

# 硫的同素異形體

魏蘊聰

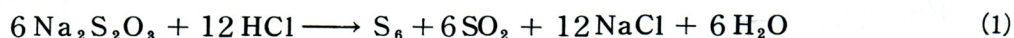
國立臺灣師範大學化學系

硫與氧雖為同族元素，但  $S_2$  分子只有在高溫氣態中存在。在室溫之下，硫的安定態是由較多的硫原子形成的環狀或鏈狀分子。在  $25^\circ\text{C}$ ，1 大氣壓之下，最安定的固體是斜方硫 (rhombic sulfur)，為  $S_8$  環狀結構。將斜方硫加熱至  $120^\circ\text{C}$ ，慢慢冷卻形成單斜硫 (monoclinic sulfur)，單斜硫也是  $S_8$  環狀分子，只是生成晶體時環狀分子堆積的情形與斜方硫不同。因此，將斜方硫與單斜硫稱為同質異晶 (Polymorphous)，比稱同素異形體 (allotropes) 更為恰當。

固態硫的同素異形體究竟有多少呢？現僅就已確知的幾種介紹於下：

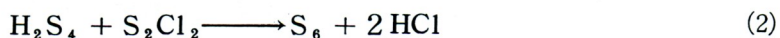
## 環己硫 (cyclohexasulfur, $S_6$ )

西元 1891 年，M. R. Engel 以濃鹽酸與飽和的硫代硫酸鹽溶液，在  $0^\circ\text{C}$  之下反應而製得  $S_6$ ，其反應式簡示如下：



不過產物  $S_6$  中尚雜有  $S_7$  及  $S_8$ 。

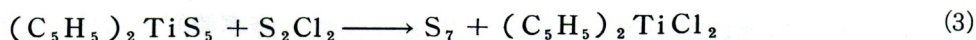
其後 M. Schmidt 發現一種更好的方法，由二氯化二硫 (dichlorodisulfane,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ) 與四硫化二氫 ( $\text{H}_2\text{S}_4$ ) 在乙醚的稀薄溶液中反應，形成六環硫，產率可達 87%。



以甲苯或二硫化碳再結晶，得到橙紅色 (orange red) 的  $S_6$ ，為菱面晶體 (rhombohedral)，密度  $2.209\text{ g/cm}^3$ ，為已知硫的同素異形體中密度最大者。 $50^\circ\text{C}$  分解。

## 環庚硫 (cycloheptasulfur, $S_7$ )

環庚硫不及環己硫安定，其製備方法為：



$S_7$  為淡黃色針狀晶體，密度  $2.090 \text{ g/cm}^3$ ， $37^\circ\text{C}$  熔解。對光和熱敏感，在  $45^\circ\text{C}$  以上分解，由 16 個分子，也即 112 個原子構成一個單位晶格 (unit cell)。

## 環辛硫 (cyclooctasulfur, $S_8$ )

在標準狀況下， $S_8$  為硫的同素異形體中最安定者。 $S_8$  可以形成數種不同的晶格，其中三種為大家所熟知。

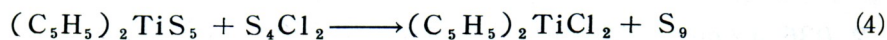
1. 斜方硫， $\alpha$ -硫：在標準狀況之下，環辛硫的安定型即為  $\alpha$ -硫。其晶格常數分別為  $a = 1.04646 \text{ nm}$ ， $b = 1.28660 \text{ nm}$ ，及  $c = 2.44860 \text{ nm}$ 。每一單位晶格含有 16 個  $S_8$  分子，即 128 個原子，密度為  $2.069 \text{ g/cm}^3$ ，熔點  $112.8^\circ\text{C}$ 。 $\alpha$ -硫之單晶不容易轉變成單斜硫。

