ДВУХАТОМНАЯ СЕРА: МОЛЕКУЛА – ЗАГАДКА

А. Н. Старцев

Пенсионер, 630090 Новосибирск, Россия

E-mail: anatolii.startsev@gmail.com

Проанализировано электронное строение двухатомной газообразной серы, получаемой при термических процессах диссоциации элементной серы и разложения сероводорода. Показано, что принятые в литературе термодинамические параметры образования этой субстанции относятся к ее метастабильному синглетному состоянию {S_2 $a^1\Delta_g$}. Поскольку двухатомная сера является изоэлектронным аналогом кислорода, ее основным состоянием должен быть триплет {S_2 $X\ ^3\Sigma^-_g$}. Как оказалось, это основное триплетное состояние молекулы может быть получено только при низкотемпературном каталитическом разложении сероводорода. Рассмотрен механизм этой каталитической реакции с позиций неравновесной биологической термодинамики для процессов, протекающих при комнатной температуре, за счет свободной и внутренней энергии субстрата без использования внешних источников энергии. Показано, что металлический катализатор обеспечивает захват и преобразование энергии от экзотермических процессов адсорбции и диссоциации исходных молекул сероводорода в атомарное состояние водорода и серы на их химическое превращение на поверхности катализатора в конечные продукты реакции – молекулярный водород и двухатомную триплетную серу, с последующей их десорбцией в газовую фазу. Рассмотрены некоторые свойства газообразной триплетной серы и белой глобулярной серы, полученной из ее насыщенных водных растворов, которая, как оказалось, является неизвестной гексагональной модификацией (аллотропом) твердой серы. Подобие морфологии гидрофильных глобул белой серы и бактериальной бесцветной серы S^0, получаемой серобактериями в процессах хемосинтеза, позволили разработать гипотезу о природе бактериальной серы S^0 и возможном механизме хемосинтеза с участием сероводорода.

Ключевые слова: двухатомная сера, триплетная и синглетная сера, глобулярная белая сера, разложение сероводорода, классическая и биологическая термодинамика, металлические катализаторы, механизм реакции, серобактерии, хемосинтез

Введение

Твердая сера является первым химическим элементом, известным человечеству в своем первозданном самородном состоянии на протяжении уже нескольких тысячелетий. В природе сера находится в свободном состоянии и в виде различных неорганических и органических соединений. Наиболее полная библиография научных обзоров и монографий за период 1938 – 2015 гг. по химии серы и ее соединений приведена в [1]. Известно свыше 30 твердых аллотропов твердой серы, которые представляют собой различные молекулярные формы серы в виде линейных, разветвленных или циклических структур с молекулярной массой до 10^6 атомов. Термодинамически наиболее устойчивая модификация – орторомбическая S_α - сера, кристаллизуется в виде короны циклооктасеры [2, 3].

При нагревании твердой серы состав жидкой фазы крайне разнообразен и содержит в зависимости от температуры от двух до более 30 атомов в молекуле. При температурах выше точки кипения в газовой фазе резко увеличивается концентрация молекул S_4, S_3, а при температуре выше 1000^oC преобладают S_2 молекулы [4]. Охлаждение приводит к обратимой конденсации паров серы в жидкое и твердое состояние [2].

Двухатомная сера может быть также получена при термическом разложении сероводорода

$$2\ H_2S \xrightleftharpoons{\Delta\ T > 1000\ oC} 2\ H_2 + {}^1S_2\ (газ) \qquad (1)$$

Этот эндотермический процесс (1) начинает протекать уже при температуре 500 ^oC, а при 1000 ^oC равновесная конверсия сероводорода не превышает 15 % [5]. Для увеличения конверсии необходимо повышать температуру. Обратимость реакции (1) означает, что процесс протекает в обоих направлениях всегда вблизи равновесия. Катализатор не сдвигает равновесия реакции, однако он снижает энергетический барьер и увеличивает скорость реакции в обоих направлениях одинаково. Для смещения равновесия вправо с целью увеличения выхода водорода, используют различные методы разделения продуктов реакции, а для снижения температуры используют альтернативные источники энергии [6, 7].

Тем временем, весьма неожиданный и непредсказуемый результат был получен при пропускании сероводорода через платиновый катализатор при комнатной температуре, поскольку, наряду с водородом, продуктом реакции оказалась двухатомная газообразная сера [8 – 14]:

$$2\ H_2S \xrightarrow{металл,\ 25oC} 2\ H_2 + {}^3S_2(газ) \qquad (2)$$

Эта необратимая реакция протекает при комнатной температуре на металлических катализаторах в газофазном стационарном режиме с конверсией сероводорода ~ 15 %, однако конверсия H_2S достигает 100 % при размещении катализатора в слой жидкости, способной хорошо растворять сероводород и продукты реакции (2) [15].

Целью настоящего обзора является анализ электронного строения и некоторых свойств двухатомной серы, получаемой в термических и каталитических процессах диссоциации элементной серы и разложения сероводорода как простейшего химического соединения серы.

1. Классическая термодинамика диссоциации элементарной серы и разложения сероводорода

Согласно теории молекулярных орбиталей достоверно известно, что двухатомная сера является изоэлектронным аналогом кислорода, которая, как и молекулярный кислород, отличаются от большинства молекул наличием триплетного основного состояния (S_2) ($X^3\Sigma_g^-$), а первое возбужденное синглетное состояние S_2 ($a\ ^1\Delta_g$) находится выше по энергии на 12.6 ккал/моль (табл. 1) [16]. Теория молекулярных орбиталей предсказывает три низко лежащих возбужденных синглетных состояния, которые отличаются только спином и занятостью вырожденных разрыхляющих π_g – орбиталей. Несмотря на то, что электронные спектры S_2 многократно изучались, остается много противоречий в интерпретации электронного состояния молекулы, что обусловлено экспериментальными трудностями изучения электронных спектров серы при температурах выше 700°C, когда газовая фаза представляет собой очень сложную смесь разнообразных молекул серы и, возможно, радикалов.

Термодинамические свойства паров элементарной серы рассмотрены в [4]. Энтальпия образования молекулы S_2 ($\Delta_f H^o_{298}$ = 31.2 ккал/моль) определена при измерении парциального давления паров серы в интервале температур 823–1273 K [17]. Близкое значение $\Delta_f H^o_{298}$ = 30.8 ккал/моль получено из энергии диссоциации сероводорода в интервале температур 1362–1667 K [18]. Именно эта величина $\Delta_f H^o_{298}$ = 30.7 ккал/моль, полученная при высокой температуре, принята в качестве стандартной энтальпии образования молекулы S_2 [19]. Такой прием часто используется в термодинамике, если состояние вещества (в данном случае, двухатомная газообразная сера) не известно при комнатной температуре.

Поскольку экспериментальные измерения энтальпии образования двухатомной серы выполнялись в равновесных условиях [17,18], что означает термодинамически наиболее устойчивое состояние системы, то становится понятным, почему в литературе доминирует точка зрения, что при высокой температуре молекула S_2 находится в *основном триплетном состоянии*. (см., напр., [20, 21]), хотя ни в оригинальных работах, ни в справочной литературе электронное состояние этой молекулы не указано.

Это заключение базируется, очевидно, на аналогии с синглетным кислородом, который был экспериментально выявлен в 20-х годах 20 века, а затем определен как более активная форма кислорода [22, 23]. Разница между энергией O_2 в синглетном и триплетном состоянии составляет (T_e ($a^1\Delta_g \leftarrow X^3\Sigma_g^-$) = 22.5 ккал/моль) (табл. 1) и соответствует переходу в близком ИК диапазоне. Однако в изолированной молекуле переход запрещён по правилам отбора: спину, симметрии и по четности. Поэтому прямое возбуждение кислорода в основном триплетном состоянии светом для образования синглетного кислорода крайне маловероятно, хотя и возможно. В то же время, обратный переход синглет $\rightarrow$ триплет в газовой фазе протекает самопроизвольно в результате бимолекулярной реакции с выделением кванта энергии [22, 23]. Как следствие, синглетный кислород в газовой фазе экстремально долгоживущий – период полураспада синглетного состояния в основное триплетное при нормальных условиях составляет 72 минуты. Взаимодействие с растворителями, однако, уменьшают время жизни синглетного кислорода до микросекунд.

Однако в отличие от кислорода, двухатомная сера, полученная при высокой температуре в результате диссоциации паров элементной серы или разложения сероводорода, после охлаждения до комнатной температуры предпочитает агломерировать (concatenate – объединяться) в твердую серу S_8 вместо конверсии в основное триплетное состояние. Эта необычная отличительная

черта синглетной серы была экспериментально проверена и подтверждена расчетами методами CASSCF и Hartree-Fock. Оказалось, что энтальпия реакции

$$4\ S_2^{(газ)} \longrightarrow S_8^{(тв)} \qquad (3)$$

составляет $\Delta_r H^o_{298}$ = + 46.9 ккал/моль для триплетного состояния S_2 и $\Delta_r H^o_{298}$ = − 10.4 ккал/моль для синглетного состояния исходной двухатомной серы [10 – 13].

