

Mitteilung aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität
Heidelberg

Beiträge zur Chemie des Schwefels

II. Zur Kenntnis der Fluoride und Oxyfluoride des Schwefels

Von Max Trautz und Kurt Ehrmann

Mit 11 Figuren

(Eingegangen am 28. Dezember 1934)

Inhalt: I. Bisheriger Stand der Kenntnis: 1. Binäre Fluoride: a) SF_6 ; b) SF_4 ; c) S_2F_2 ; d) SF_2 . 2. Oxyfluoride: e) SO_2F_2 ; f) SOF_2 ; g) $SO_2 \cdot OH \cdot F$. Anhang: Darstellungsweisen binärer Schwefelfluoride. — II. Aufgaben bei Erforschung des Systems Schwefel-Fluor. — III. Über Sulfurylfluorid, SO_2F_2 : a) Reindarstellung des Gases; b) Schmelzpunkt, Siedepunkt und Dampfdichte; c) Löslichkeit und Hydrolyse; d) Thermische Zersetzung. — IV. Gleichgewichte im System Schwefel-Fluor (analog S-Cl). — V. Untersuchungen an Schwefelfluorür, S_2F_2 : a) Darstellung und Definierung der Substanz (Schmelzpunkt, Siedepunkt, Dampfdichte, Analyse); b) Thermischer Zerfall des Schwefelfluorürs; Einleitung: 1. Zerfall durch Erhitzen (Druckkurve, Zerfallsgebiet); 2. Zerfall im elektrischen Funken. 3. Ergebnisse aus 1 und 2. c) Reaktion des Schwefelfluorürs mit anderen Gasen: 1. mit SiF_4 ; 2. mit SO_2 ; 3. mit O_2 ; 4. mit H_2 . d) Allgemeine Eigenschaften des Schwefelfluorürs. — VI. *p, T*-Diagramme. — Dampfdruckkurven: a) $S_2F_2-SF_2$; b) S_2Br_2 . — VII. Vergleichung der Schwefelfluoride untereinander und mit den übrigen Halogeniden der 6. Gruppe des periodischen Systems. — VIII. Zusammenfassung. — IX. Literaturverzeichnis.

I. Bisheriger Stand der Kenntnis

Man kennt bisher die Fluoride:

Schwefelhexafluorid, SF_6 ;

Schwefeltetrafluorid, SF_4 ;

Schwefeldifluorid, SF_2 , ist noch nicht rein dargestellt;

Schwefelfluorür, S_2F_2 .

Polythionfluoride hat man vermutet.

Von Oxyfluoriden sind bisher bekannt:

Sulfurylfluorid, SO_2F_2 ;
Thionylfluorid, SOF_2 ;
Fluorsulfonsäure, $\text{SO}_2\cdot\text{OH}\cdot\text{F}$.

Andere Oxyfluoride hat man vermutet. Alle S-Fluoride sind farblos und leicht flüchtig.

1. Binäre Fluoride

a) Schwefelhexafluorid, SF_6

Es kann durch direkte Synthese aus den Elementen gewonnen werden, mit etwa 90% Ausbeute, oder aus RuF_6 mit Schwefel (neben anderen Fluoriden)(1), als geruchloses, auffallend beständiges Gas. Die Dampfdruckkurve wurde von Schumb und Gamble(4) (vgl. Tabelle) bis hinauf zu 3 Atm. gemessen (vgl. auch Abschnitt *p, T*-Diagramme). Für die Bildungswärmen von SF_6 , SeF_6 , TeF_6 fanden Don Yost und Claussen (vgl. oben)(8):

SF_6	262
SeF_6	246 Cal/Mol (für Gas): Up, Zimmertemperatur
TeF_6	315

L. O. Brockway und L. Pauling (9) machten an SF_6 , SeF_6 und TeF_6 Elektronenbeugungs-Aufnahmen. Sie sprechen für oktaedrischen Aufbau. Die Atomabstände werden:

S—F:	$1,58 \pm 0,03 \text{ \AA}$;
Se—F:	$1,70 \pm 0,03 \text{ \AA}$;
Te—F:	$1,84 \pm 0,03 \text{ \AA}$.

Der Ionenradius für F' beträgt nach Goldschmidt $1,33 \text{ \AA}$. Es berechnet sich also:

S^{6+}	. . .	$0,25 \text{ \AA}$ (0,29);
Se^{6+}	. . .	$0,37 \text{ \AA}$ (0,42);
Te^{6+}	. . .	$0,51 \text{ \AA}$ (0,56).

Werte für S^{6+} , Se^{6+} , Te^{6+} liegen nach Goldschmidt nicht vor, wohl aber von Pauling (eingeklammerte Zahlen). Mit diesen Werten stimmen die gefundenen Zahlen also soweit gut überein.

Die chemischen Eigenschaften hat bereits Moissan (2, 3) eingehend studiert: SF_6 ist außerordentlich reaktionsträge. Erhitzen bis 800° , stille elektrische Entladung und schwache Funken sind ohne Einwirkung; erst sehr heiße, kondensierte

Funken zerstören das Gas unter Mitwirkung des Glases. H_2 und O_2 reagieren erst bei Funkenentladungen mit dem Gas; mit O_2 entsteht dabei hauptsächlich SOF_2 . Am leichtesten reagiert Schwefel; über 400° zerstört er das Gas völlig. Ähnlich verhält sich H_2S . Die übrigen Elemente sind ohne Einwirkung. Von den Metallen greifen nur die geschmolzenen Alkalimetalle und die Erdalkalimetalle bei Rotglut an. Wasser, Laugen, selbst geschmolzenes Ätzkali sind ohne Einwirkung.

Das SF_6 fand auch schon praktische Anwendung, z. B. als Kältemittel für Kompressionskältemaschinen (10) und als Feuerlöschmittel (11), wegen seiner Inaktivität.

Physikalische Daten von SF_6

		T abs.	Druck mm Hg	Literatur
Kritischer Punkt .	—	327,2	?	Prideaux (5)
Siedepunkt . . .	—	211,2	760	Moissan u. Lebeau (2, 3)
	—	209,4	766	Schumb u. Gamble (4)
Schmelzpunkt . .	—	219,2	?	Prideaux (5, 6)
	—	222,4	1710	Schumb u. Gamble (4)
Spez. Gew. fest .	?	?	?	—
„ „ flüssig .	1,91	223,3	?	} Prideaux (5)
Molarvolumen . .	76,5	—	—	
DD. gemessen . .	5,03	273,2	760	Moissan u. Lebeau (2, 3)
(theor.: 5,047)	5,106	293,2	753,5	Schumb u. Gamble (4)
Ausdehnungskoeffizient	0,027	254,7	?	Prideaux (5)
		bis 303,2		
Brechungsindex .	$n_D: 1,000783$	273,2	760	} Cuthbertson u. Metcalfe (7)
Molarrefraktion .	11,7	—	—	
Bildungswärme U_p				
$\{S\}_{rh} + 3 \{F_2\} \rightarrow \{SF_6\}$	262 Cal/Mol	—	—	Yost u. Claussen (8)
Zimmertemperatur				

b) Schwefeltetrafluorid, SF_4

J. Fischer und W. Jaenckner (12) (Breslau) gewannen SF_4 durch Umsetzung von CoF_3 *) mit S nur in Quarzgefäßen. Nach Ausfrieren und Destillieren zeigte das erstickend riechende Gas ein Molekulargewicht von 107 (ber. 108,06); Analysen ergaben das Atomverhältnis S:F = 1:3,8 und 1:3,9; es sind also

*) CoF_3 wird durch Elektrolyse einer Lösung von CoF_2 in 40-proz. H_2F_2 in Platingefäßen gewonnen (13), das CoF_2 durch Schmelzen von NH_4F mit $CoCl_2$.

noch tiefere Fluoride mit etwa 6—10% vertreten. Die Konstanten sind:

		<i>T</i> abs.	Druck mm Hg	Literatur
Siedepunkt . .	—	233,2	1 Atm.	} J. Fischer u. W. Jaenckner (12)
Schmelzpunkt .	—	149,2	?	
DD. gemessen .	3,65	—	—	
(theor.: 3,73)				

Die Dampfdruckkurve ist aufgenommen ($-87,0^{\circ}\text{C}$; 43,5 mm bis $-43,3^{\circ}\text{C}$; 750 mm).