2. 單斜硫， $\beta$ -硫： $\alpha$ -硫加熱至  $94.4^\circ\text{C}$  時生成  $\beta$ -硫，晶格常數為  $a = 1.0778 \text{ nm}$ ， $b = 1.0844 \text{ nm}$ ， $c = 1.0924 \text{ nm}$ ， $\beta = 95.8^\circ$ 。每一單位晶格有 6 個  $S_8$  分子，48 個原子。熔點  $119.6^\circ\text{C}$ ，密度  $1.94 \text{ g/cm}^3$ ，在  $119.6^\circ\text{C}$  熔解。

3.  $\gamma$ -單斜硫：將 O-乙二硫碳酸亞銅 ( $C_2H_5OCSSCu$ ) 以吡啶處理，可得淡黃色針狀  $\gamma$ -硫結晶，室溫之下，會慢慢分解。晶格常數  $a = 0.8442 \text{ nm}$ ， $b = 1.3025 \text{ nm}$ ， $c = 0.9356 \text{ nm}$ ， $\beta = 124^\circ 98'$ 。每一單位晶格有 4 個  $S_8$  分子。密度為  $2.19 \text{ g/cm}^3$ ，比  $\alpha$ -硫及  $\beta$ -硫均高。

## 環壬硫 (cycloenneasulfur, $S_9$ )

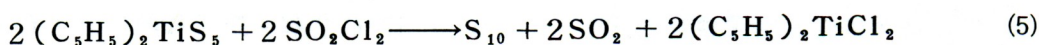
於 1970 年首度製得，最佳製備方法是採用鈦試劑，如



環壬硫  $S_9$ ，為深黃色針狀晶體，產率 30%，在  $50^\circ\text{C}$  以上分解。

### 環癸硫 (cyclodecasulfur, $S_{10}$ )

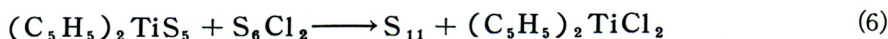
環癸硫可以經由硫氢化物 (sulfane) 來製備，再將其中雜有的  $S_8$  以溶解度的差異加以分離。不過以鈦試劑法，在  $-78^{\circ}\text{C}$  之下反應，產率較好，可達 35%，其反應為：



環癸硫對熱安定度較差，必須在  $-40^{\circ}\text{C}$  之下保存。

### 環十一硫 (cycloundecasulfur, $S_{11}$ )

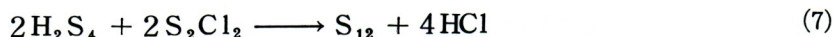
環十一硫與環壬硫的製法類似，以  $\text{S}_6\text{Cl}_2$  代替  $\text{S}_4\text{Cl}_2$  即可。



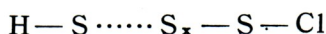
環十一硫為棒狀 (rod-shaped) 結晶，成束生長， $74^{\circ}\text{C}$  熔融並分解。

### 環十二硫 (cyclododecasulfur, $S_{12}$ )

環十二硫的製備方法有二種：



(7)式產率僅 3%，(8)式可達 18%。反應在稀的醚溶液中進行，將二種試劑同時慢慢加入，使二者有足夠的時間反應生成如下的中間結構。

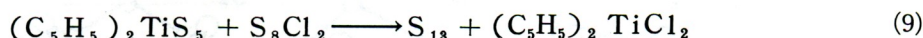


並且在遇到其他分子之前能以閉環。

$\text{S}_{12}$  為淡黃色針狀晶體，熔點  $148^{\circ}\text{C}$ ，為已知同素異形體中熔點最高者。密度  $2.036 \text{ g/cm}^3$ 。每一單位晶格包含二個分子，24 個原子。

### 環十三硫 (cyclotridecasulfur, $S_{13}$ )

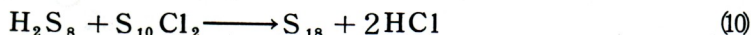
環十三硫的製法與其他奇數環硫的製法類似，如



$\text{S}_{18}$  為黃色六角板狀 (hexagonal platelets) 晶體,  $114^\circ\text{C}$  熔解並分解。

### 環十八硫 (cyclooctadecasulfur, $\text{S}_{18}$ )

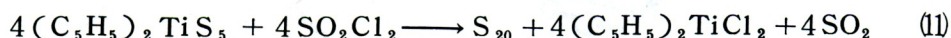
環十八硫的製備方法為：



$\text{S}_{18}$  為檸檬黃色晶體, 密度  $2.090 \text{ g/cm}^3$ , 熔點  $128^\circ\text{C}$ 。必須儲存於黑暗處, 以防生成環辛硫 -  $\text{S}_8$ 。環十八硫有二種同質異晶。

