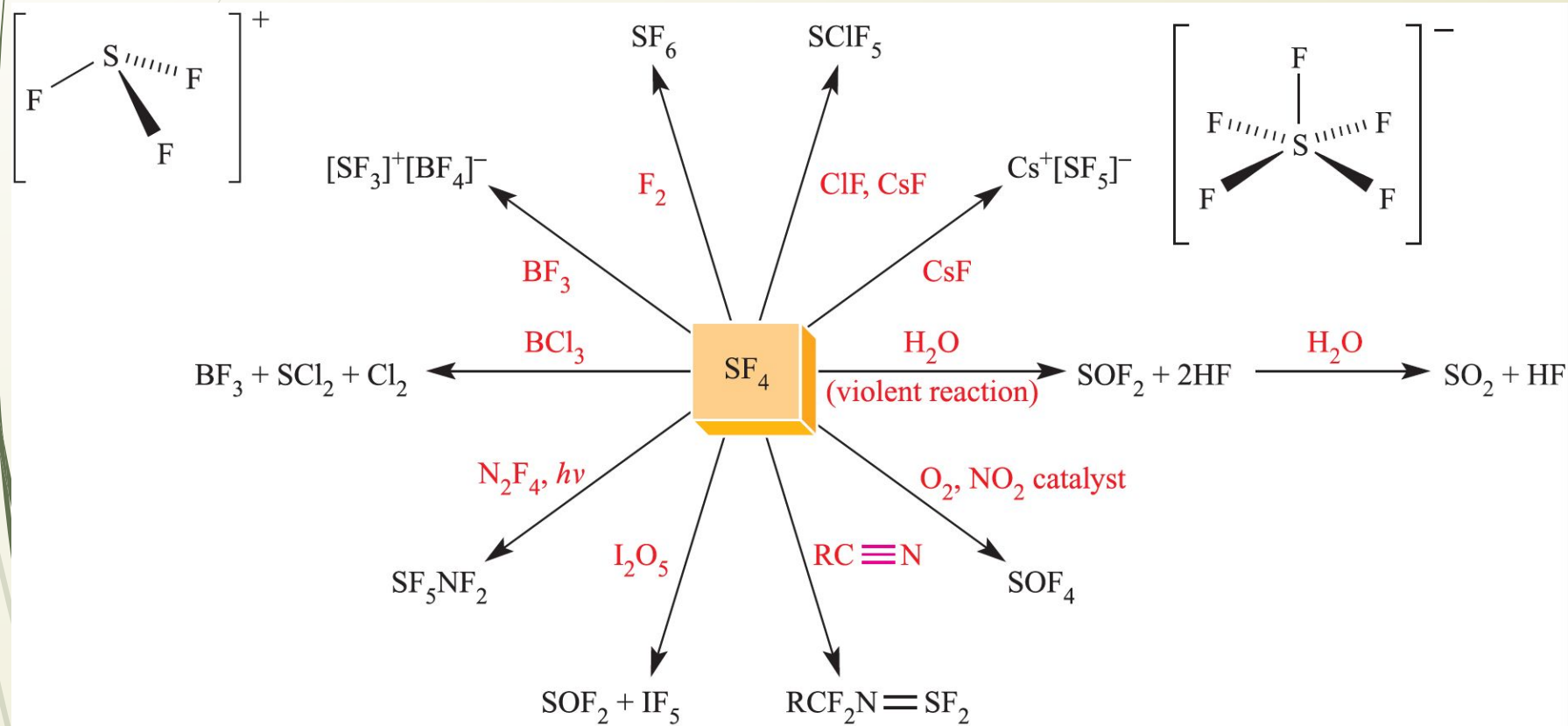
Фториды серы.


Физические свойства

Property	S ₂ F ₂	F ₂ S=S	SF ₄	SF ₆	S ₂ F ₁₀
Physical appearance and general characteristics	Colourless gas; extremely toxic	Colourless gas	Colourless gas; toxic; reacts violently with water	Colourless gas; highly stable	Colourless liquid; extremely toxic
Melting point / K	140	108	148	222 (under pressure)	220
Boiling point / K	288	262	233	subl. 209	303
$\Delta_f H^\circ(298 \text{ K}) / \text{kJ mol}^{-1}$			-763.2	-1220.5	
Dipole moment / D			0.64	0	0
E-F bond distance / pm [‡]	163.5	160	164.5 (ax) 154.5 (eq)	156	156

Фториды серы.