Первый сильно эндотермический процесс характеризуется отрицательным изменением энтропии ($\Delta S < 0$, число газообразных молекул уменьшается), поэтому этот процесс не может протекать ни при каких условиях, поскольку изменение свободной энергии Гиббса всегда положительное $\Delta G > 0$. В случае второго экзотермического процесса ($\Delta H < 0$), прямая реакция может протекать самопроизвольно при низкой температуре, поскольку $\Delta H > T\Delta S$ и $\Delta G < 0$. При высокой температуре $\Delta H < T\Delta S$, поэтому прямая реакция не может протекать ($\Delta G > 0$), тогда как обратная реакция термодинамически благоприятна.

Это еще раз подтверждает возможность существования синглетной серы при высоких температурах, поскольку из газовой фазы синглетной сере выгоднее агломерироваться в структуру S_8. В то же время из расчётов следует, что триплетное молекулярное состояние двухатомной серы является термодинамически наиболее выгодным и устойчивым, поэтому триплетная $^3S_2$ ($X\ ^3\Sigma^-_g$) молекула не может трансформироваться в твердую синглетную серу S_8.

Одной из возможных причин существования высокотемпературного метастабильного состояния синглетной серы могут быть кинетические затруднения ее перехода в основное триплетное состояние, когда даже при высокой температуре этот процесс может быть очень медленным и в экспериментальных условиях изучения свойств газообразной серы равновесие не достигается. Формально это означает запрет по спину этого перехода, который может быть снят металлическими катализаторами.

$$^1S_2 \ \xrightarrow{-x} \ ^3S_2 \qquad (4)$$

Однако экспериментальная проверка этого предположения показала [10 – 12], что даже наличие платиновых катализаторов не снижает энергетический барьер и не ускоряет реакцию (4) при температуре 1000 К.

Таким образом, в соответствии с правилом сохранения спинового состояния, в термических процессах диссоциации элементной серы и разложения сероводорода образуется двухатомная сера в *метастабильном синглетном состоянии*, термодинамические параметры которой приведены в справочниках [19]. Ее отнесение к основному триплетному состоянию [20,21] следует признать ***ошибочным***. Прямых экспериментальных доказательств существования двухатомной серы в основном триплетном состоянии в виде изолированного химического вещества в литературе не обнаружено.

2. Низкотемпературное каталитическое разложение сероводорода

При температуре и давлении окружающей среды молекула сероводорода устойчива неопределенно долгое время при отсутствии внешних воздействий. Однако если сероводород пропускать через металлический катализатор при комнатной температуре, то на выходе получаем водород и двухатомную

газообразную серу по реакции (2) [8-15]. Поскольку в данном случае подвод энергии извне отсутствует, но при этом может осуществляться обмен, как веществом, так и энергией с внешней средой, следовательно, реакция может протекать за счет свободной и внутренней энергии сероводорода. Попробуем обосновать этот тезис.

Основной задачей науки о поверхности (surface science) является понимание механизма активации реагирующих молекул и их взаимодействия между собой на хорошо охарактеризованных поверхностях монокристаллов, а также изучение термодинамики этих процессов. В настоящее время возможности экспериментальных методов науки о поверхности достигли предельной разрешающей способности, что в совокупности с мощными комплексами расчетных программ, базирующихся преимущественно на теории функционала плотности, сделало возможным изучение гетерогенной каталитической реакции на атомарно-молекулярном уровне в условиях, близких к реальным каталитическим процессам. За полувековую историю развития науки о поверхности накоплен обширнейший экспериментальный материал в приложении ко многим гетерогенным каталитическим процессам, включая активацию и превращения сероводорода.

Экспериментальное исследование взаимодействия H_2S с поверхностью монокристаллов металлов свидетельствует о легкой диссоциации H_2S на большинстве металлов при температурах, как правило, ниже 185 K. В частности, адсорбция H_2S на поверхности Pt(111) уже при 110 K приводит к полной диссоциации H_2S на поверхностные атомы S и H [24]. При невысоких степенях покрытия адсорбированным H_2S (θ_{H2S} = ~ 0.5 условных единиц, у.е.), после нагревания до 230 K в газовой фазе появляется молекулярный водород, тогда как новый пик десорбции водорода появляется уже при 185 K при увеличении исходной степени покрытия поверхности сероводородом до 1.0 у.е.

При низких покрытиях поверхности монокристалла сероводородом (θ_{H2S} = 0.2 у.е.), в спектрах HREELS* появляется полоса при 375 $см^{-1}$, соответствующая колебаниям Pt – S связи. При увеличении степени покрытия H_2S до 0.5 у.е. и выше, в спектрах появляются две дополнительные полосы при 585 и 685 $см^{-1}$, которые приписаны двум формам колебаний S – H связей в поверхностных структурах. Обе эти полосы исчезают после нагревания поверхности до 185 K, при этом десорбируется молекулярный водород H_2 и появляется единственная полоса, приписанная Pt – S колебаниям в результате роста островков серы [24]. Очень важно, что на металлах вода не диссоциирует на атомы.

Аналогичные исследования на модельных поверхностях свидетельствуют, что H_2S диссоциирует, например, на монокристаллах Pd(111) [25], Ru(110) [26] и InP(100) [27] с образованием поверхностных атомных H и S центров. Другими словами, S – H связи в молекуле H_2S легко разрываются ниже 200 K в результате диссоциации на атомах металлов, атомы серы S остаются на поверхности, а водород H_2 десорбируется в газовую фазу.

Общеизвестно, что любое твердое тело, включая катализаторы, обладает избыточной поверхностной энергией Гиббса G_S, которая характеризует энергию межмолекулярного взаимодействия частиц на поверхности раздела фаз с частицами каждой из контактирующих фаз. Поверхностная энергия может

* - HREELS – high resolution electron energy-loss spectroscopy – спектроскопия высокого разрешения энергетических потерь электронов.

переходить в химическую энергию в результате самопроизвольных процессов, определяемых уменьшением энергии Гиббса, важнейшей из которых (для катализа) является хемосорбция, т.е. поглощение твердым телом веществ из окружающей среды, сопровождающееся образованием поверхностных химических соединений, поэтому хемосорбцию следует рассматривать как химическую реакцию, область протекания которой ограничена поверхностным слоем. Теплоты хемосорбции лежат в пределах 20 – 30 ккал/моль и выше.

Как следует из расчетов DFT [28], адсорбция сероводорода на переходных металлах является экзотермическим процессом, а для Pt(111) она составляет $E_{адс}$ = – 21 ккал/моль. Диссоциация адсорбированного сероводорода на грани Pt (111) протекает в две стадии:

$$H_2S_{(адс)} \rightarrow SH_{(адс)} + H_{(адс)} \qquad (5)$$

$$SH_{(адс)} \rightarrow S_{(адс)} + H_{(адс)} \qquad (6)$$

Реакция (5) является также экзотермическим процессом $\Delta E_{rxn(5)}$ = – 19.6 ккал/моль и протекает с энергетическим барьером E_a = 1.6 ккал/моль. Вторая стадия диссоциации адсорбированного сероводорода (6) протекает практически самопроизвольно с энергией активации $E_a \leq 1$ ккал/моль и изменением полной энергии $\Delta E_{rxn(6)}$ = – 18.2 ккал/моль для Pt(111). Энергетический профиль реакций (5,6) свидетельствует о том, что сероводород легко диссоциирует с образованием атомарных водорода и серы в адсорбированном состоянии, при этом диссоциация сероводорода на атомы не имеет ни термодинамических, ни кинетических ограничений [28].

Таким образом, полная энергия диссоциативной адсорбции сероводорода на поверхности Pt(111) составляет $\Delta E_{diss\text{-}total}$ = ($E_{адс}$ + $\Delta E_{rxn(5)}$ + $\Delta E_{rxn(6)}$) = – 58.8 ккал/моль или для двух молекул H_2S в реакции (2) $\Delta E_{diss\text{-}total}$ = – 117.6 ккал/моль.