Das Rohgas reagiert mit Glas unter Abscheidung von Schwefel; das destillierte Gas greift trocknes Glas nicht an. Hg wird auch vom gereinigten Gas angegriffen und überzieht sich mit einer schwarzen Haut. Paraffinöl, Gummi, Schwefel werden nicht angegriffen.

H₂O zersetzt schnell und vollkommen zu klarer Lösung, ebenso Laugen. Die Hydrolyse liefert SO₂ und 2 H₂F₂.

Weitere Arbeiten über SF₄ sind nicht bekannt. Angaben über die thermischen Eigenschaften fehlen.

c) Schwefelfluorür, S₂F₂

Hierüber lagen anfangs nur die Arbeiten von M. Centnerszwer mit C. Strenck vor (14, 15, 16).

Darstellung durch Umsetzung von AgF mit S. Das entwickelte Gas hat ein Molgewicht von 93—98, je nachdem wie hoch bei der Darstellung erhitzt wurde; ber. 102,12. Die chemische Analyse ergab: 35,17% F und 64,04% S (zusammen also 99,21%). Die berechneten Werte für S₂F₂ sind: 37,22% F und 62,78% S. Die Übereinstimmung ist also, wie die Verff. selbst sagen, „nicht ideal“ und das Gas enthält noch Beimengungen, über deren Natur noch nichts bekannt ist. Ferner werden in der Darstellungsapparatur kleine Tröpfchen beobachtet (also höher siedendes Material), deren Natur nicht näher erklärt wird. Das Gas fängt wie Roh-SF₄ bald nach seiner Darstellung an Schwefel auszuscheiden, was nach 12—24 Stdn. zu Ende ist. Vorher greift es Hg an, nachher nicht mehr.

Die Dampfdichte beweist ein leichteres Molekül als S₂F₂, laut Analyse ärmer an F. Also ist wohl S₂F damit

nachgewiesen. Damit wäre die Analogie zu „S₂Cl“ (17) gegeben und die S-Abscheidung erklärt. Gleich nach der Darstellung liefert das Gas beim Kondensieren auch eine milchig trübe Flüssigkeit (Schwefel). Hat „sich“ das Gas jedoch durch die oben erwähnte S-Ausscheidung gereinigt, so läßt es sich zu wasserklarer Flüssigkeit verdichten.

S₂F₂ bildet an der Luft Nebel, riecht widerlich erstickend, dem S₂Cl₂ sehr ähnlich. Die Konstanten sind:

		<i>T</i> abs.	Druck mm Hg	Literatur
Siedepunkt . . .	—	~ 174,2	1 Atm.	Centnerszwer u. Strenck (14, 15) Ruff (18)
	—	234,8	1 „	
	—	167,7	?	
Schmelzpunkt . .	—	152,7	?	Centnerszwer u. Strenck (14, 15) Ruff (18)
	—	—	—	
DD. aus AgF . .	3,22—3,39	—	—	Centnerszwer u. Strenck (14, 15)
„ „ HgF ₂ . .	2,97	—	—	
(theor.: 3,53)	—	—	—	
Dichte flüssig . .	1,5	173,2	—	

Die Dampfdruckkurve wird von $-115,5^{\circ}$ C (162 mm) bis $-100,5^{\circ}$ C (650 mm) gemessen. Dabei wird die Anwesenheit einer anderen Substanz bemerkt, die erst über Zimmertemperatur siedet.

Infolge der Schwankungen des Molgewichtes (das aus HgF₂ bei höherer Temperatur gewonnene Gas hat nur ein solches von 86) halten es die Verff. für erwiesen, daß S₂F₂ beim Erhitzen sich zersetzt. Nähere Angaben, vor allem über die Beimengungen des Rohgases und die Zersetzungsprodukte des S₂F₂, liegen nicht vor.

In chemischer Hinsicht ist S₂F₂ mäßig reaktionsfähig. Trockenes Glas wird nicht angegriffen. „Fette“ werden zersetzt. Auf Kautschuk wirkt das Gas vulkanisierend.

Wasser und Laugen zersetzen das Gas rasch und vollständig. Hierbei entstehen SO₂, H₂F₂ und (was für das Gas charakteristisch ist) freier Schwefel.

In letzter Zeit hat O. Ruff (18) das S₂F₂ untersucht, wobei er den Siedepunkt wesentlich höher fand als Centnerszwer angab (vgl. Tabelle). Nähere Angaben über die Darstellung und Reinigung des Produktes werden jedoch nicht gemacht.

d) Schwefeldifluorid, SF₂

Der eben erwähnte Bericht von O. Ruff (18) ist die erste Stelle, aus der die Existenz dieser Verbindung entnommen werden kann. Gemische von SF₄, S₂F₂ und SF₂ seien leicht zu erhalten durch Einwirkung von ClF auf S oder von F₂ auf S₂Br₂ bzw. Lösungen von Schwefel in S₂Br₂, ihre völlige Trennung jedoch noch nicht gelungen. Der Siedepunkt des SF₂ wird zu etwa -35° angegeben.

Nähere Angaben fehlen noch.

2. Oxyfluoride

e) Sulfurylfluorid, SO₂F₂

Geruchloses, sehr träges Gas. Erstmals von Moissan und Lebeau (19, 20) dargestellt aus F₂ und SO₂ oder aus F₂ und feuchtem H₂S. Von Moissan wurden auch schon alle nachher beschriebenen physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Verbindung bestimmt.

1919 entdeckte W. Traube mit seinen Schülern ein bequemeres Verfahren zur Gewinnung: das aus SO₃.HF und BaF₂ hergestellte Bariumfluorsulfonat spaltet sich beim Erhitzen glatt in BaSO₄ und SO₂F₂ (21).

Physikalische Daten des Gases

		T abs.	Druck mm Hg	Literatur	
Siedepunkt . . .	}	—	65	} Moissan u. Lebeau (19)	
		—	241		
		—	1 Atm.		
Schmelzpunkt . .	—	153,2	—		}
DD. gemessen . .	3,55	288,2	?		
theor.: 3,53)					
Absorption in H ₂ O	¹ / ₁₀ Vol.	~290	—		}
„ in Alkohol	⁸ / ₁₀ „	~290	—		

Chemisch gleicht SO₂F₂ dem SF₆. Beim Erhitzen in Glas tritt bis 500° kein Zerfall ein; darüber zersetzt sich das Gas unter Mitwirkung des Glases vollkommen. H₂ und O₂ reagieren bei dauerndem Erhitzen oder im Funken unter Mitwirkung des Glases. Viele andere Elemente und Verbindungen, selbst freies Fluor, sind ohne Einwirkung. Unedle Metalle,

wie Na oder Ca, zersetzen erst bei „höherer Temperatur“; ebenso Schwefel bei Rotglut.

Erhitzen mit Wasser wirkt bis 150° nicht. Nach Moissans Angaben wird SO_2F_2 von wäßriger Kalilauge „langsam“ zersetzt. W. Traube hat das Gas im CO_2 -Strom dargestellt und dann zur Befreiung vom CO_2 über „starker KOH“ gesammelt; der Verlust sei hierbei nur gering. Doch muß das Gas, vom CO_2 befreit, in andere Gefäße übergeführt werden. — Alkoholische Kalilauge zersetzt rasch und vollkommen zu Sulfat und Fluorid.

Weitere Arbeiten über SO_2F_2 liegen nicht vor.

f) Thionylfluorid, SOF_2

Erstickend riechendes Gas. Entsteht immer bei Umsetzung von SO_2 mit Fluoriden (26), von S oder Sulfiden mit Fluoriden in Gegenwart sauerstoffhaltiger Verbindungen (22, 23, 24) oder durch doppelten Umsatz von SOCl_2 mit Fluoriden (19, 25). Außer den angeführten Arbeiten von Meslans, Moissan (u. Lebeau) und Ruff (u. Thiel) sind uns keine Berichte über diese Verbindung bekannt.

