

З-соединения с 7

S₂T.

1881

M. F. Ogier

ΔHf; Cp;

Compt. Rend.

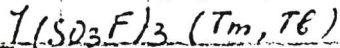
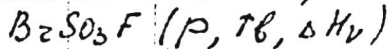
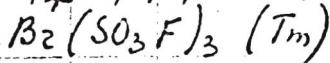
Bop-6044-11

1881,

922-4

II-877-BP; BP-5277-I

1960



Roberts J. E., Cody G. H.

J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, No. 352-353 (ann.)

Halogen fluorosulfonates $\text{B}_2\text{SO}_3\text{F}$, $\text{B}_2(\text{SO}_3\text{F})_3$
and $\text{I}(\text{SO}_3\text{F})_3$.

PLI Yum. 1960,
95910

(K) (5)

Σ 476 ©

1960

JF₃(803#)2 Roberts J.E., Cady G.H.
Jes, 1960, 82, 354-5

$T_g = 150^{\circ}\text{C}$

II-516

[B99-516-II]

196I

J₂ • H₂S (Kp)

Jander J., Turk G.

Angew. Chem., 196I, 73, H 2, 63 (nem.)

1-Dijod - I - Schwefelwasserstoff.

PX, 196I
I9BIO

M

g. d. 1966
to 23.

(P-1)

1962

SY₂H₂S · J₂

2B12. Исследования соединений серы с йодом. Получение H₂S · J₂ в растворе. J a n d e r J o c h e n, T ü r k G ü n t e r. Untersuchungen an Schwefel-Jod-Verbindungen. Darstellung von 1-Dijod-1-Schwefelwasserstoff in Lösung. «Chem. Ber.», 1962, 95, № 4, 881—888 (нем.)

Попытки синтеза SJ₂ тиогидролизом соединений одновалентного йода в жидком H₂S при —80° не привели к успеху: JCl, JCN и NJ₃ образуют в этих условиях S и J₂ (или NH₄J), а CHJ₃ не реагирует. Не удалось и получение HSJ и ее NH₄⁺- или C₅H₅NH⁺-солей р-цией между J₂, H₂S и NH₃ в CH₂Cl₂ (I) при —100°; образуются смеси NH₄J и S (или полисульфида NH₄⁺). Из гомог. р-ров H₂S и J₂ в абс. I при т-рах от —90 до —100° вы-

наушение

2.1963.2

падают устойчивые до -60° зеленовато-коричневые
иглы, хим. анализ которых не дает воспроизводимых
результатов. Характер влияния конц-ии H_2S на раство-
римость J_2 в I при 25° соответствует образованию р-ра
 $\text{H}_2\text{S} \cdot \text{J}_2$ (II); константа равновесия р-ции образования
II из H_2S и J_2 равна $7,81 \cdot 10^{-2}$ ($\pm 5\%$) (конц-ии выра-
жены в мольных долях). Различие в устойчивости II
и йодидов тиоэфиров качественно соответствует ожи-
даемому из теории переноса зарядов Малликена (Mul-
liken R. S. «J. Chem. Phys.», 1951, 19, 514; «J. Amer.
Chem. Soc.», 1952, 741, 811). Электропроводность р-роз
 J_2 в H_2S объяснена диссоциацией II на $[\text{H}_2\text{SJ}]^+$ и J^- .

И. Рысс

1962

 $H_2S \cdot I_2$
=Pass
DNF

Investigations of sulfur-iodine compounds. II. Preparation of solid 1-diiodo-1-hydrogen sulfide. Jochen Jander and Guenter Tuerk (Univ. Freiburg, Ger.). *Chem. Ber.* 95, 2314-20(1962); cf. *ibid.* 881. The prepn. and analysis of solid H_2SI_2 was achieved by means of a tensimetric degradation at -84.5° . The vapor pressure curve of H_2SI_2 was detd. from -105 to -52.9° . The energy of formation of H_2SI_2 from -100 to -85° and from -65 to -52.5° was detd. graphically as -7.59 and -6.31 kcal./mole, resp. The H_2S vapor pressure at -52.5° reaches 760 mm. The low energy of formation proves the existence of a loose mol. complex, a charge transfer complex. The degradation isotherm of the system I-liquid H_2S at -84.5° is represented graphically and the vapor pressure data of H_2SI_2 between -105 and -52.9° are tabulated. The tensimeter used for the prepn. of the solid H_2SI_2 is described in detail.

F. W. Hoffmann

C.A. 1963.58.7
6437e

$S_m I_n$

3 B54. К химии серы. 63. Сульфиды йода. Fehér Franz, Münzner Heinrich. Beiträge zur Chemie des Schwefels. 63. Zur Kenntnis der Jodsulfane. «Chem. Ber.», 1963, 96, № 4, 1150—1155 (нем.)

Описан метод получения S_2J_2 , S_3J_2 , S_4J_2 , S_5J_2 и S_6J_2 в разб. р-ре циклогексана. Получение соединений доказано их УФ-спектрами. Аналогии в спектрах с соответствующими сульфидами хлора свидетельствуют об аналогии в строении указанных соединений. Фотометрич. путем определена скорость распада этих в-в при $\sim 20^\circ$. SJ_2 получить не удалось. Образуются S_2J_2 и соответствующее кол-во J_2 . Приведены константы скорости (л/моль·мин), время полураспада (в час.) при 23° и мол. конц-ия при опытах со след. в-вами: S_3J_2 , 33,1, 0,0006; S_4J_2 , 14, 2,5, 0,0005; S_5J_2 , 1,7, 17, 0,0007; S_6J_2 , 9, 2,5, 0,0008. S_2J_2 распадается по р-ции 1-го порядка с константой скорости $0,0012 \text{ мин}^{-1}$ и периодом полураспада (23°) 9,5 час. Сообщение 62 см. РЖХим, 1965, 22Б103.