С другой стороны, с точки зрения термохимии, энергия химических связей представляет собой одну из основных молекулярных констант, характеризующих особенности строения химических соединений [29, 30]. Энергия диссоциации химической связи D_o определяется как изменение стандартной энтальпии образования продуктов реакции и исходного химического соединения. В реакции (1) энергия диссоциации D_{298} связи HS – H в молекуле H_2S при нормальных условиях составляет 92 ккал/моль (табл. 2) [29], тогда как для диссоциации второй связи S – H требуется лишь 82.3 ккал,моль. В реакции (1) у двух молекул H_2S четыре HS – H связи должны быть разорваны, что дает суммарную энергию диссоциации двух молекул ΣD_{298} = (92.0 + 82.3) x 2 = 348.6 ккал/моль. В то же время образуются две связи H – H (ΣD_{298} = 2 x 104.2 = 208.4 ккал/моль) и одна связь S – S D_{298} = 99.8 ккал/моль (Табл. 2) [29]. Отсюда следует, что энтальпия реакции (1)

$$\Delta H_{rxn(1)} = \Sigma D_{298}(H_2S) - \Sigma D_{298}(\text{продукты}) = 40.4 \text{ kcal/mol} \qquad (7)$$

Другими словами, суммарная энергия диссоциации связей в исходном сероводороде превышает этот показатель для продуктов реакции на ΔD_{298} = 40.4 ккал/моль. Это означает, что исходная молекула H_2S стабильна и не превращается в продукты реакции H_2 и S_2 при комнатной температуре.

Однако в адсорбированном на катализаторе состоянии требуемая энергия для разрыва связей сероводорода может быть получена за счет энергии адсорбции и диссоциации молекулы H_2S до атомарного состояния. Действительно, после диссоциации молекулы сероводорода на атомы на поверхности Pt(111) в результате получаем избыток в энергии

$$\Delta E_{surplus} = (\Delta E_{diss.total} + \Delta D_{298}) = -117.6 + 40.4 = -77.2 \text{ ккал/моль}, \quad (8)$$

которая может быть потрачена для десорбции продуктов реакции (2) в газовую фазу.

Действительно, энергия адсорбции молекулы S_2 на Pt(111) составляет – 45 ккал/моль [31]. Теплота диссоциативной адсорбции H_2 на Pt(111) изменяется в пределах – (9.5 ÷ 12) ккал/моль [32], тогда как молекулярный водород десорбируется с поверхности уже при 260 K [33]. Поэтому после удаления двухатомной серы и двух молекул водорода с поверхности Pt(111) получаем минимальный избыток энергии $\Delta E_{total} = -(8.2 \div 13.2)$ ккал/моль, что означает экзотермизм процесса в целом. Кроме того, дополнительный выигрыш в энергии 12.6 ккал/моль должен появиться в результате перехода двухатомной серы из возбужденного синглетного состояния в ее основное триплетное состояние в реакции (2) (табл. 1), поэтому суммарный экзотермический эффект реакции составляет $\Delta E_{total.max} = -(20.8 \div 25.8)$ ккал/моль.

Таким образом, простейшее рассмотрение захвата[†] поверхностью катализатора свободной и внутренней энергии сероводорода с последующим ее преобразованием и перераспределением в поверхностной химической реакции (2) дает положительный ответ на термодинамическую возможность осуществления этой каталитической реакции при комнатной температуре на металлических катализаторах. В данном случае в полной мере реализуется *Первое начало термодинамики* – закон сохранения энергии для открытых систем: энергия не исчезает и не появляется из ничего. Другими словами, на поверхности катализатора обеспечивается преобразование энергии от экзотермических процессов адсорбции и диссоциации исходных молекул сероводорода на их химическое превращение в конечные продукты реакции – водород и двухатомную серу, и их десорбцию в газовую фазу. В результате замыкания каталитического цикла после десорбции продуктов в газовую фазу получаем экзотермический эффект. Именно такие механизмы инициирования процесса хемосинтеза и преобразования энергии осуществляются в биологических объектах (см. ниже). В газовой фазе этот процесс ***невозможен***.

Вне всякого сомнения, этот механизм реакции требует всестороннего исследования теоретическими и экспериментальными методами с учетом энтропийного фактора и определения свободной энергии Гиббса на всех стадиях каталитического цикла. Если принять во внимание, что энтропия реакции (2) возрастает (число молекул в газовой фазе увеличивается), то при экзотермическом характере этой реакции $\Delta H < 0$, изменение свободной энергии Гиббса будет всегда отрицательным $\Delta G < 0$, что означает самопроизвольное протекание процесса. Ранее такое исследование было выполнено нами на сульфидных катализаторах низкотемпературного разложения сероводорода [34, 35].

[†] Термин *захват энергии* (energy capture) принят в микробиологии и биологической термодинамике для обозначения первой стадии инициирования ферментативного процесса хемосинтеза за счет свободной энергии молекулы субстрата, в данном случае молекулы сероводорода (см. следующий раздел).

3. Некоторые свойства двухатомной триплетной серы

Получаемая в каталитической реакции (2) двухатомная сера находится, вероятнее всего, в основном триплетном состоянии. Этот вывод был сделан на основании исключения из рассмотрения двухатомной синглетной серы, получаемой в термических процессах диссоциации элементной серы и разложения сероводорода. По мере своих экспериментальных и финансовых возможностей мы пытались изучать свойства этого уникального химического соединения для доказательства ее триплетного состояния.

Газообразное состояние двухатомной серы при нормальных условиях было обнаружено нами впервые более 10 лет назад и в настоящее время не вызывает сомнений [8 -15]. Газообразная двухатомная сера S_2 стабильна при температурах до 200 ^oC и выше, имеет резкий тошнотворный запах, при температуре жидкого азота кристаллизуется в виде ажурных белых снежинок, а после нагревания до комнатной температуры сублимируется. Дополнительным аргументом может служить газо-хроматографический – масс-спектрометрический (ГХ-МС) анализ этой газообразной субстанции, где было доказано, что молекула является двухатомной с массой м/е = 64 аем, которая при распаде дает две одинаковые частицы с массой 32 аем. Это полностью исключает ее отнесение к молекуле SO_2.

Очень простой и наглядный эксперимент, который может быть выполнен в любой лаборатории, демонстрирует возможность получения двухатомной газообразной серы из твердой серы в замкнутом объеме без использования специального оборудования [11,12]. Как уже отмечалось выше, прямой переход синглетной серы в предполагаемую триплетную невозможен вследствие необычного ее свойства объединяться в длинно – цепочечные и циклические структуры. Однако этот процесс конверсии синглет $\rightarrow$ триплет удалось осуществить через промежуточную стадию гидрирования расплавленной серы до сероводорода с последующим его разложением на металлических катализаторах при комнатной температуре (рис. 1):

$$1/8\ S_8 + H_2 \xrightarrow{Pt,\ 300oC} \{\ H_2S\ \} \xrightarrow{металл,\ 25oC} \{\ H_2 + ½\ {}^3S_2\ \} \xrightarrow{Al2O3} ½\ {}^3S_2{}^{адс} \quad (9)$$

Полученная в данном эксперименте газообразная сера адсорбируется на поверхности оксида алюминия. В ИК спектрах диффузного отражения желтых гранул Al_2O_3 обнаружена единственная полоса ~ 810 $см^{-1}$, которая приписана валентным колебаниям связи сера – сера в соответствии с ранее сделанными отнесениями [10, 11]. Других полос, таких как колебания S-H и S-O связей, а также колебаний S-S связей в многоатомных молекулах серы [36], обнаружено не было. Следовательно, был сделан вывод, что на оксиде алюминия адсорбирована двухатомная сера. Эта конверсия синглет $\rightarrow$ триплет стала возможной благодаря разложению сероводорода на стружке нержавеющей стали при комнатной температуре вследствие его диссоциативной адсорбции до атомарного состояния серы по реакциям (2), (5) и (6). В других условиях, рассмотренных выше, диссоциации серы или сероводорода на адсорбированные атомы не происходит.

Хорошо известно, что твердая сера практически нерастворима в воде при нормальных условиях, имеются лишь отдельные сведения ее взаимодействия с кипящей водой [37]. Однако существуют коллоидные гидрофобные золи серы S_8 размером 0.1–1.0 микрон, которые термодинамически нестабильны в отношении их превращения в орторомбическую серу S_8 [38].

Одной из важнейших характерных особенностей свойств двухатомной серы, получаемой в реакции (2), является ее хорошая растворимость в воде свыше 5 г серы в литре [39]. Водный раствор серы бесцветен, имеет нейтральный pH как у исходной воды, не имеет полос поглощения в ИК и КР спектрах, показатель преломления соответствует показателю преломления воды. Это характерно для многих растворенных двухатомных газов, не взаимодействующих с водой.

Из насыщенных водных растворов двухатомной серы получена белая глобулярная модификация твердой серы, электронно-микроскопические снимки которой приведены на рис. 2 [39]. Размер белых глобул почти правильной сферической формы достигает 5 – 10 микрон, тогда как наиболее мелкие частицы прозрачны и бесцветны. В энерго-дисперсионном спектре, полученном от глобулы 10 микрон на приставке ЭДС спектрометра INCA Energy - 350 (Oxford Instrument), обнаружены только интенсивные пики от серы, а также слабые сигналы от материала подложки. Никаких других элементов от F до U, включая металлы катализатора, в ЭДС не обнаружено.