Physikalische Eigenschaften des SOF_2

		<i>T</i> abs.	Druck mm Hg	Literatur
Siedepunkt . . .	—	243,2	1 Atm.	Thiel (24); Meslans (26)
		241,2	1 „	Moissan u. Lebeau (2)
Schmelzpunkt . .	—	163,2	?	Thiel (24)
DD. gemessen . .	3,008	273,2	760	Ruff u. Thiel (23)
(theor.: 2,97)				

Glas und Hg werden von SOF_2 angegriffen. Beim Erhitzen wird über 400° Dissoziation merklich, wobei (in Glas) SiF_4 und SO_3 entstehen; da das absperrende Hg hierbei nicht angegriffen wird, nimmt Moissan an, daß beim Zerfall kein Schwefel auftritt, auch intermediär nicht. Beim Zersetzen durch Funkenentladungen wird Hg geschwärzt, hierbei tritt also Schwefel auf.

SOF_2 ist reaktionsfähiger als SO_2F_2 , im Vergleich zur analogen Chlorverbindung, dem SOCl_2 , aber immer noch träge.

H_2O hydrolysiert zu H_2SO_3 und H_2F_2 . Mit O_2 oder F_2 entstehen Verbindungen, die wahrscheinlich andere Oxyfluoride des Schwefels, jedoch noch nicht aufgeklärt sind. Schwefel ist auch bei „höherer Temperatur“ ohne Einwirkung. — In bezug auf die übrigen Reaktionen des SOF_2 muß auf oben genannte Arbeiten verwiesen werden.

g) Fluorsulfonsäure, $\text{SO}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{F}$

Da sie bei unseren folgenden Arbeiten nur als Zwischenprodukt Verwendung fand, soll sie nur kurz erwähnt werden. Es ist eine wasserklare, an der Luft rauchende Flüssigkeit mit folgenden physikalischen Daten:

		T abs.	Druck mm Hg	Literatur
Siedepunkt . .	}	—	435,8	Thorpe u. Kirman (27)
		—	436,2	
		—	333,2	
		—	350,2	
Schmelzpunkt .	}	erstarrt glasig in flüss. Luft		Meyer u. Schramm (29)
Dichte, flüssig.		1,740	291,2	

Thermisch ist die Säure sehr beständig. Chemisch ist sie sehr reaktionsfähig. Sorgfältig getrocknetes Glas, ferner Stahl werden jedoch nicht angegriffen.

Untersuchungen an $\text{SO}_2 \cdot \text{HF}$, ferner ihren Salzen und Estern, wurden hauptsächlich ausgeführt von:

Thorpe u. Kirman (27);

Ruff u. Mitarb. (28, 29, 30);

W. Traube u. Mitarb. (31, 32, 33, 34).

Vgl. Tabelle nächste Seite.

Anhang

Darstellungsweisen binärer Schwefelfluoride

1. Gruppe: Versuche mit freiem Fluor. Schwefel (vgl. auch Ia), und viele Sulfide liefern das Hexafluorid, SF_6 , neben etwa 10% niederen Fluoriden (Moissan, Ruff). Wird die Reaktion zwischen Schwefel und Fluor gebremst, z. B. bei der Einwirkung von Fluor auf Bromschwefel oder Lösungen von Schwefel darin, ferner bei dem Umsatz von ClF mit Schwefel, so entstehen Gemische niederer Fluoride (S_2F_2 , SF_2 und SF_4) (18).

Chemische Eigenschaften der Schwefelfluoride

	SF_6	SO_2F_2	SF_4	SF_2	S_2F_2	SOF_2	$SO_2 \cdot HF$
Geruch . . .	keinen	keinen	reizt stark zum Husten	stechend	widerlich	erstückernd	stechend
Rauch an der Luft	—	—	+	+	+	+	+
H_2O . . .	keine Wirkung	bis 150° ohne Wirkung	zersetzt rasch	zersetzt rasch	zersetzt rasch	zersetzt langsam	zersetzt rasch
Lauge . . .	desgl.	zersetzt mäßig schnell	desgl.	desgl.	desgl.	zersetzt rasch	desgl.
Hg	keine Reaktion	keine Reaktion	wird angegriffen	keine Reaktion	keine Reaktion	keine Reaktion	wird langsam gelöst
Erhitzen Zerfall	bis 800° beständig	zerfällt über 500°	?	etwas stabiler als S_2F_2	zerfällt über 90° langsam, über 200° rasch	zerfällt über 400°	bis 900° (?) beständig
	sehr heiße Funken zersetzen	heiße Funken zersetzen	?		zerfällt	zerfällt	zerfällt
Therm. Zerfall							

2. Gruppe: Versuche ohne freies Fluor, in denen die Einwirkung von mehr oder weniger zersetzlichen Fluoriden auf Schwefel oder schwefelabgebende Substanzen untersucht wurde. In den älteren Arbeiten dieser Art wird immer nur berichtet, daß dabei Gase entstünden, die an der Luft Nebel bilden und einen teils stechenden, teils üblen, dem S_2Cl_2 ähnlichen Geruch hätten. Nähere Definierung der Produkte ist jedoch nicht erfolgt. Schon Scheele hat sich mit solchen Versuchen abgegeben. Weiter hat Gore die Reaktion zwischen AgF und S (22), Pfaundler die zwischen PbF_2 und S (47), Dumas die zwischen HgF_2 sowie PbF_2 und S , Moissan die zwischen MnF_3 und S (48) untersucht; es wurden dabei die oben beschriebenen Produkte erhalten, jedoch ihre Natur nicht weiter aufgeklärt. Ferner hat O. Ruff mit seinen Mitarbeitern viele derartige Reaktionen verfolgt, jedoch z. T. ebenfalls ohne näher definierbare Substanzen zu erhalten. So wurden z. B. Reaktionen versucht zwischen HgF_2 und S (49), AsF_5 und S (50), ferner zwischen den sehr fluorreichen Edelmetallfluoriden UF_6 , IrF_6 und OsF_8 und S (51, 52); auch das Salz $PbF_4 \cdot 3KF$, mit dem die Darstellung freien Fluors auf chemischem Wege versucht wurde (53), wurde zu solchen Versuchen herangezogen (54).

Aber erst in den letzten 10 Jahren ist es gelungen, aus solchen Reaktionen definierte Substanzen zu erhalten. Wir erinnern nur an die mehrfach erwähnten Darstellungen von S_2F_2 aus AgF und S (14, 15), sowie von SF_4 aus CoF_3 und S (12).

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß bei solchen Umsetzungen der zur Gewinnung des SF_6 notwendige Fluorüberschuß nicht erreicht wird. Dieser Feststellung steht bis jetzt nur eine einzige Literaturangabe als Ausnahme gegenüber: O. Ruff berichtet, daß er aus Rutheniumpentafluorid, RuF_5 , und Schwefel unter anderem auch das Hexafluorid erhalten habe (1). RuF_5 wird aus $Ru + F_2$ gewonnen, so daß also auch dieser Darstellungsweg des SF_6 freies Fluor benötigt, daher zur Gruppe 1 gehört.

II. Aufgaben bei Erforschung des Systems Schwefel-Fluor

Eine Untersuchung des Systems Schwefel-Fluor von der Fluorseite her, entweder durch Bremsung der Reaktion bei der

SF_6 -Synthese oder durch Fluorierung der niederen Fluoride wäre interessant; sie ist jedoch nur dem glücklichen Besitzer eines Fluorapparates möglich. Auf der anderen Seite kann man den thermischen Zerfall niederer Fluoride verfolgen. Dieser Weg ist in den im folgenden beschriebenen Versuchen beschrieben worden.

Mit den im allgemeinen zur Verfügung stehenden Einrichtungen ist nur die Darstellung des Fluorürs, S_2F_2 , möglich. Diese Verbindung mußte daher als Ausgangsstoff dienen. Die Erforschung des Systems Schwefel-Chlor ist ja auch von dem analogen Schwefelchlorür, S_2Cl_2 , ausgegangen. Im System Schwefel-Fluor sind die Untersuchungen jedoch schwieriger. Abgesehen von den besonderen Verhältnissen beim Arbeiten mit Fluoriden, sind hier größere Substanzmengen kostspielig. Ferner wäre die Untersuchung von S_2F_2 - F_2 -Gemischen nur mit einem Fluorapparat möglich. Endlich löst S_2F_2 , im Gegensatz zu S_2Cl_2 , keinen Schwefel auf. — Wir haben in 4 Proben auf jeweils 3 mg pulverisierten (rhomb.) Schwefel 0,4 Liter = 1,85 g S_2F_2 kondensiert; der Schwefel löste sich aber nicht auf. — Die den vielseitigen Versuchen mit Lösungen von Halogen oder Schwefel in Chlorschwefel analogen Untersuchungen im System Schwefel-Fluor fallen daher einstweilen alle weg.