Б. Локшин

X. 1966. 3

1963

$\text{JO}_2\text{SO}_3\text{F}$
2-2

1964

17 В19. Фторосульфонат йодида. Aubke Fried-
helm, Cady George H., Kennard C. H. L. Iodyl
fluorosulfate. «Inorgan. Chem.», 1964, 3, № 12, 1799—1800
(англ.)

К высушенному при 150° и растертому J_2O_5 (I) пе-
регнан избыток пероксисульфурилдифторида $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$ (II)
и смесь оставлена при комнатной т-ре на 1 неделю; после
прекращения выделения O_2 реакционный сосуд нагревали
до 65° и смесь периодически размешивали 2 час. После
полного превращения I в желтый $\text{JO}_2\text{SO}_3\text{F}$ (III) избыток
(II) отогнан в вакууме. Ур-ние р-ции $\text{I} + \text{II} \rightarrow 2\text{III} + 0,5\text{O}_2$.
III — бледно-желтый очень гигроскопичный порошок,
устойчивый до 100° . При 120° III медленно реагирует со
стеклом, образуя SiF_4 , SO_3 и бесцветное масло (вероятно,
 $\text{JF}_3(\text{SO}_3\text{F})_2$). III растворяется в CFCl_3 , CHCl_3 и CCl_4 , и
реагирует с ними; в продуктах найдены Cl_2 , JCl , $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$,
 COCl_2 и CO_2 . III нерастворим в HSO_3F и раство-
ряется гидролизуясь в воде. Снята дебаеграмма III.

И. Рысс

X. 1965. 17

1965

20 В26. Фторсульфонаты йода. Aubke, Friedhelm, Cady, George H. Iodine fluorosulfates. «Inorgan. Chem.», 1965, 4, № 3, 269—273 (англ.)

Эквимольная смесь пероксодисульфурилдифторида $S_2O_6F_2$ (I) и J_2 в эвакуированном запаянном сосуде начинает реагировать с образованием $JOSO_2F$ (II) при $t_{-ре} \sim 20^\circ$; для завершения р-ции смесь нагревают 1 час при $\sim 60^\circ$ при периодич. взбалтывании. Черная жидкость затвердевает при охлаждении, и в течение двух недель образуются блестящие черные диамагнитные кристаллы II. Т. пл. II $51,5^\circ$. При нагревании до 100° в высоком вакууме II не кипит, но медленно реагирует с пирексовыми стенками сосуда. II хорошо растворяется в CCl_4 и $CHCl_3$; из р-ров II в CCl_4 , $CHCl_3$ или $CFCl_3$ выделяются Cl_2 , $COCl_2$, CO_2 и $S_2O_5F_2$, а в р-ре образуется JCl . II хорошо растворим в HSO_3F (III), в УФ- и видимом спектрах поглощения синего р-ра найдены максимумы поглощения 6380, 4840 и 4040 Å, подтверждающие наличие катиона J^+ . При нагревании смеси 3,33 $J_2 + 1$ I в запаянном сосуде при 60° образуется жидкий II и темное твердое в-во; при 85° образуется черный твердый J_3OSO_2F (IV), распадающийся при -183° в порошок;

JOSO₂F
= 2

884-11X-661

X. 1965. 20

избыток J_2 удален откачиванием при t -ре $\sim 20^\circ$. IV чрезвычайно гигроскопичен; он плавится при 92° с отщеплением J_2 . Спектры поглощения р-ров IV или J_2 в III и IV в 96%-ной H_2SO_4 почти идентичны и подтверждают наличие катиона J_3^+ , но резко отличаются от спектра J_2 в 96%-ной H_2SO_4 . Максимумы поглощения р-ра IV в III лежат при 467 и 291 μ ; $lg(I_0/I)$ соответственно равны 0,350 и 0,805. III слабо поглощает при 3200 А. Нагреванием смеси $J_2 + 2 I$ получена вязкая, зеленая, некристаллизующаяся жидкость, вероятно, являющаяся смесью II и $J(OSO_2F)_3$ (V). При р-ции II с избытком жидкого Cl_2 при -50° образуется желтое твердое в-во, изменяющее свой цвет до оранжевого при откачивании Cl_2 при t -ре -20° ; это загрязненный $JCl_2(SO_3F)$, плавящийся в интервале $25-35^\circ$. V медленно разлагается даже при t -ре $\sim 20^\circ$. Разложение V в вакууме при $80-90^\circ$ протекает в основном по ур-нию $2V = II + JF_3(OSO_2F)_2(IV) + 3SO_3$; образуются также малые кол-ва неидентифицированного белого твердого в-ва, возможно, являющегося $J(OSO_2F)_5$ (VII); ни в одном из случаев не происходило образования I. Соединение VI незначительно летуче при 10° и 0,01 мм. V растворяется в CCl_4 и реагирует с ним, образуя JCl_3 , $S_2O_5F_2$, SO_2 и $COCl_2$. Спектр ЯМР F^{19} в V содержит только один резкий пик. Попытки синтеза VII р-цией смеси J_2 и I при $90-130^\circ$ или р-цией VI с избытком SO_3 при 55° не привели к успеху; по-видимому, образуется оксофторсульфонат J (5+).