Снимки просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции получены на приборе JEM-2010 (JEOL, Япония) с разрешением по решетке 0.14 нм [39]. Было замечено, что электронный пучок может вызывать структурные изменения и испарение образца серы. Поэтому при получении снимков использовали предельно малые интенсивности излучения, исключающие воздействие на образец. Дифракция электронов на отдельной глобуле серы свидетельствует о ее гексагональной структуре с межплоскостными расстояниями 0.45, 0.29 и 0.15 нм. В настоящее время известно более 30 аллотропных модификаций твердой серы [2,3] с изменением цвета от красной до черной, однако белой гексагональной серы в этом списке не обнаружено.

При съемке спектров комбинационного рассеяния (КР) белой серы оказалось, что лазерный луч вызывает ее необратимые изменения, дающие в результате «нормальную» твердую серу. Однако в спектре КР насыщенного водного раствора серы присутствовала единственная полоса 880 $см^{-1}$, которую приписали валентным колебаниям связи сера–сера (ν_{S-S}) в коллоидных частицах – зародышах белого осадка [39]. Отсутствие других полос поглощения однозначно указывает на отсутствие коллоидных частиц S_8 [38] или других фрагментов многоатомных частиц серы [36], а также колебаний связей S–O и S–H. Поэтому было высказано предположение, что белая гексагональная глобулярная сера представляет собой конденсированную фазу S_2.

Общеизвестно, что двухатомная молекула серы не активна в ИК спектрах вследствие отсутствия дипольного момента. В спектрах КР ее водного раствора никаких новых полос, по сравнению с исходной водой, нами также не обнаружено. Отсутствие S – H и S – S колебаний однозначно указывает на то, что в растворе отсутствует сероводород и многоатомные фрагменты серы, а в растворе находится двухатомная молекула, химически не взаимодействующая с водой. Колебания двухатомных газов активны в спектрах КР, однако в ряде случаев они имеют довольно малое сечение комбинационного рассеяния, поэтому чувствительности стандартного КР спектрометра часто бывает не достаточно для измерения линий, относящихся к таким колебаниям. В случае S_2 измерить спектр КР удается, по-видимому, только при возбуждении спектра с помощью определенных линий некоторых лазеров [36].

Однако при растворении двухатомной серы в водных растворах некоторых веществ удается зарегистрировать как КР, так и ИК спектры. В частности, в водном 5 % растворе гидразина, содержащего 0.6 % масс. серы, обнаружены

одиночные полосы поглощения при 679 $см^{-1}$ в КР спектрах и при 662 $см^{-1}$ в ИК спектрах [15]. Отсутствие других полос поглощения однозначно доказывает двухатомную природу растворенного вещества. Расчет DFT частоты валентных колебаний молекулы S_2 дает величину 682 $см^{-1}$ в газовой фазе, которая смещается до 669 $см^{-1}$ при ее растворении в водном гидразине [15], Отметим, что в Рамановских спектрах двухатомной газообразной серы эта полоса находится при 716 $см^{-1}$ [36].

Хорошо известно, что моноэтаноламин (МЭА) широко используется в промышленных процессах для извлечения сероводорода из газовых потоков, поэтому водные растворы МЭА нами были использованы в качестве растворителей при проведении реакции разложения сероводорода в трехфазном режиме. В этом случае удалось достичь конверсии сероводорода 99.6 %, образовавшийся водород выделился в газовую фазу, а двухатомная сера аккумулировалась в растворе [15]. В спектрах ИК раствора, содержащего 1.62 % серы и 5% МЕА, обнаружена слабая полоса при 660 $см^{-1}$, которая приписана валентным колебаниям связи сера – сера (рис. 3). Очевидно, что, как и в случае с водным гидразином, появление данной полосы обусловлено наведенным дипольным моментом двухатомной серы, который появился при образовании координационного комплекса молекулы серы с молекулой растворителя в результате частичного переноса электронной плотности с атома азота гидразина или МЭА на атомы серы (табл. 3). Как уже отмечалось выше, водные растворы серы бесцветны и прозрачны, тогда как ее водные растворы гидразина и МЭА окрашены в желтый цвет. По-видимому, желтая окраска является результатом наведенного дипольного момента молекулы S_2. Это в полной мере относится и к адсорбированному на носителях состоянию серы.

Для осаждения серы из водных растворов МЭА и гидразина, раствор нейтрализовали соляной кислотой до pH = 2, образовавшийся желтый осадок отфильтровали на бумажном фильтре, промыли водой и высушили на воздухе под ИК лампой. Рентгенофазовый анализ показал, что осадок представляет собой орторомбическую модификацию α-серы с параметрами ячейки a = 10.45 Å, b = 12.84 Å, c = 24.46 Å [15]. По-видимому, выделяющейся при нейтрализации растворов энергии оказывается достаточно для того, чтобы образовавшуюся в реакции (2) двухатомную серу в основном триплетном состоянии перевести в возбужденное синглетное состояние, которое лежит выше основного на 12.6 ккал/моль (табл. 1), и которое, в свою очередь, самопроизвольно агломерирует в «нормальную» твердую серу.

Таким образом, двухатомная газообразная сера, впервые полученная нами при низкотемпературном каталитическом разложении сероводорода по реакции (2), является стабильным химическим веществом, хорошо растворимым в воде и образующим из насыщенных растворов новую неизвестную ранее модификацию белой гексагональной серы. Прямых экспериментальных доказательств для ее отнесения к основному триплетному состоянию двухатомной молекулы пока не получено, что обусловлено, в первую очередь, отсутствием целенаправленных экспериментальных исследований этой необычной субстанции.

4. Ассимиляция сероводорода серобактериями

В 1887 г. С.Н. Виноградский впервые доказал возможность получения энергии за счёт окисления сероводорода и использования её для ассимиляции

углекислого газа, открыв, таким образом, *хемосинтез*. Он предложил использовать термин «серобактерии» для микроорганизмов, которые аккумулируют элементную серу в своей ячейке, если они живут в подходящих условиях в воде, содержащих сероводород. *Хемосинтез* — способ автотрофного питания микроорганизмов, при котором источником энергии для синтеза органических веществ из CO_2 служат реакции окисления неорганических соединений. Автотрофы – микроорганизмы, синтезирующие органические вещества из простых неорганических соединений [40].

Хорошо известно [41], что в сероводородных источниках и других водоемах, содержащих сероводород, встречаются в большом количестве неокрашенные микроорганизмы, в клетках которых обнаруживаются капли серы. Эти микроорганизмы, получившие название бесцветных серобактерий, часто образуют массовые скопления в виде пленок, белых налетов и других обрастаний на подводных объектах. Бесцветные серобактерии функционируют при температурах от 4^{o}C до 95^{o}C, в интервале pH от 10.5 до 1.0, а концентрация кислорода может изменяться от насыщенного воздухом до полностью анаэробного уровня [42] – [44]. Сочетание физических, химических и физиологических факторов определяют существование конкретного микробиологического организма в данном климатическом регионе. Представители бесцветных серобактерий широко распространены в водоемах разного типа - пресных, морских, в районах океанических гидротерм и в антропогенных экосистемах. Это нашло свое отражение в многочисленности и многообразии различных типов серобактерий, систематизированных в их классификациях [43, 44].

Наиболее распространенная схема получения энергии для хемосинтеза при ассимиляции сероводорода серобактериями предполагает протекание следующей реакции [41]:

$$2\ H_2S + O_2 \rightarrow\ 2\ \{\ S^0\ \} + 2\ H_2O \qquad (10)$$

Общепринято, что источником водорода в автотрофных серобактериях является сероводород, однако схема образования серы по реакции (9) противоречит этому предположению, поскольку водород расходуется на образование воды. Прямые экспериментальные доказательства реакции (9) в литературе отсутствуют, при этом, как уже отмечалось выше, серобактерии могут функционировать и в анаэробных условиях.

Относительно природы элементной серы, продуцируемой серобактериями, существуют противоречивые мнения. В настоящее время найдены многие микроорганизмы, которые образуют прозрачные капли (глобулы) как внутри (intracellular), так и снаружи (extracellular) клетки бактерии. Бесцветные капли достигают в диаметре 1 микрона, имеют сферическую или эллипсоидальную форму и являются гидрофильными. Данная элементная сера (ее принято обозначать бактериальной серой S^0) принципиально отличается по свойствам от «нормальной» неорганической серы. В частности, плотность глобул серы 1.22 г/см^3, получаемых бактериями, ниже, чем плотность орторомбической серы 2.07 г/см^3, и они проявляют гидрофильные свойства в отличие от хорошо известной гидрофобности неорганической твердой серы [45]. В процессе сушки глобулы превращаются в обычную кристаллическую серу S_8.