Химические свойства





Фториды серы. Химические свойства

- Гидролиз
- Горение в кислороде
- Диспропорционирование
- Взаимодействие с металлами
- Фторирующие агенты

Условия взаимодействия гексафторида серы с металлами и окислами

Металл или окисел	T, °C	ΔP , %	Металл или окисел	T, °C	ΔP , %	Металл или окисел	T, °C	ΔP , %
K	400	—	Sb	нет	—	Tb ₄ O ₇	637	—
Cu	нет	+30	W	648	-88	Dy ₂ O ₃	645	14,5
Mg	нет	↕9,5	Re	нет	—	Ho ₂ O ₃	642	14,6
Ca	470	—	MgO	795	+61	Er ₂ O ₃	597	+11,7
Zn	613	+33	CaO	727	+23,1	Tm ₂ O ₃	670	+12,5
Cd	530	—	SrO	628	+12,7	Yb ₂ O ₃	700	+14
B	680	—	BaO	480	+13,4	Lu ₂ O ₃	590	+12
Al	560	—	B ₂ O ₃	нет	—	TiO ₂	нет	+13,5
Ga	690	—	Al ₂ O ₃	530	+24,5	Cr ₂ O ₃	нет	+14,5
In	480	—	Ga ₂ O ₃	нет	+12,3	WO ₃	нет	—
La	450	—	In ₂ O ₃	нет	+20,6	MnO	нет	—
Pr	460	—	Sc ₂ O ₃	нет	+28,7	CuO+KF	526	+19
Tb	550	—	Y ₂ O ₃	657	+36,4	MgO+KF	474	+7,9
Tm	550	—	La ₂ O ₃	714	+5	CaO+CsF	563	+7,8
Yb	500	—	Ge ₂ O ₃	450	—	SrO+RbF	нет	+16
C	нет	-8,4	Pr ₆ O ₁₁	584	+13,2	ZnO+KF	нет	+6
Si	662	-5	Nd ₂ O ₃	647	+15,4	SnO+KF	332	+20
Sn	нет	—	Sm ₂ O ₃	670	+8	TiO ₂ +NaF	нет	-48
Ti	494	-84,6	Eu ₂ O ₃	560	+18,7	VO ₂ +KF	429	—
Zr	560	—	Gd ₂ O ₃	594	+12,6	Ni ₂ O ₃ +KF	нет	+23

Примечание: 1) «нет» — тепловой эффект не регистрировался на термограммах, 2) ΔP — относительное изменение веса, масс. %; 3) привес не определялся.



Хлориды серы. Физические свойства

- S_2Cl_2 – золотисто-желтая ядовитая легкокипящая дурно-пахнущая жидкость, т. пл. = $-76^{\circ}C$, т. кип. = $138^{\circ}C$
- SCl_2 – вишнево-красная ядовитая легкокипящая дурно-пахнущая жидкость, т. пл. = $-122^{\circ}C$, т. кип. = $59^{\circ}C$

Хлориды серы.

Химические свойства

- Гидролиз с образованием H_2S , SO_2 , H_2SO_3 , H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$
- Окисляется кислородом