И. Рысс

7 (802F)₃
=

X11 - G11 - B9

1966

14 Б1021. Фторсульфоная кислота как растворитель. V. Трифторсульфат йода. Gillespie R. J., Milne J. B. The fluorosulfuric acid solvent system. V. Iodine trifluorosulfate. «Inorgan. Chem.», 1966, 5, № 7, 1236—1238 (англ.)

Методами ЯМР, криоскопии и электропроводности изучены р-ры смеси J_2 и фторсульфата $S_2O_6F_2$ в HSO_3F (I). Спектр ЯМР указывает на наличие только одного соединения J_2 и $S_2O_6F_2$ состава $J(SO_3F)_3$. Из криоскопич. опытов следует, что одна молекула J_2 при взаимодействии с $S_2O_6F_2$ может образовывать в р-ре либо 6, либо 2 новых молекулы. Предложены схемы р-ций, по к-рым в обоих случаях за счет взаимодействия J_2 и $S_2O_6F_2$ образуется $J(SO_3F)_3$ с соответствующим

X. 1987. 14

увеличением общего числа молекул. Из сопоставления результатов определения величины η р-ров $J(SO_3F)_3$, KSO_3F , а также смеси последних в I, видно, что $J(SO_3F)_3$ является слабым амфотерным электролитом; предложена схема диссоциации: $J(SO_3F)_3 \rightleftharpoons J(SO_3F)_2^+ + SO_3F^-$. Определены константы основной и к-тной диссоциации $J(SO_3F)_3$, равные при 25° соотв. $2,9 \cdot 10^{-5}$ и 10 кг/моль . Добавление воды к р-ру $J(SO_3F)_3$ практически не меняет ни η , ни т-ру замерзания, однако окраска р-ра меняется от бледно-желтой до интенсивной синезеленой. Предполагается, что упомянутые в-ва реагируют по схеме: $J(SO_3F)_3 + H_2O \rightarrow JO(SO_3F) + 2HSO_3F$. Сообщение IV см. реф. 14B1020. С. Огородников

YOSO₃F

X11-611-B97 1966

The fluorosulfuric acid solvent system. V. Iodine trifluorosulfate. R. J. Gillespie and J. B. Milne (McMaster Univ., Hamilton, Can.). Inorg. Chem. 5(7), 1236-8(1966)(Eng); cf. preceding abstr. The results of N.M.R., f.p., and cond. measurements on 1:7 and 1:3 I₂-S₂O₆F₂ solns. in fluorosulfuric acid are reported. They show that I trifluorosulfate is the highest fluorosulfate formed in soln. in fluorosulfuric acid. I trifluorosulfate behaves as an ampholyte in fluorosulfuric acid and reacts with water at low temps. to give iodosyl fluorosulfate, IOSO₃F. Acid and base ionization consts. have been detd. RCHH

C.A. 1966. 65.4

4718f

$\text{JCl}_3 \cdot \text{SO}_3$
 $\text{JCl}_3(\text{SO}_3)_3$
 $\text{JCl} \cdot \text{SO}_3$
 $(T_m; T_b)$

XII-428-BP

1971

18 В73. Природа комплексов трехокиси серы с хлоридами йода. Paul Ram Chand, Arora C. L., Malhotra K. C. Nature of the complexes of sulphur trioxide with iodine chlorides. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1971, 33, № 4, 991—995 (англ.)

В индивидуальном состоянии выделены $\text{JCl}_3 \cdot \text{SO}_3$ (I), $\text{JCl}_3(\text{SO}_3)_3$ (II) и $\text{JCl} \cdot \text{SO}_3$ (III). Методом ИК-спектроскопии установлено наличие в них $[\text{SO}_3\text{Cl}]^-$ -групп. Красно-оранжевый I получен при добавлении SO_3 в р-р JCl_3 в CCl_4 при 0° . По данным криоскопии и электропроводности в PhNO_2 , I представляет собой 1:1-электролит, а в HSO_3Cl (IV) ведет себя и как к-та, и как основание: $\text{I} + 2\text{HSO}_3\text{Cl} \rightarrow \text{H}_2 + \text{SO}_3\text{Cl} + \text{JCl}_2(\text{SO}_3\text{Cl})^{2-}$; $\text{I} \rightarrow$

X. 1971. 18

$\rightarrow \text{JCl}_2^+ + \text{SO}_3\text{Cl}^-$. В пироксерной к-те диссоциирует с образованием катиона JCl_2^+ . При взаимодействии JCl_3 с SO_3 при комн. т-ре получен оранжевый II, являющийся в IV слабой к-той. Вода реагирует с р-ром II в IV с образованием $\text{JO}(\text{SO}_3\text{Cl})$. Дымящая оранжевая жидкость II получена при взаимодействии JCl с SO_3 в вакууме. Данные УФ-спектроскопии и электропроводности показывают, что в IV III диссоциирует по схеме: $4 \text{ IV} \rightarrow \text{J}_3^+ + \text{J}(\text{SO}_3\text{Cl})_3 + \text{SO}_3\text{Cl}^-$. В пироксерной к-те диспропорционирует с образованием $\text{J}_2^+ \cdot \text{J}_3^+$ и J^{3+} . В отличие от нек-рых известных хлорсульфонатов, I, II и III не являются полимерами. Т. пл. I 8, III 20°, т. кип. II 96°.