Различные модели природы бактериальной серы S^0 рассмотрены в [46]. Жидкокристаллическая модель отклонена ввиду высокой плотности жидкой серы 1.80 г/см^3 в тройной точке плавления 115^{o}C и ее гидрофобности. По разным

причинам отклонены также ионные полисульфиды, неорганические и органические полисульфаны. Наиболее подходящей признана модель политионатов $S_n(SO_3)_2^{2-}$, в которых число атомов серы в цепочке может достигать 140. Однако целенаправленное исследование бактериальной серы с помощью ионной хроматографии [47] не обнаружило ни политионатов, ни полисульфидов, ни каких-либо других полисульфидных соединений. Поэтому высказано предположение, что глобула S^0 состоит из капель «нормальной» серы (1/3 объема) и воды (2/3 объема). Каждая капля серы покрыта монослоем некоего амфифильного соединения (например, полисульфиды или политионаты), которое невозможно выделить вследствие низкой концентрации, однако оно придает глобуле гидрофильные свойства. В другой модели предполагается, что частицы серы покрыты монослоем органического поверхностно-активного полимерного вещества, наиболее вероятно – протеином [41]. Другие экзотические формы бактериальной серы рассмотрены в [44].

Таким образом, основным отличительным признаком глобул серы, образующихся в процессе хемосинтеза при ассимиляции сероводорода серобактериями, независимо от их природы, происхождения и среды обитания, является их сферическая форма и гидрофильный характер бесцветных коллоидных частиц [41 – 47]. Доказано также, что сера в этих глобулах находится в нуль-валентном состоянии, но никак не в окисленной или восстановленной форме [48] [49].

Подобие морфологии гидрофильных глобул белой серы, полученных нами из насыщенных водных растворов при разложении сероводорода (рис. 2), с глобулами биологической серы, продуцируемых серобактериями [41 - 47], позволяют сделать заключение, что при ассимиляции сероводорода бесцветными серобактериями при температуре окружающей среды, по-видимому, также образуется двухатомная сера в основном *триплетном* состоянии:

$$2\ H_2S \xrightarrow{\text{серобактерии}} 2\ H_2{}^* + \{\ {}^3S_2\ \}^{(\text{глобулы})} \qquad (11)$$

в результате нуклеации двухатомной серы в виде конденсированной гидрофильной фазы S_2. Образующийся активированный водород участвует в реакциях хемосинтеза:

$$H_2{}^* + CO_2 \xrightarrow{\text{ферменты серобактерий}} \{\ HCOOH\ \}\ (\text{углеводы}) \qquad (12)$$

Поскольку сферическая форма и гидрофильность глобул бесцветной серы, продуцируемых серобактериями, не зависят от их природы и среды обитания, то напрашивается вывод, что реакция (11) может протекать как в анаэробных условиях, так и в присутствии кислорода. При этом объясняется и роль водорода: активированный в момент образования водород участвует в каталитических реакциях хемосинтеза углеводов с участием ферментов серобактерий (12). Безусловно, данная гипотеза требует тщательного и всестороннего исследования.

Прошло уже 130 лет со дня открытия С.Н. Виноградским процесса хемосинтеза с участием сероводорода. В настоящее время не вызывает сомнения тот факт, что сероводород является для серобактерий первичным источником энергии для синтеза органических соединений из CO_2. Однако в отличие от других хемосинтезирующих микроорганизмов (метанобактерий, железобактерий, цианобактерий и др.), серобактерии изучены крайне мало, что обусловлено экспериментальными трудностями их культивирования и исследования в лабораторных условиях. В частности, отсутствуют данные о природе ферментов в многочисленных видах и типах серобактерий, функционирующих в различных средах обитания, и о природе атомов металлов,

катализирующих в составе этих ферментов процессы хемосинтеза. Поэтому механизмы хемосинтеза с участием серобактерий даже не обсуждаются в научной литературе. В связи с этим, изложенный материал позволяет предложить альтернативу изучения термодинамики и механизма биологических процессов хемосинтеза с участием сероводорода на примере модельных гетерогенных катализаторов, разлагающих сероводород при температуре окружающей среды.

Бактерии являются простейшими существами, обладающими всеми важнейшими признаками живого организма, для своей жизнедеятельности они используют возможность захвата, преобразования и хранения энергии различных видов в соответствии с информацией, закодированной в их генетическом материале [50]. Именно эти процессы захвата и преобразования энергии микроорганизмами являются объектом исследования биологической термодинамики. Отличительными чертами биологической термодинамики является то, что рассматриваемые ею системы открыты для потоков вещества и энергии, процессы, протекающие в живых организмах, далеки от равновесия и имеют необратимый характер, а сами биологические системы гетерофазны, структурированы и могут иметь небольшое ограниченное число молекул.

Для описания свойств живых систем применяют термодинамику необратимых процессов, где важным понятием является стационарное состояние системы [50]. В отличие от термодинамического равновесия, стационарное состояние характеризуется постоянным притоком веществ в систему и удалением продуктов реакции, непрерывной затратой свободной энергии, которая поддерживает постоянство концентраций веществ в системе, и постоянством термодинамических параметров (включая внутреннюю энергию и энтропию) [50]. Важно, что открытая биологическая система может существовать только за счет притока энергии извне и оттока энергии в окружающую среду. Внутренние метаболические процессы также сопровождаются превращениями одних форм энергии в другие. Работоспособность биологических систем, обусловленная наличием свободной энергии, определяется градиентами, которые являются результатом неравновесного распределения вещества в биологической системе и непрерывного его переноса из одной части системы в другую.

Как уже отмечалось выше, изучение механизма хемосинтеза с участием серобактерий, а также изучение самих серобактерий современными методами является очень непростой экспериментальной задачей вследствие сложности молекулярной структуры серобактерий и их неустойчивостью вне среды их обитания. Кроме того, открытым остается вопрос о природе каталитических центров ферментов, входящих в состав серобактерий. Твердые катализаторы могут в этом случае выступать в качестве модельных объектов, с помощью которых можно будет изучать биологическую термодинамику и механизмы реакций хемосинтеза при температуре и давлении окружающей среды. В отличие от серобактерий, структура активного компонента твердых катализаторов может быть детально изучена современными методами, при этом не требуется создания каких-то специфических условий для их функционирования в условиях катализа. В то же время, для них в полной мере применимы калориметрия и кинетические методы исследования, что очень важно для изучения термодинамики процесса хемосинтеза.

Как было показано в предыдущем разделе, самопроизвольный процесс диссоциации сероводорода на атомы на поверхности металлических катализаторов сопровождается значительным выделением энергии $\Delta E_{\text{diss-total}} = -$

117.6 ккал/моль для двух молекул сероводорода. Эта запасенная катализатором энергия может быть использована для активации молекулы CO_2 в сопряженном процессе хемосинтеза органических молекул с участием активированного водорода по реакции (12). В отсутствие сопряжения, взаимодействие водорода с CO_2 требует высокой температуры и давления. Поэтому использование гетерогенных катализаторов в качестве модельных объектов хемосинтеза может открыть перспективную возможность создания новых каталитических систем активации молекулы CO_2 в мягких условиях.

В основу данного подхода следует положить фундаментальную концепцию академика Г.К. Борескова о единстве сущности гомогенного, гетерогенного и ферментативного катализа как явления природы [51]. Согласно его определению сущности каталитического действия, **катализ** это:

*«**возбуждение** химических реакций **или** изменение их скорости под влиянием веществ – катализаторов, многократно вступающих в промежуточное химическое взаимодействие с участниками реакции…»* [51].

Это означает, что для низкотемпературных каталитических процессов, протекающих при температуре окружающей среды и атмосферном давлении, в отсутствие подвода энергии извне, реакции протекают за счет свободной и внутренней энергии молекул субстрата. При этом твердый катализатор или фермент обеспечивает захват энергии субстрата (диссоциативная адсорбция) и ее ввод (input) в каталитическую или биологическую систему, где энергия преобразуется в другие виды внутренней энергии – разрыв старых и образование новых химических связей, а также десорбция продуктов реакции. Низкотемпературное каталитическое разложение сероводорода является, по-видимому, первым примером использования принципов биологической термодинамики для обоснования возможности осуществления гетерогенной каталитической реакции.