Unseren folgenden weiteren Arbeiten über Fluorschwefel sind noch einige Versuche über das Sulfurylfluorid, SO_2F_2 , vorangestellt.

III. Über Sulfurylfluorid, SO_2F_2

a) Darstellung

Die Darstellung von SO_2F_2 nach W. Traube und Mitarbeitern (32) änderten wir so ab: Wir benutzten zwei gleiche Retorten (Fig. 1) von 3,9 cm innerem Durchmesser und 15,5 cm Länge aus nahtlosem Mannesmannrohr mit eingeschweißtem Boden, oben mit breiten Tellerschiffen, die mit 4 Flügelschrauben aufeinander gepreßt werden und so ohne weitere Zwischenlagen dicht halten. Für Temperaturen bis 250° , die zur Darstellung der $\text{SO}_3 \cdot \text{HF}$ nötig sind, hielt der Apparat ein Vakuum von 12 mm Hg während 5 Stunden unverändert. Bei 500° , einer Temperatur, wie sie bei der Zersetzung des $\text{Ba}(\text{SO}_3 \cdot \text{F})_2$ erreicht

wird, sank das Vakuum in einer Stunde um 7 mm Hg; nach dem Einlegen eines Klingertringes zwischen die Schiffe war jedoch auch hier völlige Abdichtung erreicht. Nahtlose Eisenrohre von 5 mm lichter Weite verbinden die Retorten. Der kurze aufsteigende und der waagerechte Teil des Verbindungsrohres wurde mit Asbestschnur umwickelt. Der absteigende Teil des Rohres trägt einen kleinen Kühler. Die Vorlage *B* wird eisgekühlt.

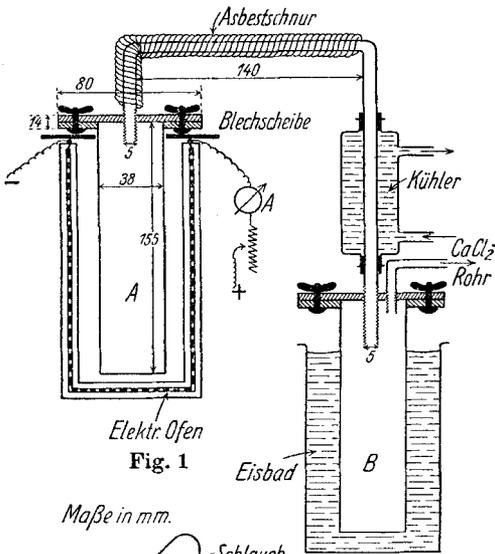


Fig. 1

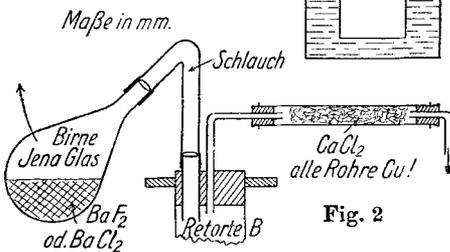


Fig. 2

Zur Heizung der Retorte *A* diente ein elektrischer Ofen aus 1 mm starkem Chromnickeldraht (belastbar bis 12 Amp.), dessen Temperatur aus der Stromstärke (empirisch geeicht) entnommen wurde.

Zur Darstellung der $\text{SO}_3 \cdot \text{HF}$ werden 100 g 60-prozent. Oleum in die Retorte *A* gefüllt; dann trägt man unter Eiskühlung 40 g gut getrockneten CaF_2 portionsweise ein, rührt das Gemisch mit einem dicken Eisen-

draht gut durcheinander, verschließt die Retorte und läßt $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunden stehen. Dann wird der Ofen im Verlauf von 2 Stunden langsam auf 250° geheizt und weitere 2 Stunden auf dieser Temperatur belassen. Hierbei destilliert die $\text{SO}_3 \cdot \text{HF}$ (Sdp. 162,6) in die Vorlage *B* über. Bei zwei Versuchen wurde die erhaltene Säure in einem gut getrockneten Glaskölbchen, das nur leicht angeätzt wurde, gewogen. Es waren 60—65 g.

Nach beendeter Destillation wird die Retorte *B* von der Apparatur gelöst und sofort mit dem schon vorbereiteten, in Fig. 2 gezeigten Aufsatz verschlossen. Aus der Birne (Jena-Glas) wird dann die auf 65 g $\text{SO}_3 \cdot \text{HF}$ berechnete, scharf getrocknete Menge BaF_2 langsam zugekippt. Die Umsetzung verlief jedoch nicht mit der erwarteten Schnelligkeit. Und als das Salz nach dem Trocknen nach der von W. Traube gegebenen Vorschrift in einer CO_2 -Atmosphäre zersetzt wurde, konnten in drei Versuchen jeweils nur etwa 1—2 Liter Gas erhalten werden; das entspricht einer Ausbeute von nur 15 bis 20%. Das gewonnene Gas roch stark nach SO_2 und löste sich zudem in der 20-prozent. Kalilauge des Gasometers rasch auf; beim dritten Versuch wurde eine nur 10-prozent. Lauge verwendet, was jedoch am Resultat nichts änderte. Nach den Berichten W. Traubes hatten wir angenommen, daß das Gas nur sehr langsam mit der Lauge reagiere und sich dadurch vom CO_2 befreien ließe.

Dies veranlaßte uns zu Abänderungen des Verfahrens. Zunächst wurde das BaF_2 durch BaCl_2 ersetzt, staubfein gepulvert und längere Zeit auf 200° erhitzt. Die Reaktion zwischen $\text{SO}_3 \cdot \text{HF}$ und wasserfreiem BaCl_2 ist außerordentlich heftig; das Salz wird daher unter Eiskühlung und nur in kleinen Anteilen zur Säure gegeben, wobei Ströme von HCl entweichen. Ist alles eingetragen, so wird die Retorte mit dem aufschraubbaren Deckel versehen und so lange auf 100° erwärmt, bis keine HCl -Dämpfe mehr entweichen. Zur Entfernung der letzten Reste HCl und etwa übriger $\text{SO}_3 \cdot \text{HF}$ wird das $\text{Ba}(\text{SO}_3 \cdot \text{F})_2$ dann noch mehrere Stunden im Vakuum auf 120 — 150° erhitzt.

Eine weitere Abänderung war die, daß das Fluorsulfonat nicht mehr in der CO_2 -Atmosphäre, sondern im Vakuum zersetzt wurde. Die Zersetzung beginnt bei 400° , und wird bei 450 — 500° lebhaft. Das entwickelte SO_2F_2 wird abgekühlt, in einem Péligotrohr mit warmer KMnO_4 -Lösung gewaschen, da es immer, wohl infolge Zersetzung an der heißen Retortenwand, ein wenig SO_2 enthält. Dann passiert es ein Schlangenrohr, in dem mitgerissenes Wasser und die letzten Spuren von SO_2 ausgefrozen werden. Schließlich wird das Gas über konz. H_2SO_4 aufgefangen.

Das getrocknete Gas wurde dann durch Ausfrieren und Destillieren vollends gereinigt.

Nach diesem Verfahren konnten aus einem Ansatz jeweils rund 4 Liter SO_2F_2 gewonnen werden. (Auf $\text{SO}_3 \cdot \text{HF}$ berechnet (60—65 g) rund 60% Ausbeute.

(b) Schmelzpunkt, Siedepunkt, Dampfdrucke
und Dampfdichte von SO_2F_2

In flüssigem N_2 bildet SO_2F_2 einen Filz von schneeweißen Nadelchen. Das durch mehrmaliges Einfrieren, Auspumpen und Destillieren gereinigte Gas zeigte dann folgende thermische Daten:

Der Schmelzpunkt wurde mit Pentanthermometer beobachtet: Mittel $-121,4^\circ \pm 0,5^\circ$ (4) (H. Moissan -120° vgl. S. 84).