В. В. Борисов

1971

 $I_4S_3O_{10}$ $I_4S_2O_7$

Ch. 63

118037q Behavior of iodine, potassium iodide, and iodine monochloride in disulfuric acid. Paul, R. C.; Puri, J. K.; Arora, C. L.; Malhotra, K. C. (Dep. Chem., Panjab Univ. Chandigarh, India). *Indian J. Chem.* 1971, 9(12), 1384-6 (Eng). I, KI, and ICl when dissolved in disulphuric acid form blue solns. From conductance, cryoscopic, and uv spectra of these solns., presence of I_2^+ ions is indicated in the solns. Two compds. of I with S trioxide of compn., $I_4S_3O_{10}$ and $I_4S_2O_7$ have been isolated and characterized. These are the 1st examples of the I compds. contg. the I cation I_2^+ .

C.A. 1972. 76. 20

$\text{FeCl}_4 \cdot \text{SO}_3$; $\text{ZnCl}_4 \cdot \text{SO}_3$; $\text{PCl}_5 \cdot \text{SO}_3$; 1971
 $\text{YCl}_3 \cdot \text{SO}_3$; $\text{Me}_4\text{NCl} \cdot \text{SO}_3$; $\text{S}_4\text{N}_3\text{Cl} \cdot \text{SO}_3$;
 $\text{S}_4\text{N}_3\text{F} \cdot \text{SO}_3$ (Tm) XII 474

Paul R.C., Arora C.L., Malhot-
ra K.C., Indian J. Chem.,
1971, 7, 15, 473-76

SO_2I^-

XII-437

1971

SOCl_2I^-

Salama A., Salama S.B.,
et al.

(Kp)

J. Chem. Soc., 1971, A,
N 9, 1112-1117.

OSJ₃

1971

24 В13. Иодид трехвалентного осмия. Schäfer H. a. -
tald, Hüneke Karl-Heinz, Brendel Claus.
Osmium (III) — jodid. «Z. anorg. und allg. Chem.», 1971,
383, № 1, 49—54 (нем.; рез. англ.)

получение

Описана методика получения OSJ₃ (I) действием без-
водн. HJ на OsCl₄ в запаянных кварцевых ампулах при
120°, а также кипячением OsCl₄ с конц. водн. HJ (иногда
с добавкой EtOH). I устойчив при нагревании с HAc,
конц. водн. HCl, 2н. р-ром NaOH и конц. водн. NH₃.
Конц. HNO₃ и H₂SO₄ окисляют I с образованием свобод-
ного J₂. I нер-рим в обычных орг. р-рителях. Методом
ТГА изучено термич. разложение I; I эндотермически

X. 1971/24

разлагается на простые в-ва при 325—340°; промежуточные продукты при этом не найдены. Рентгенографически (камера Гинье, λ Cu- K_{α}) показано, что I изоструктурен TiJ_3 и имеет гексагон. структуру с параметрами решетки a 6,93, c 6,26 Å, ρ (пикном.) 6,7, ρ (рентг.) 7,28, $Z=2$. Атомы J в структуре I образуют гексагон. плотную упаковку, в которой 1/3 октаэдрич. пустот занята атомами Os. Значение эфф. магн. момента I (0,7 μ_B при комн. т-ре) указывает на наличие значительного обменного взаимодействия между атомами Os в структуре I. Высказано предположение, что описанные ранее в литературе OsJ и OsJ_2 представляют собой механич. смеси $I + OsO_2$ или $I + OsO_2 \cdot xH_2O$.

И. Н. Семенов

SO₂ $\left[\underline{\text{XII}} - 305 \right]$ 1971

Woodhouse E. J., Norris
T. H.

(Kp)

Inorg. Chem., 1971, 10,
N3, 614 - 619.

$I(SO_3F)_3$

XII - 1052

1972

$I_3(SO_3F)$

(T_m)

96330w The $I-S_2O_6F_2$ system. Chung, Chaeyoo; Cad, George H. (Dep. Chem., Univ. Washington, Seattle, Wash. U.S. Nat. Tech. Inform. Serv., AD Rep. 1972, No. 736676, 2 pp. (Eng). Avail. NTIS. From Govt. Rep. Announce. (U.S. 1972, 72(7), 65. M.ps. for the system, $I-S_2O_6F_2$, confirm the presence of the previously known solid compds., $I(SO_3F)$, $I(SO_3F)$ and $I_3(SO_3F)$. A new compd., $I_7(SO_3F)$ is also established. High viscosity over most of the range of compr. indicates polymn. in the liq. state.

C. A. 1972. 77.14

F_5XeOSO_2F

1972.

8 В23. Реакция фторсульфоновой кислоты с фторидами ксенона. Синтез фторосульфатопентафторида ксенона. Des Marteau Darryl D., Eisenberg M. The reaction of fluorosulfuric acid with xenon fluorides. Synthesis of pentafluoroxenon fluorosulfate. «Inorg. Chem.», 1972, 11, № 11, 2641—2644 (англ.)