5. Заключение

В настоящее время нам известен единственный способ получения двухатомной газообразной серы в основном триплетном состоянии, стабильной молекулы, существующей при нормальных условиях неопределенно долгое время, путем низкотемпературного каталитического разложения сероводорода. Однако в живой природе эта ферментативная реакция, судя по всему, осуществляется уже миллионы лет с участием серобактерий (рис. 4). Токсичный и «бесполезный» сероводород, не нашедший практического применения в жизнедеятельности человека, оказался той самой субстанцией, которая лежит в основе созданного природой процесса хемосинтеза органического вещества из CO_2, заложившего фундамент биологической жизни на Земле. В отличие от своего химического аналога – воды, которая является первоосновой существования биологических организмов, H_2S является поставщиком энергии и водорода для обеспечения жизнедеятельности этих организмов. По-видимому, исключительно важная роль сероводорода является следствием уникального свойства этой субстанции – стандартная энтальпия образования H_2S ($\Delta_f H^o_{298}$= − 4.82 ккал/моль) является наименьшей среди всех известных источников водорода, что означает минимальные энергозатраты при расщеплении этой молекулы. Движущей силой разложения сероводорода в природе является образование продуктов реакции в основном электронном состоянии (т.е. имеющих минимальную свободную

энергию) – синглетного водорода и двухатомной серы в основном триплетном состоянии. В то же время, ежегодный прирост объемов сероводорода, образующегося в результате деятельности сульфатвосстанавливающих бактерий, оценивается в сотни миллионов тонн, что обеспечивает непрерывный круговорот сероводорода в природе.

Наши выводы существования триплетной серы базируются на наших экспериментальных, но косвенных доказательствах, а также на анализе многочисленных весьма противоречивых литературных данных. Для получения прямых доказательств наших выводов и предположений требуется постановка систематических целенаправленных экспериментальных и теоретических исследований. Поэтому основную цель этого обзора будем считать достигнутой, если сформулированные вопросы вызовут интерес у читателей для постановки исследований в этой новой и малоизвестной области химии серы.

Особый интерес представляют стандартные термодинамические параметры основного триплетного состояния двухатомной серы $\{S_2 X^3\Sigma^-_g\}$, которая в настоящее время может быть получена только (?) при низкотемпературном каталитическом разложении сероводорода. Приведенная в справочниках стандартная энтальпия образования двухатомной серы относится к возбужденному синглетному состоянию $\{S_2\ a\ ^1\Delta_g\}$ этой молекулы. Однако, исходя из аналогии с молекулярным кислородом (табл. 1), стандартная энтальпия образования триплетной серы должна быть также приравнена нулю, как и для всех двухатомных газов:

$$\Delta_f H^o_{298}\ (S_2\ X\ ^3\Sigma^-_g) = 0$$

В то же время, общепринятой термодинамической точкой отсчета является твердая орторомбическая α-сера. Для разрешения этой весьма непростой конфликтной ситуации следует сравнить полную энергию твердой α-серы с полной энергией 4-х молекул двухатомной триплетной серы. Нами были сделаны попытки рассчитать полную энергию циклоктасеры доступными квантово-химическими методами, однако пока безуспешно. Поэтому этот вопрос остается открытым.

6. Литература

1. Steudel R. Reviews and Monographs on the Chemistry of Sulfur Compounds. http://www.researchgate.net/publication/283548112. DOI: 10.13140/RG.2.1.3119.3046.
2. Meyer B. Elemental Sulfur. Chem Rev. 1976;76:367 – 388.
3. Steudel R, Eckert B. Solid Sulfur Allotropes. Top Curr Chem. 2003; 230:1–79. DOI 10.1007/b12110.
4. Steudel R, Steudel Y, Wong MW. Speciation and Thermodynamics of Sulfur Vapor. Top Curr Chem. 2003; 230:117–134. DOI: 10.1007/b12405.
5. Kaloidas VE, Papayannakos NG. Hydrogen production from the decomposition of hydrogen sulfide. Equilibrium studies on the system $H_2S/H_2/S_i$, (i =1,…,8) in the gas phase. Int J Hydrogen Energy. 1987;12: 403-409.
6. Zaman J, Chakma A. Production of hydrogen and sulfur from hydrogen sulfide. Fuel ProcTechnol. 1995;41:159–198.
7. Luinstra EA. Hydrogen from H2S: technologies and economics. Sulfotech Res, Calgary. 1995. Available from: http://www.worldcat.org/title/hydrogen-from-h2s-technologies-andeconomics/oclc/70412892.
8. Startsev AN, Kruglyakova OV, Chesalov YuA, Ruzankin SPh, Kravtsov EA, Larina TV, Paukshtis EA. Low temperature catalytic decomposition of hydrogen sulfide into hydrogen and diatomic gaseous sulfur. Top Catal. 2013;56:969–980.
9. Startsev AN, Kruglyakova OV. Diatomic gaseous sulfur obtained at low temperature catalytic decomposition of hydrogen sulfide. J Chem Chem Eng. 2013;7:1007–1013.
10. Startsev AN, Kruglyakova OV, Ruzankin SPh, Bulgakov NN, Chesalov YuA, Kravtsov EA, Jeivot VI, Larina TV, Paukshtis EA. Peculiarity of low temperature catalytic decompositionof hydrogen sulfide. Russ J Phys Chem. 2014;88:943–956 (in Russian).. DOI: 10.7868/S004445371406034X.
11. Startsev AN, Bulgakov NN, Ruzankin SPh, Kruglyakova OV, Paukshtis EA. The reaction thermodynamics of hydrogen sulfide decomposition into hydrogen and diatomic sulfur. J Sulfur Chem. 2015;36:234–239.
12. Startsev AN. Low-Temperature Catalytic Decomposition of Hydrogen Sulfide into Hydrogen and Diatomic Gaseous Sulfur. Kinetics Catalysis. 2016; 57: 511–522. DOI**:** 10.1134/S002315841604011X.
13. Startsev AN. The Reaction Mechanisms of H_2S Decomposition into Hydrogen and Sulfur: Application of Classical and Biological Thermodynamics. J Thermodyn Catal. 2017; 8: 2. DOI: 10.4172/2157-7544.1000186.
14. Startsev AN. Hydrogen sulfide as a source of hydrogen production. Russ Chem Bull. 2017;66:1378–1397. DOI: 10.1007/s11172-017-1900-y. https://link.springer.com/journal/11172
15. Startsev AN, Kruglyakova OV, Chesalov YuA, Paukshtis EA, Avdeev VI, Ruzankin SPh, Zhdanov AA, Molina IYu, Plyasova LM. Low temperature catalytic decomposition of hydrogen sulfide on metal catalysts under layer of solvent. J Sulf Chem. 2016; 37: 229-240. DOI: 10.1080/17415993.2015.1126593.
16. Swope WC, Lee Y-P, Schaefer HF. III. Diatomic sulfur: Low lying bound molecular electronic states of S_2. J Chem Phys. 1979;70: 947-953.

17. Rau H, Kutty TRN, de Carvalho JRFG. Thermodynamics of sulfur vapors. J Chem Thermodynamics. 1973; 5: 833-844.

18. Evans WH, Wagman DD. Thermodynamics of some simple sulfur-containing molecules. J Res Nat Bur Stand. 1952; 49:141-148.

19. Benson SW. Thermochemistry and Kinetics of Sulfur-Containing Molecules and Radicals. Chemical Reviews. 1978; 78: 23-35.

20. Abu-Yousef IA. The organic chemistry of diatomic sulfur. J Sulfur Chem. 2006;27: 87-119. DOI: 10.1080/17415990600556349.

21. Zysman-Colman E, Harpp DN. Fascinating Organosulfur Functionalities: Polychalcogens As Diatomic Sulfur Sources. Heteroatom Chem. 2007;18: 449-459.

22. Kearns DR. Physical and chemical properties of singlet molecular oxygen. Chem Rev. 1971; 71: 395—427. DOI: 10.1021/cr60272a004.

23. Schweitzer C, Schmidt R. Physical Mechanisms of Generation and Deactivation of Singlet Oxygen. Chem Rev. 2003; 103: 1685-1757. DOI: 10.1021/cr010371d .

24. Koestner RJ, Salmeron M, Kollin EB, Gland JL. Adsorption and surface reactions of H_2S on clean and S-covered Pt(111). Surf Sci. 1986;172: 668-690.

25. Speller S, Rauch T, Bomermann J, Borrmann P, Heiland W. Surface structures of S on Pd(111). Surf Sci., 1999; 441:107-116.

26. Fisher GB. Photoemission studies of H_2S, H_2 and S adsorbed on Ru(110): Evidence for an adsorbed SH species. Surf Sci. 1979; 87: 215-227.

27. Hung W-H, Chen H-C, Chang C-C, Hsieh J-T, Hwang H-L. Adsorption and decomposition of H_2S on InP(100). J Phys Chem. B1999; 3663-3668.

28. Alfonso DR. First-principles studies of H_2S adsorption and dissociation on metal surfaces. Surf Sci, 2008;602 :2758–2768. DOI: 10.1016/j.susc.2008.07.001.

29. Gurvich LV, Karachentsev GV, Kondratiev VN, Lebedev YuA, Medvedev VA, Potapov VK, Chodeev YuS. Energies of chemical bond dissociations. Handbook. Nauka. Moscow. 1974. 351 p.