SOCl_2

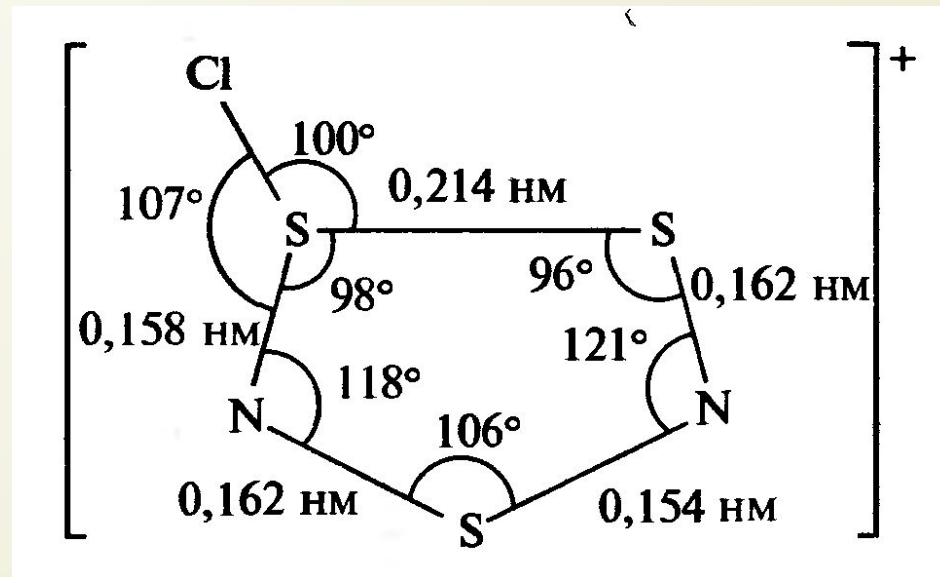


SO_2Cl_2

Хлориды серы.

Химические свойства

- Взаимодействуют с азотом



- ... с хлоридом аммония
- ... с тиоцианатом ртути
- ... с сульфанами

Бромиды серы. Получение

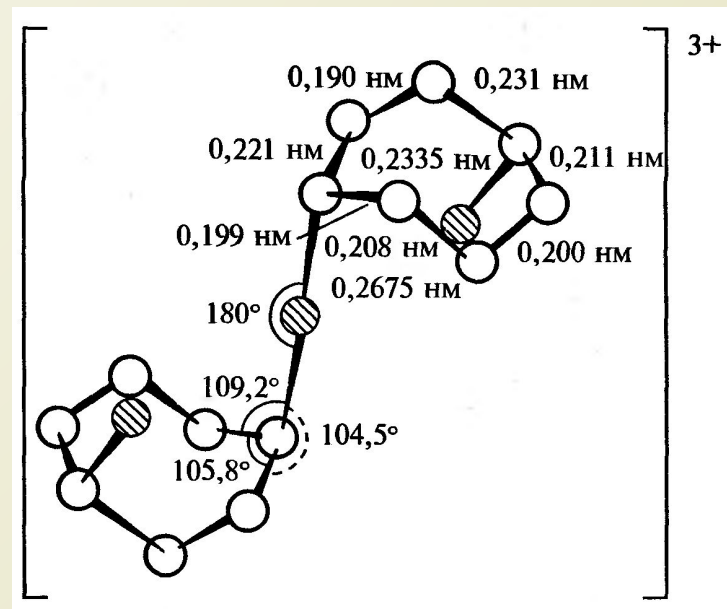
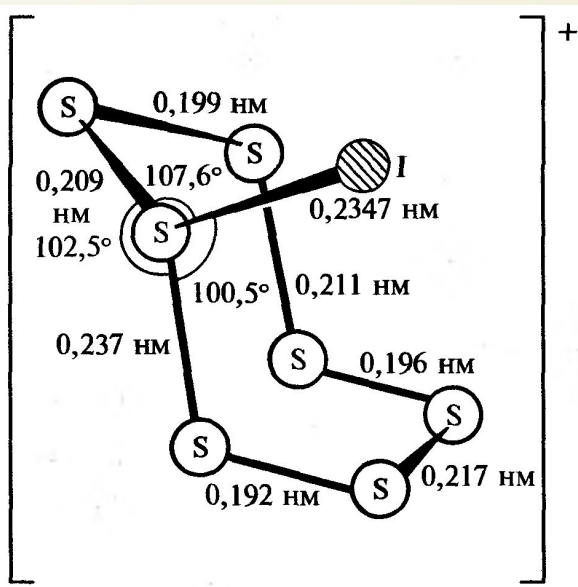
- Прямой синтез
- SBr_2 был обнаружен как продукт, изолированный в матрице, когда через смесь $S_2Cl_2/SCl_2:Br_2:Ag$ в соотношении 1:1: 150 пропускали микроволновой разряд мощностью 80 Вт, а продукт конденсировали на окне из CsI в гелиевом криостате при 9К
- Дибромсульфаны образуются при действии безводного бромоводорода на соответствующие хлориды

Бромиды серы. Свойства

- Очень нестабильны. Разлагаются при комнатной температуре
- S_2Br_2 – гранатово-красная жидкость с т. пл. = $-46^{\circ}C$, т. кип. = $54^{\circ}C$