T_m XeF_6 при -22° быстро реагирует с HX ($X=OSO_2F$), давая HF и F_5XeX (I). При -22° I не взаимодействует с HX , реагирует медленно при 22° и с заметной скоростью выше 40° : $I + 5HX \rightarrow Xe + 5HF + 3S_2O_6F_2$ (II). XeF_4 медленно реагирует с HX при $-22 \div +5^\circ$. При мол. отношении $XeF_4 : HX$ 1:4 протекает р-ция $XeF_4 + 4HX \rightarrow XeX_2 + II + 4HF$. При большем отношении $XeF_4 : HX$ образуются жидк. или легко плавящиеся тв. продукты, к-рые разлагаются при комн. т-ре, давая Xe и II в мол. отношении 1:1 и смесь XeF_2 с XeF_4 . При комн. т-ре

Х. 1973. № 8.

XeX_2 и XeF_4 дают светло-желтую жидкость, к-рая за несколько дней разлагается с образованием XeF_4 , XeF_2 , Xe и II. Белый крист. I плавится с разл. выше 73° , полностью разлагается при 80° : $6\text{I} \rightarrow \text{Xe} + 5\text{XeF}_6 + 3\text{II}$. Предположено, что при распаде I в кач-ве промежут. продуктов образуются XeF_6 и SO_3 . Р-цией XeF_6 и SO_3 при 22° получен II, при 70° — Xe и II. Получены и обсуждены спектры КР и ЯМР (F^{19}) I, подтверждающие нонное строение I: $\text{F}_5\text{Xe}^+(\text{C}_{4v})$ и $\text{X}^-(\text{C}_{3v})$. Показано, что устойчивость фторидов Xe по отношению к HX падает в ряду $\text{F}_5\text{Xe}^+ - \text{XeF}_4 - \text{FX}^+ - \text{XeF}_6 - \text{XeF}_2$.

И. В. Никитин

50305.1223

Ch, TC

(K, ΔH, ΔF, ΔS)
40608GR

1973

SOCl_2 Tag

* 4-8269

Peach Michael E. Sulfur-iodine com-
pounds.

BZP XII-1484

"Int. J. Sulfur Chem.", 1973, 8, N1, 151-159

(англ.)

0314 г.м.к.

286

288

С 3 0 6

ВИНИТИ

1973

JCl_2SO_3F

JBr_2SO_3F

J_2ClSO_3F

(Tm)

8 В38. Фторсульфонаты интергалогенов и межгалогенидные катионы. Wilson W. W., Aubke F. Interhalogen fluorosulfates and interhalogen cations. «7th Int. Symp. Fluorine Chem., Santa Cruz, Calif., 1973». S. 1., s. a., № 1—24 (англ.)

JR. ($R=SO_3F$) реагирует с X_2 при 40—80°, давая JX_2R , при 60—80° протекает р-ция $JR+JX=J_2XR$ ($X=Cl$ или Br). JCl_2R (I), JBr_2R (II), J_2ClR (III) и J_2BrR (IV), соотв., оранжево-желтый, ржаво-коричневый, блестящий черный, черно-коричневый с т. пл. 40, 94—97 (разл.), 40, 70° (слабое разл.). I—IV разлагаются при нагревании в вакууме с образованием исходных в-в. ИК- и КР-спектры I и II свидетельствуют о понижении симметрии R до C_s , вероятно, вследствие образования мостиков между катионами; изогнутые катионы содержат тяжелый атом в центре. Для III и IV ИК-спектры получены в области BaF_2 . I—IV — сильные основания в HR. Сняты электронные спектры межгалогенидных катионов в HR, HSO_3CF_3 и H_2SO_4 .
И. В. Никитин

XII-1290

Ж. 1974 N 8

YCl_2
 SO_3F

11 В28. Дибромойод- и дихлоройод-фторсульфаты. Yeats P. A., Wilson W. W., Aubke F. Dibromoiiodine(III)- and dichloroiiodine (III)-fluorosulfate. «Inorg. and Nucl. Chem. Lett.», 1973, 9, № 2, 209—214 (англ.)

Взаимодействием JSO_3F с X_2 , где $X=Cl$ или Br при 25 и 50° соотв., получены JCl_2SO_3F (I) и коричневый JBr_2SO_3F (II). Т. пл. I 40°. II разлагается в присутствии H_2O , устойчив до 95°, при более высокой т-ре II распадается на Br_2 и JSO_3F . I и II р-римы в HSO_3F с образованием оранжевого и коричневого р-ра соотв. Определены значения электропроводности р-ров I и II, в зависимости от конц-ии при 25°, а также степени их диссоциации. Изучение колебательных спектров I и II показало, что симметрия иона SO_3F^- ниже, чем S_3v . На основании спектроскопич. последований сделан вывод о более сильном ковалентном характере взаимодействия в I, чем во II. В ИК- и КР-спектрах I и II не обнаружено колебаний связей $J-O$. Подтверждено также симм. строение ионов JX_2^+ в I и II. М. Б. Варфоломеев

(Тм)

х. 1973 № 11

1973

106-111-901
891-X11-158

SO_2Cl^- , SO_2Br^- , SO_2I^- , $\text{SOCl}_2\cdot\text{Cl}^-$, 1975
 SOCl_2I^- , $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{Cl}^-$, $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{Br}^-$, $\text{SO}_2\text{Cl}\cdot\text{Br}^-$
 $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{I}^-$ (Kamad.). XII-1538

Salama S.B., Wasif S.,
J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975
(2), 151-3.