### 環二十硫 (cycloicicosasulfur, $\text{S}_{20}$ )

大於十八個硫原子的環, 趨於不安定。環二十硫的製法與環癸硫相似, 反應如下式：



此反應可生成 30% 的  $\text{S}_{10}$ , 10% 的  $\text{S}_{20}$ 。因  $\text{S}_{20}$  幾乎不溶於二硫化碳, 故可將其他產物洗去。 $\text{S}_{20}$  為暗黃色晶體, 熔點  $124^\circ\text{C}$ , 密度  $2.016 \text{ g/cm}^3$ 。每一單位晶格包含 4 個分子, 80 個原子。

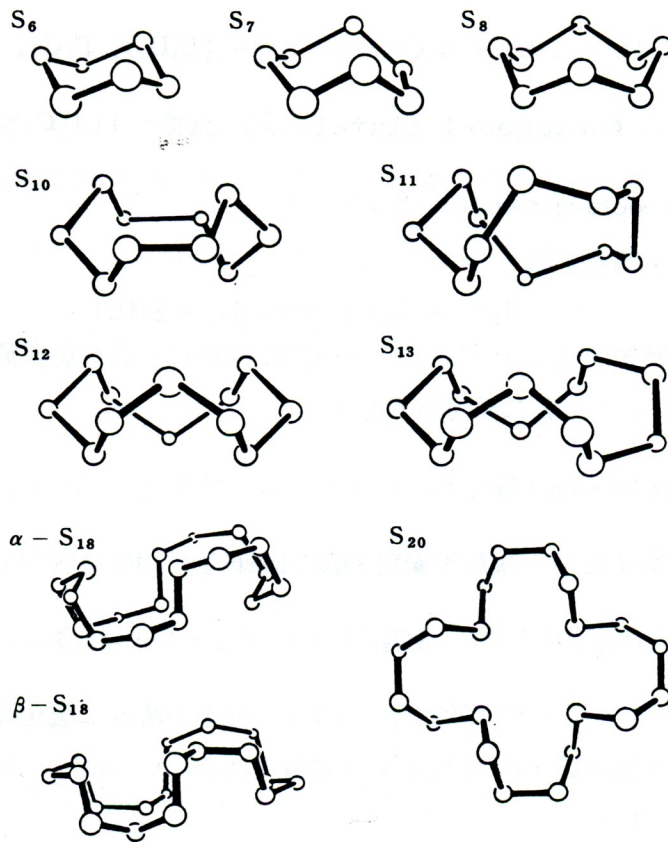
### 纖維狀硫 (Fibrous sulfur, $\text{S}_x$ )

將熔融的硫抽成細絲, 數小時之後, 變成的硬而脆的物質, 原以為它是環辛硫, 由 x - 射線繞射數據顯示其為典型的纖維狀。現在已知其為硫原子的平行鏈, 每一鏈成為一個螺旋 (helix), 在螺旋中每十個硫原子形成一圈。

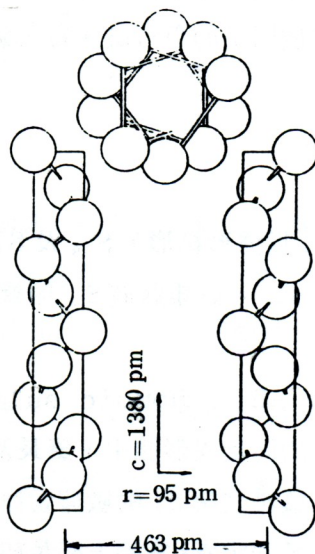
### 硫的同素異形體之結構

硫的各種環狀同素異形體之結構如圖一, 其中  $\text{S}_6$  為椅形構形,  $\text{S}_{18}$  及  $\text{S}_{20}$  均為單環, 而  $\text{S}_{18}$  有兩種不同的構形, 分稱  $\alpha - \text{S}_{18}$  及  $\beta - \text{S}_{18}$ 。纖維狀硫  $\text{S}_x$  的螺旋形結構見圖二。