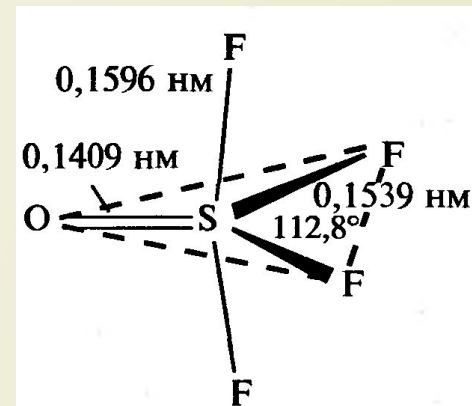
Иодиды серы. Получение

- Прямым синтезом не получают!
- S_2I_2 впервые выделен в ходе реакции S_2Cl_2 со смесью, HI и N_2 в фреоне при $-78^\circ C$ (катализатор – I_2)
- При взаимодействии простых веществ в среде SbF_5 получено темно-оранжевое соединение состава $[S_7I]^+[SbF_6]^-$, а в присутствии AsF_3 $[S_{14}I_3]_3^+[SbF_6]_3^- \cdot AsF_3$



Оксофториды серы. Получение

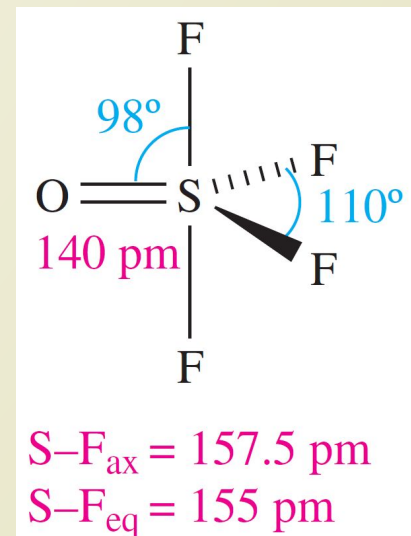
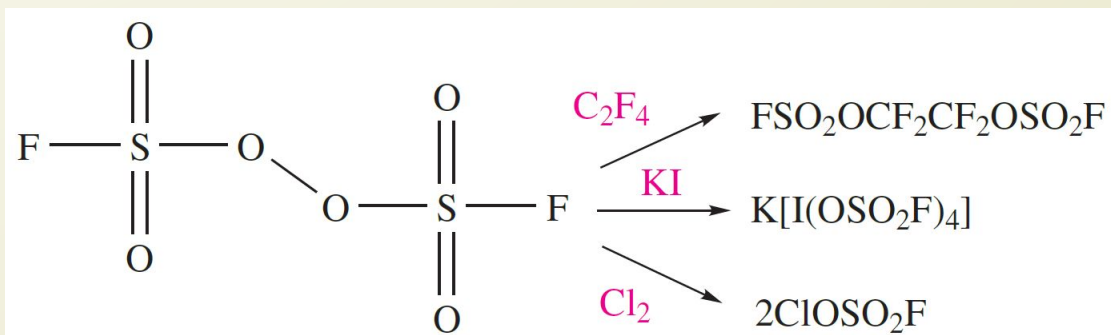
□ Окисление фторидов кислородом



□ Взаимодействие с оксидами галогенов

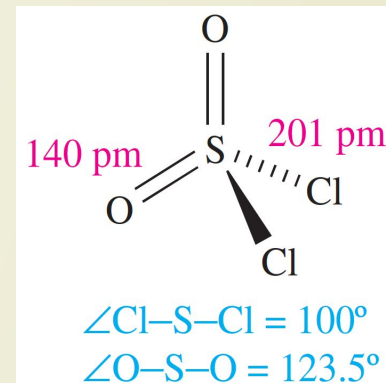
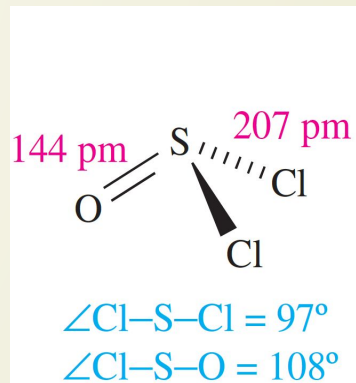
□ ... с оксидом серы(IV)