Der Siedepunkt wurde mit Ligrointherm beobachtet: Mittel $-49,7 \pm 0,3^\circ$ ($b = 748,5$ mm Hg) (4), $-49,4^\circ$ nach Ramsay auf 760 mm Hg umgerechnet. (H. Moissan -52° bei „Atmosphärendruck“ (vgl. S. 84).

Hieran anschließend wurde die Dampfdruckkurve von SO_2F_2 vorläufig aufgenommen.

Über den Dampfdruck des SO_2F_2 lagen bisher die Angaben H. Moissans und P. Lebeaus (19) vor, und zwar:

$t^\circ \text{C}$	P mm Hg
(Schmp.) -120	65
-80	241
-52	„1 Atm.“

Die von uns gemessenen Dampfdrucke waren auf 1,5 mm reproduzierbar; vgl. Fig. 3.

$t^\circ \text{C}$	P mm Hg
-190	10 (8; 8,5; 9)
-150	22 (22; 21; 21,5)
-121	64 (65; 64,5; 65)
-100	134 (134; 134; 134,5)
-78	246 (248; 247,5; 247,5)
-50	748 (748; 748; 748)

Ein strenger Vergleich zwischen Moissans und unseren Werten ist nicht durchführbar, da genaue Angaben über das von Moissan benutzte Gas fehlen; er hat das Gas aus SO_2 und F_2 hergestellt. Das von uns gemessene Gas war, durch

Erhitzen von $Ba!(SO_3.F)_2$ gewonnen, durch Gefrieren und Destillieren (Abschn. IIIb) sorgfältig gereinigt. Der Schmelzpunkt lag um $1,4^\circ$ unter dem von Moissan. Die Siedepunkte sind nicht vergleichbar, da Moissan den Druck bei -52° nur mit „1 Atm.“ und nicht in Millimeter Hg gegeben hat.

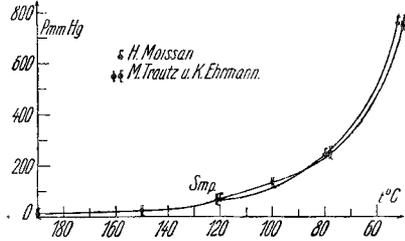


Fig. 3. Dampfdruckkurve des SO_2F_2

Die Verdampfungswärme des SO_2F_2 am Siedepunkt ($-49,6^\circ$) berechnet sich aus unserer Kurve im Mittel zu $4,8_5$ Cal/Mol, und hieraus die Troutonsche Konstante zu $21,7$; nach Nernsts verbesserter Regel zu $20,8$. Aus der Moissanschen Kurve berechnet sich L zu $4,66$ Cal/Mol und die Troutonsche Konstante zu $21,1$.

Die Dampfdichte ergab sich zu:

$$D_{SO_2F_2}^{16,6^\circ}_{2754,6 \text{ mm}} = 3,49, \text{ ber. } 3,52.$$

c) Löslichkeit und Hydrolyse von SO_2F_2

Zur Messung diente der Apparat in Fig. 4. Die Bürette und das Kölbchen wurden mit SO_2F_2 gefüllt, dann wurde durch

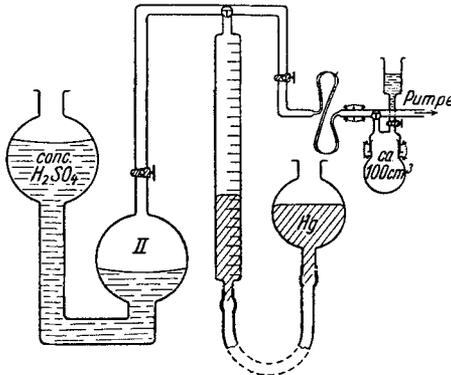


Fig. 4

Senken der Niveaubirne eine abgemessene Menge Flüssigkeit in das Kölbchen eingesaugt und die Absorption mit Hilfe der Bürette verfolgt.

Bei einer Ausgangsmenge von 100 ccm SO_2F_2 und bei $t = 19,5^\circ \text{C}$ wurden aufgenommen:

von 25 ccm 5-prozent. KOH	28 ccm SO_2F_2 in $1\frac{1}{2}$ Stunden
	26 ccm SO_2F_2 in 1 Stunde
von 25 ccm 10-prozent. KOH	54 ccm SO_2F_2 in $\frac{3}{4}$ Stunden
	62 ccm SO_2F_2 in $\frac{3}{4}$ Stunden
von 25 ccm 25-prozent. KOH	alles in 20—25 Minuten
von 25 ccm 50-prozent. KOH	alles in 15 Minuten.

Moissan (19) hatte beobachtet, daß SO_2F_2 von wäßriger Kalilauge „langsam“ aufgenommen wird. Und W. Traube (32) berichtete, daß das in einer CO_2 -Atmosphäre entwickelte SO_2F_2 durch Kalilauge „mit nur wenig Verlust“ vom CO_2 befreit werden kann. Aus unseren Versuchen geht jedoch hervor, daß SO_2F_2 mit wäßriger Kalilauge (namentlich über 10%) erheblich schneller reagiert, als nach diesen Literaturangaben angenommen werden kann, und zwar steigt die Hydrolysegeschwindigkeit mit der Konzentration der Lauge.

Für die Beurteilung der Gefahr bei dauernder Einatmung kleiner SO_2F_2 -Mengen ist das von Interesse. Jedenfalls ist die Trägheit des SO_2F_2 doch längst nicht so groß als die von SF_6 .

Die alkoholische Kalilauge nahm das Gas rasch und vollständig auf, was sich mit Angaben Moissans und W. Traubes deckt.

Man könnte nun annehmen, daß dem Gas vielleicht kleine Mengen einer Chlor- oder Fluorchlorverbindung des Schwefels beigemischt sein konnten, da bei der Darstellung BaCl_2 verwendet wurde.

Eine Verbindung SO_2ClF (oder ähnlich) ist nicht bekannt und wir fanden auch keinen Anhaltspunkt dafür. Unser SO_2F_2 war geruchlos und gegen feuchtes Lackmuspapier neutral. Oxychloride des Schwefels sind dagegen leicht hydrolysierbar. Weiter sind die scharfen Schmelz- und Siedepunkte ein Zeichen dafür, daß das SO_2F_2 rein war. Endlich konnten in der Lösung in alkoholischer Kalilauge nur SO_4^{2-} und F^- nachgewiesen werden; kein Cl.

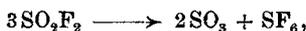
Im Anschluß an diese Versuche wurde in derselben Apparatur die Löslichkeit des SO_2F_2 in verschiedenen Flüssigkeiten bestimmt. Bei $\frac{1}{2}$ -stündigem Schütteln nahmen auf:

10 ccm H_2O	0,4 bzw. 0,5 ccm SO_2F_2 ; $t = 16,5^\circ$,
10 ccm Alkohol	2,7 bzw. 2,4 ccm SO_2F_2 ;
10 ccm Toluol	21 bzw. 22 ccm SO_2F_2 ;
10 ccm CCl_4	13,6 bzw. 13,8 ccm SO_2F_2 ;
10 ccm KMnO_4 -Lösung	wie Wasser (also keine chem. Reaktion);
10 ccm konz. H_2SO_4	nichts.

d) Die thermische Zersetzung des Sulfurylfluorids

SO_2F_2 mehrmals durch ein heißes Glasrohr geleitet, zeigte bis etwa 400° keine Veränderung; von 420 — 440° ab wurde das Rohr geätzt und das Gas enthielt dann SO_2 , SO_3 und SiF_4 . Ein in Kalilauge unlösliches Gas (SF_6) konnte in den Reaktionsprodukten nicht nachgewiesen werden. Auch dann nicht, wenn zur Bindung der Schwefeloxyde BaO in das Reaktionsrohr eingebracht war.

Ein thermischer Spreizzerfall des SO_2F_2 , bei dem SF_6 entsteht, etwa nach dem Schema:



wurde nicht beobachtet. Beim Zerfall des SO_2F_2 bleibt vielmehr der O am S (SO_2 , SO_3) und das F_2 reagiert mit den Gefäßen.