30. Darwent BdeB. Bond Dissociation Energies in Simple Molecules. 1970. NSRDS - NBS 31. Washington, DC: U.S. National Bureau of Standards. LCCN 70602101.

31. Rodriguez JA, Hrbek J, Kuhn M, Jirsak T, Chaturvedi S, Maiti A. Interaction of sulfur with Pt(111) and Sn/Pt(111): Effects of coverage and metal–metal bonding on reactivity toward sulfur. J Chem Phys. 2000; 113: 11284-11292.

32. Christmann K, Ertl G. Interaction of hydrogen with Pt(111): The role of atomic steps. Surf. Sci. 1976; 60: 365-384.

33. Poelsema B, Lenz K, Comsa G. The dissociative adsorption of hydrogen on defect-"free"Pt(111). J Phys: Condens Matter. 2010; 22: 1-10.

34. Startsev AN, Zakharov II, Voroshina OV, Pashigreva AV, Parmon VN. Low-Temperature Decomposition of Hydrogen Sulfide under the Conditions of Conjugate Chemisorption and Catalysis. Doklady Phys Chem. 2004; 399: 283-286.

35. Startsev AN, Zakharov II, Voroshina OV, Pashigreva AV, Chashkova NA, Parmon VN. Molecular mechanism of Low-Temperature Decomposition of Hydrogen Sulfide under the Conditions of Conjugate Chemisorption and Catalysis. Russ J Phys Chem. 2006; 80: 1589-1596.

36. Trofimov BA, Sinegovskaya LM, Gusarova NK. Vibrations of the S−S bond in elemental sulfur and organic polysulfides: a structural guide. J Sulfur Chem. 2009; 30: 518–554. DOI: 10.1080/17415990902998579.

37. Pryor WA. Mechanisms of sulfur reactions. McGraw Hill Book Co., Inc., N.Y. 1962.

38. Steudel R. Aqueous Sulfur Sols. Top Curr Chem. 2003; 230:153–166. DOI 10.1007/b12113.

39. Startsev AN, Kruglyakova OV, Chesalov Yu A, Serkova AN, Suprun EA, Salanov AN, Zaikovskii VI. Aqueous solutions of sulfur produced via low temperature hydrogen sulfide catalytic decomposition. Russ J Phys Chem. 2015;89:19–23.

40. Autotrophic Bacteria. Schlegel, H.G.; Bowien, B. (Eds.), 1989. Madison, WI; Science Tech Publishers.

41. Kleinjan WE, de Keizer A, Janssen AJH. Biologically produced sulfur. Top Curr Chem. 2003; 230:167 -188. DOI 10.1007/b12114.

42. Sorokin DYu, Banciu H, Robertson LA, Kuenen JG. Haloalkaliphilic Sulfur-Oxidizing Bacteria. Prokaryotes. 2006; 2:969-984. DOI: 10.1007/0-387-30742-7_30.

43. Robertson LA, Kuenen JG. The Colorless Sulfur Bacteria. Prokaryotes. 2006; 2: 985–1011. DOI: 10.1007/0-387-30742-7_31.

44. Dahl Ch, Prange A. Bacterial sulfur globules: Occurrence, Structure and Metabolism. In: Inclusions in Prokaryotes (J.M. Shively, Ed.). 2006. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg. P. 22 – 51. DOI 10.1007/7171_002.

45. Guerrero R, Mas J, Pedros-Alio C. Buoyant density changes due to intracellular content of sulfur in *Chromatium warmingii* and *Chromatium vinosum*. Arch Microbiol, 1984; 137: 350-356.

46. Steudel R. On the Nature of the “Elemental Sulfur” (S^0) Produced by Sufur-oxidizing Bacteria – a Model for S^0 Globules. In: Autotrophic Bacteria. Schlegel, H.G.; Bowien, B. (Eds.), 1989. Madison, WI; Science Tech Publ. Ch. 16, p. 289-303.

47. Steudel R, Holdt G, Visscher PT, van Gemerden H. Search for polythionates in culture of *Chromayium vinosum* after sulfide incubation. Arch Microbiol. 1990;153: 432-437.

48. Pickering J, George GN, Yu EY, Brune DC, Tuschak Ch, Overmann J, Beatty JT, Prince RC. Analysis of Sulfur Biochemistry of Sulfur Bacteria Using X-ray Absorption Spectroscopy. Biochemistry. 2001; 40: 8138-8145.

49. Pasteris JD, Freeman JJ, Goffredi SK, Buck KR. Raman spectroscopic and laser scanning confocal microscopic analysis of sulfur in living sulfur-precipitating marine bacteria. Chem Geology. 2001;180: 3-18.

50. Haynie DT. Biological Thermodynamics. Second edition. 2008. Cambridge University Press. The Edinburgh Building, Cambridge CB2 8RU, UK.

51. Боресков ГК. Гетерогенный катализ. М., Наука, 1986. с. 3.

Табл. 1. Сопоставление энергии возбуждения трех наиболее достоверно изученных низколежащих молекулярных орбиталей S_2 молекулы с молекулой кислорода O_2 (в $см^{-1}$) [16].

T_e – энергия электронного терма

Терм	T_e* O_2	T_e* S_2
$c\ ^1\Sigma^-_u$	33 057	20 203
$b\ ^1\Sigma^+_g$	13 195	7 981
$a\ ^1\Delta_g$	7 923	4 395
$X\ ^3\Sigma^-_g$	0	0

Табл. 2. Энергии разрыва химической связи (ккал/моль) при 0 К и 298 К [29].

Реакция диссоциации связи	D_o	D_{298}
$S_2 \rightarrow S + S$	98,5	99.8
$H_2 \rightarrow H + H$	103.3	104.2
$H_2S \rightarrow HS + H$	90.7	92.0
$SH \rightarrow S + H$	81.4	82.3

Таблица. 3. Расчёты DFT свободной молекулы триплетной двухатомной серы и ее координационных комплексов с водными растворами гидразина и МЭА [15].

Структура	Межатомные расстояния S – S, Å	Заряды на атомах серы в S_2 молекуле (координированный/ терминальный)	Частота валентных колебаний (интенсивность, усл. ед.)	$\Delta E_{ст}$,** ккал/моль
S_2	1.927	0.0 / 0.0	682 (0.0)	
ГГ* + S_2	1.932	– 0.01 / – 0.04	669 (5.6)	– 1.6
МЭА + S_2	1.927	– 0.02/ – 0.03	672 (4.1)	–1.2

* - ГГ – гидразин гидрат, N_2H_4. H_2O.

** - $\Delta E_{ст}$, Энергия стабилизации координационных комплексов

Рисунки

В три пробирки длиной ~ 30 см загрузили ~ 0.4 г твердой серы и в две из них добавили кусочки платины. В центре пробирок разместили стружку из нержавеющей стали, а сверху на стружку поместили стеклянные патроны с прокаленным оксидом алюминия. Все пробирки вакуумировали до остаточного давления 10^{-2} мм рт. ст. и затем в две из них добавили ~ 100 мм рт. ст. водорода, в третьей пробирке водород отсутствовал и реакцию проводили в вакууме. Затем нижнюю часть всех пробирок вместе нагрели до ~ 300^{o}C в течение ~ 2 часов. Основная часть серы сублимировалась и сконденсировалась в виде кольца из оранжево-желтых капель. Патроны с оксидом алюминия находились значительно выше зоны конденсации серы и не изменили окраски в двух контрольных опытах, где не было либо платины, либо водорода. Однако в пробирке с платиной и водородом наблюдали пожелтение оксида алюминия, его привес составил 14.35 мг или ~ 1 % масс. Окраска желтых гранул оксида алюминия оказалась равномерной как по высоте патрона, так и по радиусу гранулы.

Рис. 1. Простейшее устройство для получения двухатомной газообразной серы из твердой серы [11,12].