□ Окисление других оксофторидов



Оксохлориды серы. Получение

- Окисление хлоридов
- Хлорирование оксидов

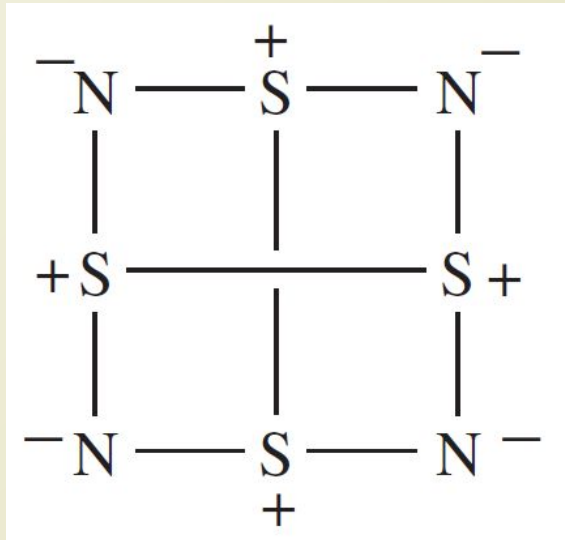
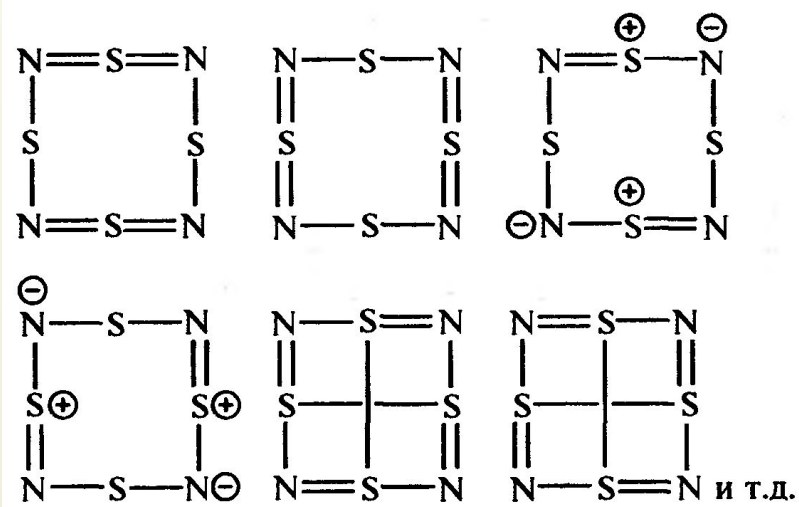
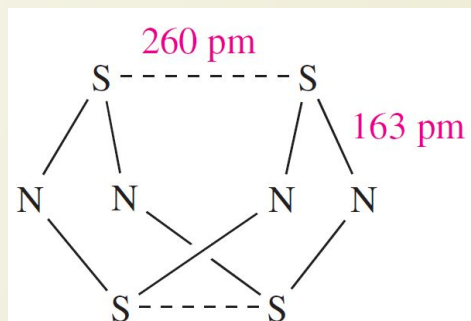
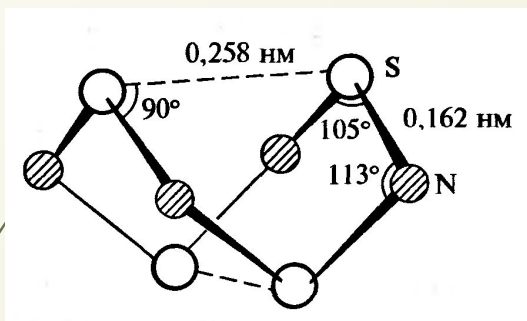


Свойство	OSF ₂	OSFCl	OSCl ₂	OSBr ₂
Т. пл., °С	-110	-120	-101	-50
Т. кип., °С	-44	12	76	140
$d(\text{O-S})$, нм	0,1412	—	0,145	0,145 (принятое значение)
$d(\text{S-X})$, нм	0,1585	—	0,207	0,227
Угол O-S-X	106,8°	—	106°	108°
Угол X-S-X	92,8°	—	114°(?)	96°