Dies steht alles mit H. Moissan im Einklang. Er fand dieselben Zerfallsprodukte und hat weiter festgestellt, daß selbst freies F_2 auf SO_2F_2 ohne Einwirkung ist, daß also der O nicht vom S weggedrängt werden kann.

Wie aus den unter I, f zitierten Versuchen von Meslans, Moissans und Ruff hervorgeht, besteht bei O-Gegenwart immer eine große Neigung zur Bildung von Thionylfluorid, SOF_2 . Und auch beim Zerfall dieser Verbindung bleibt O am S.

IV. Gleichgewichte im System Schwefel-Fluor

Im System Chlor-Schwefel liegen, in Weiterführung vor allem der Arbeiten von Ruff und Aten, von M. Trautz und Mitarbeitern (35, 36, 37) Untersuchungen über Gleichgewichtsfragen vor. Inwieweit sich die dort gefundenen Verhältnisse auf das System Fluor-Schwefel übertragen lassen, war bis heute noch nicht zu übersehen.

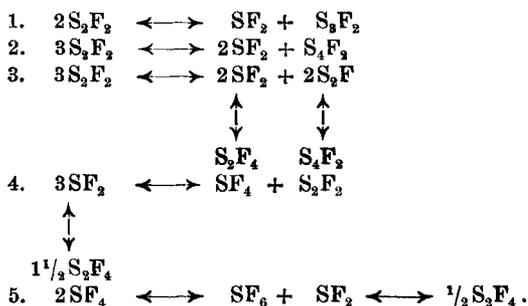
Man kann daran denken, durch Bremsung der Reaktion zwischen Fluor und Schwefel Zwischenstufen festzuhalten. In der Tat erhält man auch bei Reaktionen zwischen Fluoriden und Schwefel oder Sulfiden, wo ja die Partner gewissermaßen „verdünnt“ aufeinander einwirken, niedere Schwefelfluoride.

Vielleicht auch könnten die niederen Fluoride rückwärts vom SF_6 aus erreicht werden; das sonst so reaktionsträge SF_6 reagiert tatsächlich verhältnismäßig leicht mit Schwefel, dessen

Dampf es über 400° völlig zersetzt (vgl. oben). Es ist anzunehmen, daß hierbei zunächst niedere Schwefelfluoride entstehen, die Reaktionstemperatur von rund 400° liegt jedoch schon so hoch, daß die niederen Fluoride nicht mehr stabil sind (vgl. hierzu auch Abschn. V) und sofort mit der Glaswand unter Bildung von SO_2 , SO_3 und SiF_4 reagieren.

Im System Chlor-Schwefel ist die thermische Disproportionierung des Chlorürs, S_2Cl_2 von M. Trautz und Mitarbeitern eingehend studiert worden (35, 37) (frühere Arbeiten, namentlich von Aten und Beckmann, sind in diesen Abhandlungen verzeichnet). Als Reaktionsprodukte sind hierbei namentlich SCl_2 (S_2Cl_4), S_2Cl , S_4Cl_2 und S_3Cl_2 zu erwarten. Die Annahme, daß weder freies Cl_2 noch freier Schwefel merklich bei diesen Zerfallsgleichgewichten beteiligt sind, wird als richtig erwiesen, und der Zerfall des S_2Cl_2 kann nur durch Disproportionierungen gedeutet werden (17, 35, 37).

Inwieweit sich die beim Chlorschwefel festgestellten Zerfallsreaktionen auch auf das Schwefelfluorür, S_2F_2 , übertragen lassen, darüber lagen bis heute keinerlei Untersuchungen vor. In Analogie zu den für Chlorschwefel aufgestellten Reaktionsschemen könnte man etwa folgende Zerfallsmöglichkeiten annehmen (bei Annahme der Existenz von Polythionfluoriden):



Die Umsetzungen ohne Molzahländerung, unter diesen lassen sich durch Kombination von Analyse und Dampfdichtemessung allein nicht feststellen.

Mit den im folgenden Abschnitt beschriebenen Arbeiten haben wir versucht, in diesem verwickelten Gebiet eine wenigstens vorläufige Aufklärung zu schaffen, soweit es mit den zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln experimentell möglich war.

V. Über Schwefelfluorür, S_2F_2

a) Darstellung und Definierung (Schmelzpunkt, Siedepunkt, Dampfdichte, Analyse)

Zur Darstellung wurde das von M. Centnerszwer und C. Strenck (14, 15) beschriebene Verfahren benützt.

Der Apparat wird zunächst evakuiert und getrocknet, auch das Sperrquecksilber im Gasbehälter. Dann wurden im schwer schmelzbaren Reagenzrohr (18 cm lang, 2 cm Durchmesser) 5 g AgF und 4 g fein gepulverter Stangenschwefel, beide durch Erwärmen im Vakuum gut getrocknet, innig gemischt, das Rohr an den Apparat angeschlossen, und dieser auf $\sim 0,5$ mm Hg ausgepumpt. Schon beim Mischen der Reagenzien tritt eine leichte Erwärmung und der widerliche Geruch des S_2F_2 auf. Beim Erwärmen entwickelt sich, sobald der Schwefel zu schmelzen beginnt, lebhaft Gas. Da S_2F_2 beim Erhitzen zerfällt, wurde bei der Darstellung nicht mehr geheizt, als eben nötig war, um die Gasentwicklung in Gang zu halten. Hatte sich der Apparat, wie das Hilfsmanometer zeigte, bis auf Atmosphärendruck gefüllt, so wurde er nochmals ausgepumpt; das sich dann entwickelnde Gas wurde aufgefangen. Ausbeute rund 65%.

Das Gas verlor in einem eisgekühlten Waschfläschchen mitgerissenen Schwefeldampf; oben im Entwicklungsrohr schieden sich einige farblose, glitzernde Tröpfchen ab, die sich beim Öffnen der Apparatur trübten; sie hat auch schon M. Centnerszwer beobachtet, es ist vermutlich ein Polythionfluorid oder (unter Mitwirkung des Glases) ein Oxyfluorid.

In Äther- CO_2 ist nur etwa 15—20% des Gases kondensierbar. Sogleich nach der Darstellung kondensiert ist die Flüssigkeit milchig getrübt; bei ihrem Verdampfen hinterbleibt Schwefel. Das frisch dargestellte und über Hg aufgefangene Gas beginnt alsbald Schwefel auszuscheiden, wobei sich das absperrende Hg mit einer schwarzen Haut überzieht. Dieser Vorgang ist nach 1—2 Tagen beendet; danach bleibt Sperrquecksilber blank. Es liegt die Vermutung nahe, daß dem S_2F_2 noch Dampf der schwerflüchtigen Tröpfchen (ein S-reicheres Fluorid?) beigemischt ist, das sich entweder selbst oder durch Wechselwirkung mit dem S_2F_2 unter Schwefelausscheidung zersetzt.

Die Flüssigkeit läßt sich ohne Zersetzung destillieren. Es kam jedoch manchmal vor (wohl, wenn das Gas zufällig reich an dem Dampf der Tröpfchen war), daß sich die Flüssigkeit beim Sieden plötzlich trübte und Schwefel ausschied. In einem Falle entstand zunächst eine tief blaue Flüssigkeit, die bald grün wurde und sich dann unter Schwefelabscheidung trübte (vgl. S_2O_3); ein andermal war die Farbe schwach rötlich. Der bei diesen Erscheinungen ausgeschiedene Schwefel ist in CS_2 unlöslich, also die amorphe γ -Form. Diese Beobachtungen beim Sieden des S_2F_2 erinnern an den plötzlichen „Umschlag“ beim Sieden von S_2Cl_2 , wobei sich die Flüssigkeit rot färbt (35), und mehr noch an das Altern der S-Lösungen in S_2Cl_2 . Der Unterschied gegen das System S—Cl liegt darin, daß S hier bei S—F als solcher am Gleichgewicht teilnimmt, und offenbar alle $S > 3$ -Verbindungen neben S_2 instabil sind.

Das Kondensat verfestigt sich in flüssigem N_2 zu einer schneeweißen Masse. Nach Wegpumpen etwa vorhandener Luftspuren zeigte sie ein Schmelzintervall von etwa -110° bis -100° . Bei weiterem Erwärmen beginnt bei -95° das Sieden; bis -70° siedet die Hauptmenge, rund 80—85%, weg. Der Rest siedet dann von -30° an aufwärts; eine geringe Menge ist auch bei Zimmertemperatur noch flüssig und siedet bei etwa $+30^\circ$.