各異形體的鍵長、鍵角見表一。其中只有  $\text{S}_6$ ,  $\alpha - \text{S}_8$  (rhombic sulfur), 及  $\text{S}_{12}$  分子中各原子間的鍵長及鍵角近於定值, 其他的同素異形體中, 鍵長及鍵角有相當程度的差異。奇數環的鍵長及鍵角差異較大。若以纖維狀硫  $\text{S}_x$  的數據當作無張力 (unstrained) 鍵的性質, 可以預期  $\text{S}_6$ ,  $\text{S}_8$  及  $\text{S}_{12}$  環是最安定者, 實際上確是如此。



圖一 由 x - 射線得到的  $S_n$  ( $n=6\sim 20$ )  
環狀硫分子構形圖，其中  $S_{18}$  有兩種  
不同的構形，分別稱  $\alpha-S_{18}$  及  $\beta-S_{18}$ 。



圖二 纖維狀硫的螺旋結構。螺旋半徑為  
95 pm，每十個原子完成一個螺旋，  
軸長 1380 pm。在固體中，左、右  
螺旋以不同方式形成不同結構的巨  
分子硫。上方的圖形為由 c 軸觀視  
情形，10 個硫原子形成一個環。

表一 硫的同素異形體的鍵長及鍵角

| 分 子             | 原子間距離 (pm) | 鍵角 (度)    |
|-----------------|------------|-----------|
| $S_6$           | 207        | 103       |
| $S_7$           | 199 ~ 218  | 102 ~ 107 |
| $\alpha-S_8$    | 205        | 107 ~ 109 |
| $\beta-S_8$     | 205 ~ 206  | 106 ~ 108 |
| $S_{10}$        | 203 ~ 208  | 103 ~ 110 |
| $S_{11}$        | 203 ~ 211  | 104 ~ 108 |
| $S_{12}$        | 205 ~ 206  | 105 ~ 107 |
| $\alpha-S_{18}$ | 204 ~ 207  | 104 ~ 108 |
| $\beta-S_{18}$  | 205 ~ 210  | 104 ~ 109 |
| $S_{20}$        | 202 ~ 210  | 105 ~ 108 |
| $S_x$           | 207        | 106       |

### 自然界發現的硫同素異形體

直到最近，總以為自然界存在的硫均為環辛硫 -  $S_8$ ，可是 Steudel 指出並非如此，在他研究的硫樣品中，幾乎都含有環庚硫  $S_7$ ，一般多在 0.1 ~ 0.6 % 之間。某些天然沉積的硫中，也曾證明含有  $S_6$ ， $S_9$ ， $S_{12}$ 。

在極性溶劑中，達到平衡時，硫的混合物中約含  $S_8$  98.9 %， $S_7$  0.8 % 及  $S_6$  0.3 %。由細菌產生的硫膠 (sulfur sol)，或由硫代硫酸根離子與酸作用生成的硫膠，其中也含有  $S_6$ ， $S_7$ ， $S_9$  及  $S_{12}$ 。如此看來，環辛硫之外的其他同素異形體，並不似一般想像中那麼罕見。

### 參考資料

1. B. Meyer; Chem. Rev. 76 367(1976).
2. C. B. Faust, Educ. Chem. 23 70(1986).
3. F. N. Tebbe, J. Am. Chem. Soc. 104 4971(1982).
4. Geoff Rayner-Canham, Educ. Chem. 28 49(1991).
5. N. N. Greenwood and A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, Ch. 15; Pergaman Press. (1984).