Свойство	O ₂ SF ₂	O ₂ SFCl	O ₂ SCl ₂	O ₂ SBr ₂
Т. пл., °С	-120	-125	-54	-86
Т. кип., °С	-55	7	69	41
$d(\text{O-S})$, нм	0,1405	—	0,143	—
$d(\text{S-X})$, нм	0,1530	—	0,199	—
Угол O-S-O	124°	—	120°	—
Угол X-S-X	96°	—	111°	—

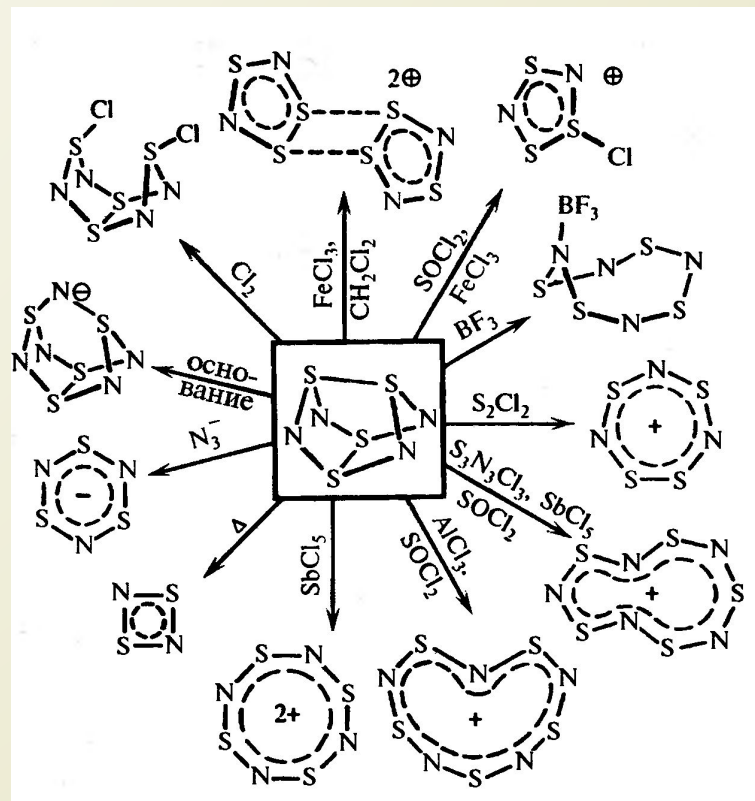
Нитрид серы. Получение

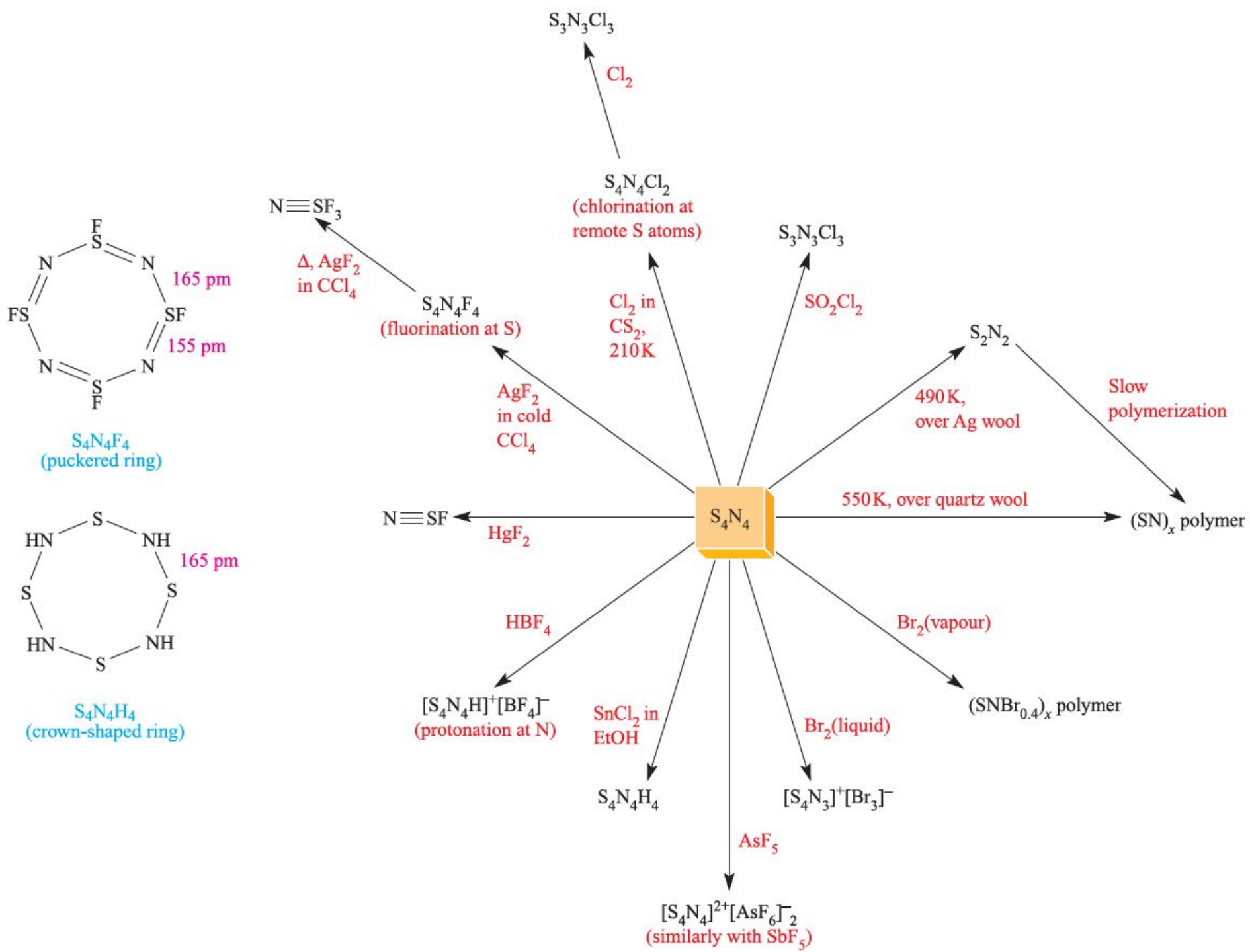
- Взаимодействие хлоридов с аммиаком и хлоридом аммония
- Растворение серы в жидком аммиаке