Weak complexes of sulfur and
selenium. III Effect of solvent...

C.A. 1975. 82 w20. 129949 p.

B, dy P/5

ISO

* 45-15630

1976

IS

 ΔH_f°

185:166858r Endoergic ion-molecule-collision processes of negative ions. I. Collision of atomic iodine(-) ion on sulfur dioxide. Refaey, Kamel M. A.; Franklin, J. L. (Dep. Chem., Rice Univ., Houston, Tex.). *J. Chem. Phys.* 1976, 65(5), 1991-2001 (Eng). A new method is described for studying endoergic ion-mol.-collision processes of neg. ions. An ion source with sep. ionization and collision chambers was constructed and mounted on a Bendix time-of-flight mass spectrometer; I⁻ ions produced in the ionization chamber via electron resonance capture by HI are pulsed to the desired energy where they enter a collision chamber contg. a different gas. Cross sections for various endoergic ion-mol.-collision processes are measured as a function of the incident ion (I⁻) energy. Collision of I⁻ on SO₂ gave the secondary ions SO₂⁻, IO⁻, SO⁻, and S⁻, and/or O₂⁻ at center-of-mass energies of 2-25 eV. The exptl. thresholds were used to det. heats of formation and electron affinities of various species. The electron affinities of SO₂, IO, SO, and S are 1.05, 2.3, 1.2, and 2.0 eV, resp. The onset for the formation of O⁻ indicated that it was accompanied by neutral ISO, with heat of formation $\Delta H_f(\text{ISO}) = -16$ kcal/mole. In 2 sep. cases, IS was indicated as the product, with $\Delta H_f(\text{IS}) = 74$ kcal/mole.

C.A. 1976 85:122

⑦ 17

4 - 15630

1976

5 Б91. Эндотермические процессы столкновений отрицательных ионов с молекулами. I. Столкновения J^- с SO_2 . Refaey Kamel M. A., Franklin J. L. Endoergic ion-molecule-collision processes of negative ions. I. Collision of J^- on SO_2 . «J. Chem. Phys.», 1976, 65, № 5, 1994—2001 (англ.)

Предложенный ранее для исследования эндотермич. столкновений положит. ионов с молекулами метод двойного источника (J. Chem. Phys., 1965, 43, 2544) применен для исследования эндотермич. столкновений отрицат. ионов с молекулами. Сконструирован ионный источник с разделенными камерами ионизации и столкновений, встроенный во времяпролетный масс-спектрометр. С помощью этой системы исследована р-ция J^- с SO_2 в области энергий столкновений в системе центра масс $E=1,5-25$ эв. Перв. ионы J^- получали в ионизац. камере источника из HJ путем диссоциативного захвата электронов. Образующиеся во второй камере в резуль-

R1
al Ma

(+) (+) см. в каталоге
[X] $J^- + SO_2$

И. 1977 № 5

ΔH_f

ISO

YS

тате столкновений ускоренных до определенной энергии перв. ионов с SO_2 втор. ионы анализировались время-пролетным масс-спектрометром. Установлено, что столкновения J^- с SO_2 при $E=2-25$ эв приводят к образованию SO_2^- , JO^- , O^- , SO^- , S^- и/или O_2^- . Измерены зависимости сечений образования этих ионов от E . На основании полученных значений порогов процессов образования перечисленных ионов определены теплоты образования и сродство к электрону различных участвующих в процессах ионов и молекул. Для сродства к электрону SO_2 , JO , SO и S получены величины 1,05, 2,3, 1,2 и 2,0 эв. Для порога образования O^- получено значение $E_{\text{пор}}=5,5$ эв. Для объяснения столь низкой величины $E_{\text{пор}}$ высказано предположение об образовании JSO вместе с O^- . Для теплоты образования JSO получено значение $\Delta H(\text{JSO}) = -16 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Установлено, что JS образуется в двух различных процессах (вместе с O^- и O_2^-). Для $\Delta H(\text{JS})$ получено значение 74 ккал/моль.

Е. Николаев

SO₂J-

1976

Wavit S.

Mol. Spectrosc. Dense

Phases

Proc. Eur. Congr.

Mol. Spectrosc. 12th, 1975,

(Pub 1976)

649-53.



(ca. SO₂Cl⁻) I

(Kerol)

1977-

1 Б1201. Комплексообразование между двуокисью серы и галогенид-ионами. Milanova Etela, Benoit Robert L. Complex formation between sulfur dioxide and halide ions. «Can. J. Chem.», 1977, 55, № 15, 2807—2812 (англ.; рез. франц.)