Wird die zuerst wegsiedende Hauptfraktion wieder verfestigt, geschmolzen und zwischen -95° und -75° destilliert, so verringert sich bei mehrmaliger Ausführung dieser Operation das Schmelzintervall allmählich. Ist man damit bei etwa -114° bis -110° angekommen, so ändert es sich auch bei weiterem Gefrieren und Fraktionieren nicht mehr. Es gelang nicht, die Isolierung des S_2F_2 weiter zu treiben und ein völlig einheitlich schmelzendes Produkt zu erhalten. Wie aus Berichten von C. Strenck (16) und O. Ruff (18) hervorgeht, ist es auch ihnen nicht gelungen, das S_2F_2 völlig rein zu isolieren. O. Ruff sagt, daß die Trennung der Gemische vor allem deshalb schwer sei, weil die Reaktionsfähigkeit der Gase mit der Glaswand relativ groß sei und die Dampfdrucke der in Betracht kommenden Gase [S_2F_2 , SF_2 und SF_4 (?)] sehr nahe beieinander liegen.

Das von uns für die Versuche in Abschnitt V und VI benutzte Gas siedete von -95° bis -85° und zeigte ein Schmelzintervall von -114° bis -110° . Auf die Siedepunkte des S_2F_2 werden wir später in Abschnitt VIb, bei der Besprechung der Dampfdruckkurven der Schwefelfluoride noch näher eingehen.

Zur Charakterisierung des beim Fraktionieren erhaltenen Gases wurde seine Dampfdichte im Prinzip nach Dumas, sowie seine Zusammensetzung ermittelt.

Zur Bestimmung der Dampfdichte diente das nebenstehende Kölbchen (Fig. 5). Zur Füllung mit dem Gas wurde das Kölbchen mehrmals ausgepumpt und mit dem Gas gefüllt, bis zur Gewichtskonstanz.

Zur chemischen Analyse nach M. Centnerszwer (14) wird, sobald das Kölbchen mit Gas gefüllt und gewogen ist, der eine Schenkel mit alkalischem H_2O_2 (10% KOH) gefüllt und in eine mit ebensolcher Lösung gefüllte Schale getaucht, worauf der betreffende Hahn geöffnet wird. Die Lauge erfüllt bald das ganze Kölbchen; das Gas wird unter Abscheidung von Schwefel restlos aufgenommen. Die Lösung wird in einem Becherglas angesäuert, der Schwefel abfiltriert. Im Filtrat wird durch $CaCl_2$ das F' und ein Teil des SO_4'' gefällt ($CaF_2 + CaSO_4$); der Niederschlag wird entsprechend behandelt und gewogen (Platintiegel). Dann wird er mit konz. H_2SO_4 abgeraucht, das $CaSO_4$ wieder gewogen. Die Gewichts-differenz ergibt den F-Gehalt. Im Kölbchen und auf dem Filter verbliebener Schwefel wird mit rauchender HNO_3 oxydiert. Die Lösung wird mit dem Filtrat vom Niederschlag ($CaF_2 + CaSO_4$) vereinigt, SO_4'' durch $BaCl_2$ gefällt.

Wegen der indirekten Analyse ist die Genauigkeit nur mit $\sim \pm 1\%$ anzunehmen.

Analyse 1: $D_{756,5}^0$ Gas = 3,38, ber. 3,52.

(Wägungen auf leeren Raum reduziert; ebenso bei allen folgenden Bestimmungen).

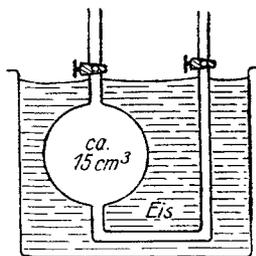


Fig. 5

Aus der Dampfdichte ergibt sich ein Molekulargewicht 97,80 (S_2F_2 102,12). Die Analyse ergibt: F = 39,97% und S = 61,10, zusammen 101,07%.

(Für S_2F_2 berechnet: 37,22% F und 62,78% S).

Analyse 2: $D_{756,5}^0$ Gas = 3,42.

Daraus Molekulargewicht 98,84 (102,12). Die Analyse ergibt: F = 39,54% und S = 60,98%, zusammen 100,52%.

(Berechnet wieder: 37,22% F und 62,78% S).

Die Dampfdichte zeigte, daß das S_2F_2 von einer Substanz begleitet ist, die leichter als dieses ist. Auch das von M. Centnerszwer untersuchte Gas (14, 15) hatte ein kleineres Molekulargewicht (96—98) als dem reinen S_2F_2 entspräche (102,12). Centnerszwer und Strenck fanden aber bei der Analyse einen Schwefelüberschuß von rund 2%; aus den Berichten ist jedoch nicht genau zu entnehmen, wie das Gas vor der Analyse gereinigt wurde. Es ist aber anzunehmen, daß es noch Dampf der „Tröpfchen“ (vermutlich Polythionfluorid) enthielt. — Laut Analyse wurde von uns in dem wie beschrieben gereinigten Gas ein Unterschluß an Schwefel von rund 1,8% gefunden. Wenn man die Schwankung der Analysengenauigkeit mit $\sim \pm 1\%$ berücksichtigt, so verbleibt immerhin ein Minus an Schwefel von 0,8—1,8%. Die Beimengung des S_2F_2 muß also leichter und schwefelärmer als dieses sein, wohl Schwefeldifluorid, SF_2 .

Für die beiden reinen Verbindungen S_2F_2 und SF_2 wäre:

	S_2F_2	SF_2
DD.	3,53	2,42
% S	62,78	45,76
% F	37,22	54,24

Wenn wir einmal annehmen, daß die hauptsächlichste Verunreinigung des Fluorürs das Difluorid sei, so können wir einen Beweis führen. Aus der gemessenen Dampfdichte berechnet sich dann die Zusammensetzung: 90% S_2F_2 und 9,9% SF_2 . Daraus ergibt sich der Schwefelgehalt der Gesamtmischung 61,13% S; das stimmt in der Fehlergrenze mit dem analytisch gefundenen Wert (60,98% S) überein.

Wie später gezeigt wird, stimmt dieser Beweis auch bei leichteren Gemischen ($D = 2,6$), die durch thermische Zersetzung des S_2F_2 entstehen. Wir sind daher berechtigt anzunehmen, daß das SF_2 die hauptsächlichste Beimengung des S_2F_2 ist.

Die aus dem Rohgas durch Ausfrieren und Destillieren abgetrennte Fraktion, die das Schmelz- (-114° bis -110°) und Siedintervall (-95° bis -85°) zeigte und nicht mehr weiter getrennt werden konnte, bestand demnach aus $90,1\%$ S_2F_2 und $9,9\%$ SF_2 .

Mit diesem Gas wurden dann die Versuche über die thermische Zersetzung des Schwefelfluorürs ausgeführt.

b) Der thermische Zerfall des Schwefelfluorürs, S_2F_2 ,
in Analogie zum S_2Cl_2

1. Zerfall des Schwefelfluorürs durch Erhitzen

In einer elektrisch geheizten Birne aus Hartglas von (Fig. 6) rund 40 ccm Inhalt wurde das Gas erhitzt, die Temperatur mit

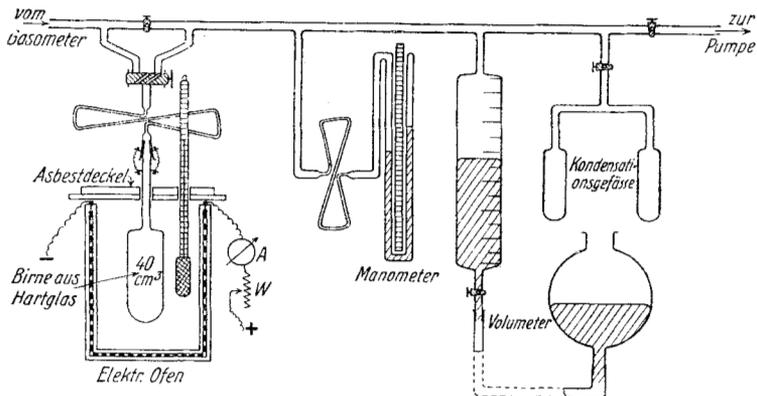


Fig. 6

einem korrigierten N_2 -gefüllten Hg-Thermometer gemessen. Die Drucksteigerung in der Birne wurde an einem geschlossenen Hg-Manometer verfolgt. Der Anfangsdruck 747 mm Hg bei $+16,5^\circ C$ wurde mit einem Volumeter eingestellt, und dann das Volumen konstant gehalten.