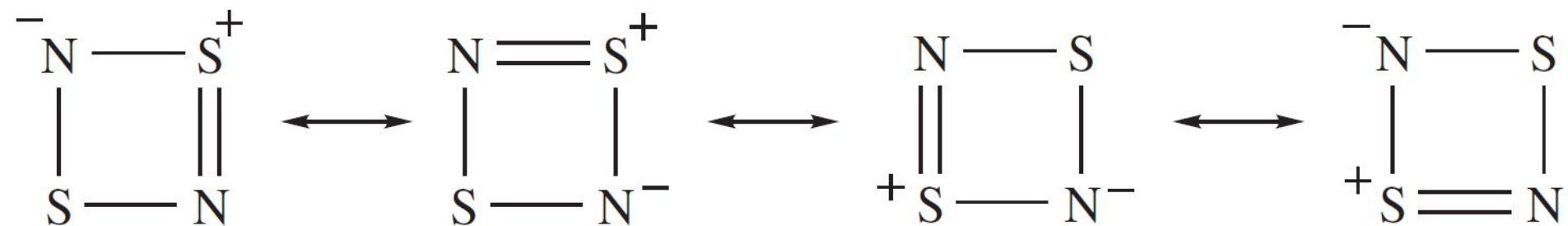


Нитрид серы. Свойства

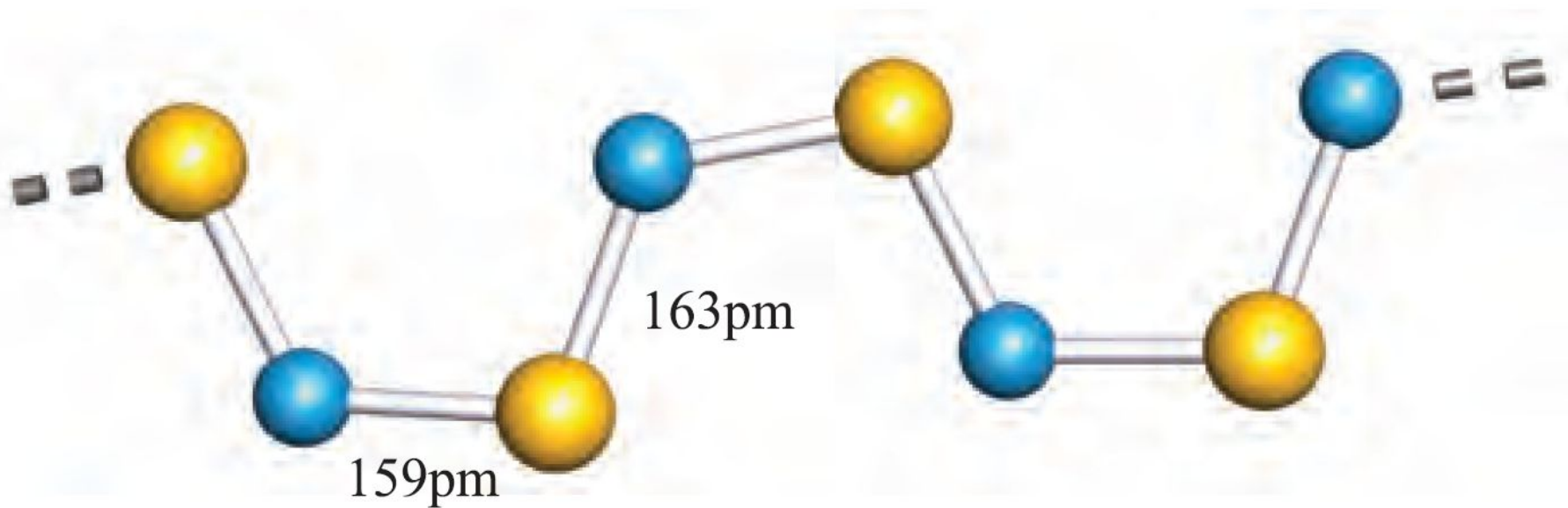
- Устойчив на воздухе, но может взрываться при ударе или быстром нагревании ($\Delta_f H^\circ = 460 \text{ кДж/моль}$)
- Плавится при $178,2^\circ\text{C}$
- Нерастворим в воде, подвергается гидролизу только в щелочной среде







(15.66)



$\angle \text{S-N-S} = 119^\circ$

$\angle \text{N-S-N} = 106^\circ$

Катионы серы

M_4^{2+}	S_4^{2+}	Se_4^{2+}	Te_4^{2+}	$Te_2Se_2^{2+}$	
				S_3Se^{2+}	
M_6^{2+}	—	—	—	$Te_2Se_4^{2+}$	$Se_6Ph_2^{2+}$
				$Te_3S_3^{2+}$	Se_6I^+
M_6^{4+}	—	—	Te_6^{4+}	—	$Se_6I_2^{2+}$
					S_7I^+
					$(S_7I)_2I^{3+}$
M_8^{2+}	S_8^{2+}	Se_8^{2+}	—	$Se_6Te_2^{2+}$	—
					Se_9Cl^+
M_{10}^{2+}	—	Se_{10}^{2+}	—	—	—
M_{19}^{2+}	S_{19}^{2+}	—	—	—	—

Пероксосерные кислоты

- Получаются при взаимодействии хлорсульфоновой кислоты с пероксидом водорода
- ... при электролизе раствора серной кислоты (Г. Каро, 1898)
- Представляют собой кристаллические легкоплавкие вещества с т. пл. $(\text{H}_2\text{SO}_5) = 45^\circ\text{C}$, т. пл. $(\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8) = 65^\circ\text{C}$
- Проявляют сильные окислительные свойства

Тиосерная кислота

- В водной среде быстро разлагается до серы, SO_2 , H_2S , H_2S_n , H_2SO_4 и т. д.
- Безводная кислота нестабильна и разлагается ниже $0^\circ C$
- Получается только в апротонных растворителях
- Хороший восстановитель

Ди- и политионовые кислоты

- Получают из дитионата бария
- Окисляются галогенами, перманганатом калия и др. до сульфатов
- Восстанавливаются (напр., Na/Hg) до сульфитов и дитионитов
- В растворах разлагаются до тиосульфатов, сульфитов, сульфидов и т. д.
- Политионовые получают в растворе Вакенродера (р-р H_2S и SO_2)
- ... при взаимодействии хлорсульфатов с гидросульфитами и гидротиосульфатами
- ... при окислении тиосульфатов