При 25° на основе измерения давл. паров изучено комплексообразование SO_2 с ионом J^- в ацетонитриле (АН). С использованием эксперим. данных рассчитаны и табулированы константы образования (K) комплексного иона SO_2J^- в АН. Сред. значение $K=33$ сопоставлено с имеющимися лит. данными. Оценена величина K для указанного комплекса в воде, равная $\sim 10^{-4,6}$, что значительно меньше по сравнению с соотв-щими лит. данными, полученными спектрофотометрич. методом. По мнению авторов, наблюдаемое "различие можно объяснить трудностями в спектрофотометрич. измерениях, возникающими в результате чувствительности к окислению J^- и SO_2 . При 25° калориметрич. методом определены значения изменения энтальпии (ΔH°) для п-ции образования 1:1-ассоциа-

(+1) ☒

Л. 1977
N 1

SO_2Cl^-

$\text{K}_2, 46, 44$

SO_2J^-

тов между SO_2 и X^- ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ и J) в АН, равные соотв. $-4,0$; $-3,4$ и $-3,0$ ккал/моль. Определена также величина ΔH° для р-ции образования SO_2Cl^- в ДМСО, равная $-0,7$ ккал/моль. С использованием полученных результатов рассчитаны и табулированы значения K для указанных комплексов. Обнаружена линейная зависимость между ΔH° и соотв-щими величинами изменения свободной энергии Гиббса для образования SO_2X^- в АН. Разница в значениях ΔH° для SO_2Cl^- в АН и ДМСО объясняется более экзотермичной энтальпией р-рения SO_2 в ДМСО, а также малым различием в энтальпиях переноса ионов Cl^- и SO_2Cl^- из АН в ДМСО. Проанализированы общие корреляции, связывающие св-ва изученных донорно-акцепторных комплексов со св-вами донора или акцептора. В частности, изучена зависимость между устойчивостью комплексов и Pt ионизации донора (I_d). Установлено, что устойчивость SO_2X^- увеличивается с ростом I_d в след. ряду: $\text{J}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^-$.

И. Е. Кузнец

SO_2 , I^-

1977

87; 157911s Complex formation between sulfur dioxide and halide ions. Milanova, Etela; Benoit, Robert L. (Dep. Chim., Univ. Montréal, Montreal, Que.). *Can. J. Chem.* 1977, 55(15), 2807-12 (Eng). Complex formation between SO_2 and I^-

(Haccos.)

C.A. 1977, 87, N20

in MeCN (AN) was studied by vapor pressure measurements. The enthalpy changes ΔH° for 1:1 assocn. reactions between SO_2 and halide (X^-) ions in AN and between SO_2 and Cl^- in DMSO were detd. at 25° by calorimetry. The ΔH° values (kcal mol $^{-1}$) are resp. -4.1 (Cl^-), -3.4 (Br^-), -3.0 (I^-) in AN and -0.7 (Cl^-) in DMSO. In contrast to previous literature data there is a linear relationship between these ΔH° and reported ΔG° values for the formation of the SO_2X^- complexes in AN. The difference between the ΔH° values for SO_2Cl^- in the solvents AN and DMSO is accounted for by the more exothermic enthalpy of soln. of SO_2 in DMSO which is the more basic solvent, and by the expected minor difference in the enthalpies of transfer of Cl^- and SO_2Cl^- from AN to DMSO, both dipolar aprotic solvents. Some of the problems connected with the stability order of the SO_2X^- complexes are discussed in relation to solvent effects and properties of X^- .

ИЗУ

X 11-2021

1979

) 20 Б848. Термохимия реакции сернистого водорода с иодом и теплота образования HSI — нового соединения серы. Hwang R. J., Benson S. W. Thermochemistry of the reaction of hydrogen sulfide with iodine and the heat of formation of HSI — a new sulfur compound. «J. Amer. Chem. Soc.», 1979, 101, № 10, 2615—2617 (англ.)

Изучено взаимодействие газ. H_2S и J_2 при т-рах 519—596 К. При смешивании реагентов наблюдалось появление в области спектра 260—320 нм полосы поглощения (ПП); интенсивность к-рой увеличивалась со временем; общее давл. смеси оставалось при этом неизменным. При предв. введении в реакц. сосуд HJ указанная ПП отсутствовала. После конденсации смеси и последующей дистилляции оставалась разлагающаяся при комн. т-ре темнокоричн. жидкость, масс-

(ΔHf)

X. 1979, N20

спектр к-рой содержал пики, соотв-щие иоду и сере. На основании эксперим. данных сделан вывод о протекании р-ции $\text{H}_2\text{S} + \text{J}_2 \rightleftharpoons \text{HSJ} (\text{I}) + \text{HJ}$ с образованием неизвестного ранее соединения I. Спектрофотометрич. методом определены константы равновесия р-ции и расчитаны для 558 К ΔH° и ΔS° , значения к-рых равны $6,19 \pm 0,57$ ккал/моль и $1,6 \pm 1,0$ э. е. Определен ИК-спектр смеси. В предположении о нелинейной структуре молекулы I по оценке S°_{p558} и S°_{p298} составляют $10,6 \pm 0,2$ и $9,6 \pm 0,2$ гиббс/моль соотв. Вычислены ΔH°_{298} , ΔS°_{298} , ΔH° (обр. I газ. 298). S° (I, газ., 298) и энергия связи HS—J, значения к-рых равны соотв. $6,28 \pm 0,67$ ккал/моль, $1,8 \pm 1,2$ э. е., $10,08 \pm 0,67$ ккал/моль, $64,3 \pm 1,2$ э. е. и $49,4 \pm 2$ ккал/моль. Величина S° (I, газ., 298) хорошо согласуется с рассчитанной по правилу аддитивности. Предполагается, что в системе $\text{H}_2\text{S}—\text{J}_2$ протекают медленные втор. р-ции с образованием SJ_2 или HS_2J .