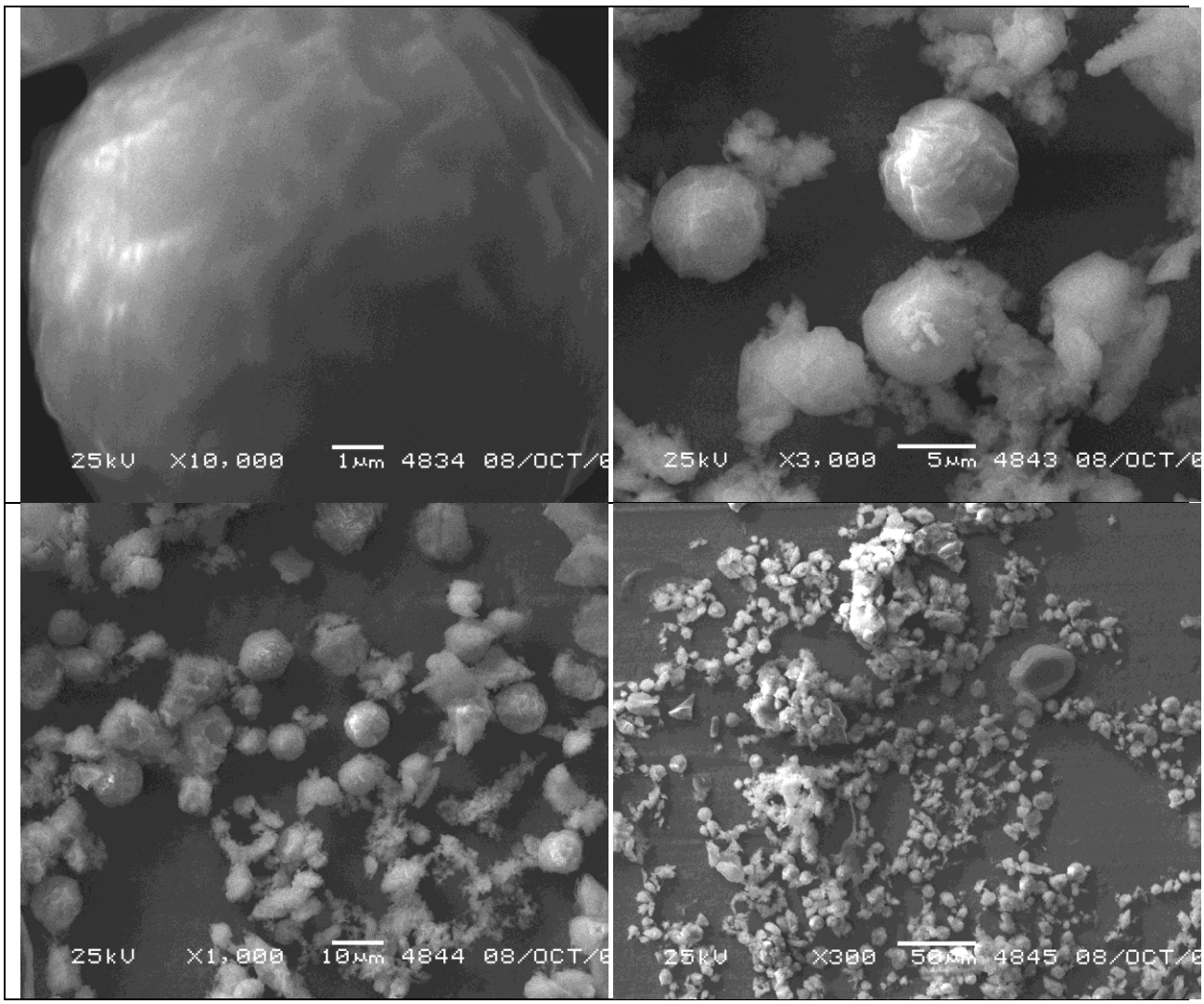

Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки белой серы, полученные на растровом микроскопе (JSM-6460LV) JEOL [39].

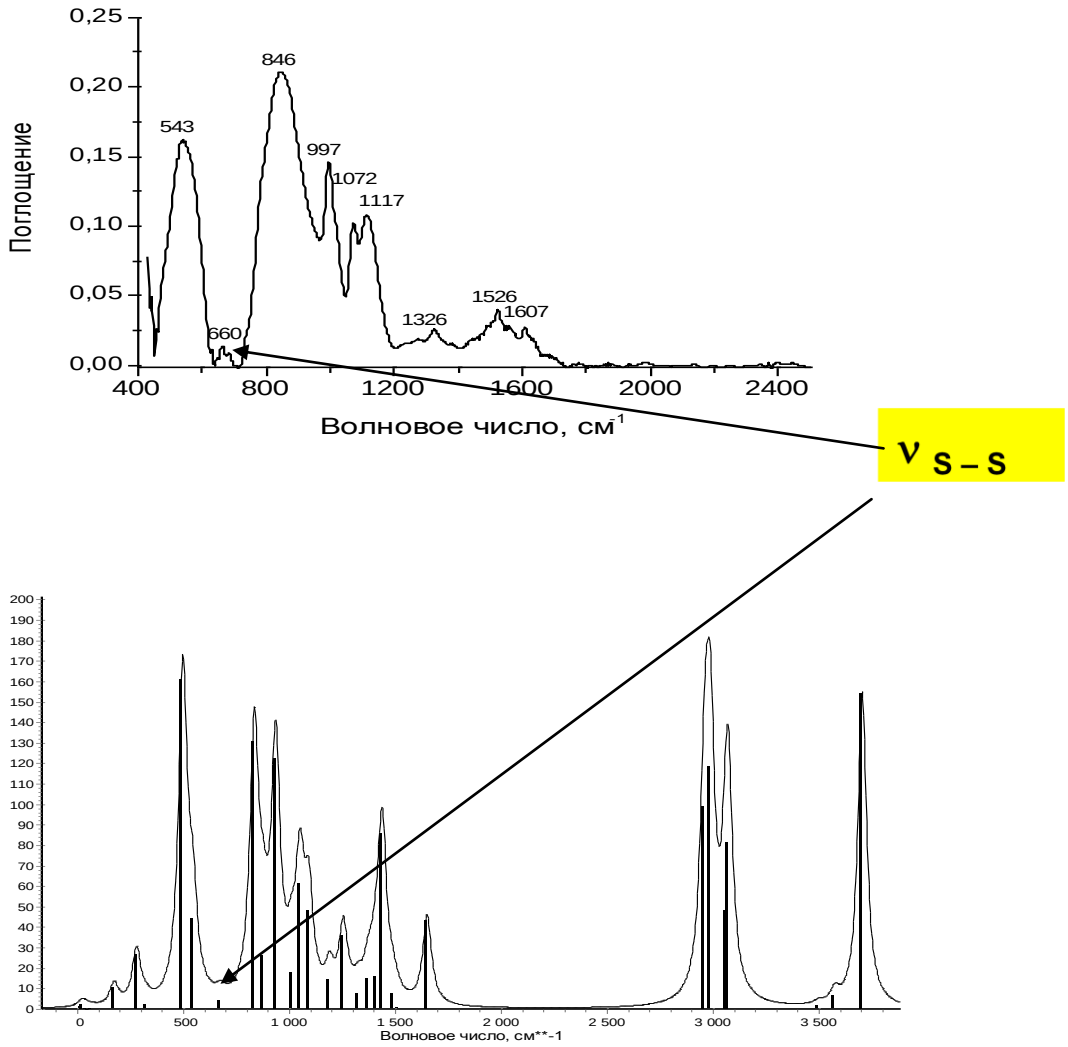

Рис. 3. Сравнение экспериментального ИК спектра (вверху) с расчетным спектром, выполненном методом DFT, двухатомной триплетной серы, растворенной в 5 % водном растворе моноэтаноламина (МЭА) [15].

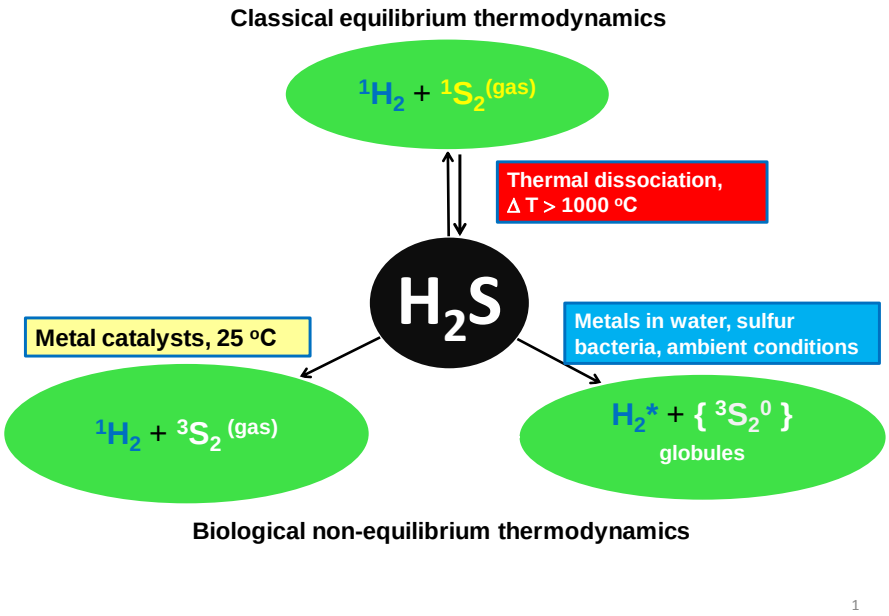

Рис. 4. Схема получения двухатомной газообразной серы из сероводорода.