Р. Г. Сагитов

XII-2021

1979

HSI (1979)

91:452. Thermochemistry of the reaction of hydrogen sulfide with iodine and the heat of formation of HSI - a new sulfur compound. Hwang, R. J.; Benson, S. W. (Inst. Hydrocarbon Chem., Univ. Southern California, Los Angeles, CA 90007 USA). *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101(10), 2615-17 (Eng). Gas-phase equil. consts. K for the reaction $\text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{HSI} + \text{HI}$ were measured spectrophotometrically at 519-596 K. From the measured values of K , $\Delta H^\circ_{553} = 6.19 \pm 0.57$ kcal/mol and $\Delta S^\circ_{553} = 1.6 \pm 1.0$ e.u. were obtained. When cor. to room temp. by using an estd. value $\Delta C_p^\circ = -0.3 \pm 0.2$ gibbs/mol, these values become $\Delta H^\circ_{298} = 6.28 \pm 0.67$ kcal/mol and $\Delta S^\circ_{298} = 1.8 \pm 1.2$ e.u., which leads to values of $\Delta H^\circ_{298}(\text{HSI}, \text{g}) = 10.08 \pm 0.67$ kcal/mol and $S^\circ_{298}(\text{HSI}, \text{g}) = 64.3 \pm 1.2$ e.u. when combined with known values for H_2S , I_2 , and HI . The above value of entropy agrees well with the estd. value. A tenfold slower secondary reaction leads to the formation of a new products which is probably SI_2 or HS_2I .

 $\Delta H_f^\circ, S^\circ_{298}$ 

C.A. 1979, 91, N6.

$I(OSO_2F)_2I$

1984

5 Б2027. Иодид бис-фторсульфонатиода(3+). Рентгеновская кристаллическая структура $I(OSO_2F)_2I$. Iodine(III) bis-fluorosulphate iodide. The X-ray crystal structure of $I(OSO_2F)_2I$. Collins Michael J., Dénès Georges, Gillespie Ronald J. «J. Chem. Soc. Chem. Commun.», 1984, № 19, 1296—1297 (англ.)

В р-ции пероксодисульфурилдифторида с I_2 вместо ожидавшегося фторсульфоната иода(1+) произошло образование иодида бис-фторсульфоната иода(3+) (I), строение к-рого доказано методом РСТА (λ Mo, 1985 отражений, съемка в капилляре при $-50^\circ C$, метод тяжелого атома, МНК до R 0,0797). Кристаллы I ром-

Кристалл.
структура

X. 1985, 19, N 5

бич., a 5,457, b 11,937, c 13,547 Å, Z 4, ф. гр. $P 2_12_12_1$.
Соединение I можно рассматривать как продукт внедрения молекулы J_2 по связи O—O пероксодисульфурилдифторида. Центр. атом J имеет искаженную плоскоквадратную координацию за счет двух атомов O SO_3F -групп ($J—O$ 2,26 и 2,09 Å), второго атома J ($J—J$ 2,678 Å) и атома O соседней молекулы ($J...O$ 3,05 Å). Второй атом J также образует втор. связь $J...O$ 2,63 Å. Обсуждаются КР-спектры I. Д. С. Юфит

$J^-(SO_2)_n (H_2D)_{n/2}$ (DM-23981) 1985

Banic C.M., Tribarne J.V.,

Kp, 46; J. Chem. Phys., 1985,
83, 112, 6432-6448.

γ^- . $SO_2(2)$ [Om-23056] 1985

Caldwell G., Kebabian P.,

$\Delta_f H_i$ Can. J. Chem., 1985, 63,
N 7, 1399-1406.

Сера - йод

1985

6 БЗ120. Экспериментальное исследование вязкости бинарной системы сера — йод в диапазоне температур 360—900 К. Тимрот Д. Л., Середницкая М. А., Медведицков А. Н. «Теплофиз. высок. температур», 1985, 23, № 5, 882—889

Вязкость

Исследовано влияние малых добавок (0,9; 3,6 и 8,9 мас.%) йода на вязкость жидк. серы в широком диапазоне т-р. Измерения выполнены с помощью капиллярного кварцевого вискозиметра. Установлено, что йод оказывает заметное влияние на вязкость серы во всем интервале исследованных температур. Резюме

Х. 1986, 19, № 6

Система
Сера-йод

1985

2 И209. Экспериментальное исследование вязкости бинарной системы сера-йод в диапазоне температур 360—900 К. Тимрот Д. Л., Середницкая М. А., Медведицков А. Н. «Теплофиз. высок. температур», 1985, 23, № 5, 882—889

Исследовано влияние малых добавок (0,9; 3,6 и 8,9 мас.%) йода на вязкость жидкой серы в широком диапазоне т-р. Измерения выполнены с помощью капиллярного кварцевого вискозиметра. Установлено, что йод оказывает заметное влияние на вязкость серы во всем интервале исследованных т-р. Резюме

Вязкость

ср. 1986, 18, № 2

SeY_x

1989

Klapotke T., Passmore J.

Accounts Chem. Res.

термогел.
серабылы.

1989. 22, N7. C.

234-240.

(сер. ● SeY_x ; I)

$(\text{I}_3\text{O}_6)(\text{H}_2\text{SO}_4)$

1991

Rehr Anette, Jansen
Martin.

Angew. Chem. 1991, 103,
N3.C. 327-328.

(I_3O_6)⁺; I)