Der Apparat wurde mit Luft geeicht, dann mehrfach evakuiert und mit dem beschriebenen $S_2F_2 +$ etwa 10% SF_2

gefüllt. Vor und nach jedem Versuch wurde der Apparat auf Dichtheit geprüft. Erhitzt wurde sehr langsam, 500 wurden in rund $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden erreicht. Auch während des Erhitzens wurde die Temperatur häufig eine Zeitlang konstant gehalten.

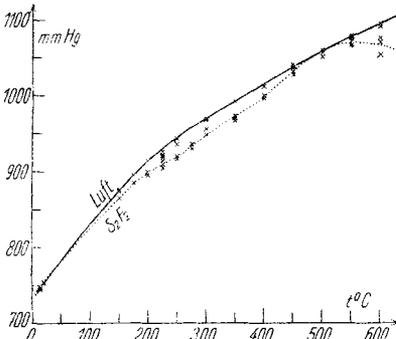


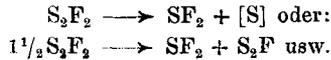
Fig. 7. Thermischer Zerfall des S_2F_2

Trägt man die Ergebnisse der Meßreihen graphisch auf, so erhält man die Druckkurven in Fig. 7. Die Kurven werden später (unter Vb, 3) im Zusammenhang mit anderen Ergebnissen besprochen werden.

Während des Erhitzens von S_2F_2 wurden bei allen Versuchen folgende Beobachtungen wahrgenommen:

Bis 90° : Alle Gefäße klar; keinerlei Veränderungen bemerkbar.

Ab 90° : Es beginnt eine Schwefelabscheidung an den Gefäßwänden, die mit steigender Temperatur zunimmt. Vielleicht:



Bei 120° : Der ausgeschiedene Schwefel schmilzt.

Ab 200° : In dem aus dem Ofen herausragenden Teil des Rohres kondensieren sich farblose Tröpfchen; an der Kondensationsstelle ist das Rohr etwa $+30^\circ$ warm. Die hier entstehende Flüssigkeit ist vielleicht dieselbe, wie die schon bei der Darstellung des S_2F_2 beobachtete. Die Druckabnahme kommt wohl von der Abdestillation.

250° : Der geschmolzene Schwefel wird braun.

Bei 420° : Die Birne im Ofen wird matt. Wie nach den Versuchen festgestellt wurde, ist es eine Ätzung.

Bei 450° : Der Schwefel destilliert in die Röhre über dem Ofen heraus. Die Birne wird immer matter, der Druck steigt nur noch langsam.

Von 450° an bleibt der Druck trotz weiterer Temperatursteigerung konstant und geht bei konstant gehaltener Temperatur langsam zurück. Dieser Druckabfall kann nicht durch Apparatundichtigkeit erklärt werden, denn beim Erhitzen des luftgefüllten Apparates tritt er nicht ein. Außerdem wurde nach jedem Versuch geprüft, ob der Apparat dicht geblieben war.

Zur weiteren Untersuchung der beim Erhitzen aus S_2F_2 entstehenden Produkte wurden besondere Gasproben nur so

weit erhitzt, daß Reaktion mit dem Glas nicht eintrat, und zwar 4 Stunden auf 300°. Nach dem Erhitzen war der widerliche Geruch des S_2F_2 verschwunden, und an seine Stelle ein sehr stechender Geruch getreten. Wenn auch eine solche Beobachtung sehr subjektiv ist, so zeigt sie doch, daß das S_2F_2 wenigstens zum größten Teil verschwunden sein mußte. Das Gas löste sich aber nach dem Erhitzen in H_2O oder Kalilauge völlig (es war also kein SF_6 entstanden) auf; aber dabei ist die Schwefelabscheidung viel geringer als beim Ausgangsmaterial (schätzungsweise $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{6}$). In der Lösung wurden H_2SO_3 und H_2F_2 (neben etwas Schwefel und SiO_2) festgestellt, also Hydrolysenprodukte, wie sie zu SF_2 + wenig S_2F_2 passen.

Das Gas kondensierte sich dann bei etwa -40° . Die Dampfdichte war jetzt gesunken:

$$D_{751}^{16,4^\circ} \text{ Gas} = 2,64, \text{ für } SF_2 \text{ ber. } 2,51 \text{ (nahe dem letzteren).}$$

2. Zerfall des S_2F_2 durch elektrische Funken

Die Vorversuche wurden in Eudiometerröhren von 45 cm Länge und 2 cm Durchmesser ausgeführt. 5 cm vom oberen Ende der Röhren entfernt waren jeweils 2 Platinelektroden eingeschmolzen; die Funkenstrecke war 3 mm lang. Als Sperrflüssigkeit diente Quecksilber.

In 2 Kontrollversuchen wurden je 120 ccm S_2F_2 in die Rohre eingefüllt und die Spannung eines angelegten kleinen Induktors so reguliert, daß gerade Funken übersprangen. Schon die ersten Versuche zeigten, daß bei gleicher Spannung in Luft eine 4—5-mal größere Strecke durchschlagen wird als im S_2F_2 ; auf diese Tatsache ist bei der Anordnung der Elektroden zu achten. Während der Funke in Luft rötlich-violett ist, ist er im S_2F_2 fahlblau.

Beim „Funkversuch“ scheidet sich alsbald an den Wänden in der Nähe der Funkenstrecke Schwefel ab. Nach etwa 1 Stunde nimmt dann auch der Druck ab. Mit fortdauerndem Funken wird die Kontraktion stärker, die Schwefelabscheidung vermehrt sich und wo der Schwefel mit dem Sperrquecksilber in Berührung kommt, bildet sich allmählich schwarzes HgS . Nach 5 Stunden betrug die Kontraktion 14,0% der Ausgangsmenge; bei weiterem 3-stündigem Funken war dann keine Veränderung mehr bemerkbar. Das Gas war auch nach dem

Funken in H_2O und Kalilauge völlig löslich; die Lösung enthielt SO_3'' , F' und etwas Schwefel.

Dieselben Versuche wurden nun unter Verwendung von Kupferelektroden angestellt. Die Elektroden bestanden aus feinmaschigen Kupferdrahtnetzen von je 4 qcm Oberfläche. Sie standen unten näher beisammen als oben, so daß also nach Art der Hörner Elektroden der Funke von unten nach oben über die Netze wandern mußte und so Gelegenheit gegeben war, möglichst viel Schwefel an die Elektroden zu binden.

Wieder wurden dieselben Beobachtungen gemacht: Schwefelabscheidung an den Wänden und Volumkontraktion. Letztere erreicht nach rund 8 Stunden 25—30% der Ausgangsmenge und hört dann auf; sie kann nur durch sehr heiße Funken, die schon an den Lichtbogen grenzen, weitergetrieben werden (in einem solchen 20-stündigem Versuch wurden 41% erreicht). Bei diesen Versuchen konnte ferner die Bildung kleiner Mengen einer Flüssigkeit beobachtet werden, die sich in feinen Tröpfchen in einiger Entfernung von der Funkenstrecke an der Glaswand niederschlug; es kann sich hierbei um dasselbe Produkt handeln, das auch bei der Darstellung des S_2F_2 und beim Erhitzen desselben beobachtet wurde. Als nach den Versuchen die Elektroden mit reinem H_2O behandelt wurden, ging etwas Cu'' sowie F' in Lösung; es war also auch Fluor an die Elektroden gebunden worden. Im übrigen erwies sich der Überzug als CuS .

Die Untersuchung des mit elektrischen Funken behandelten S_2F_2 zeigte dieselben Ergebnisse, wie die des durch reines Erhitzen zersetzten Gases (V., b, 1.). Der widerliche Geruch ist einem stechenden Geruch gewichen. Das Gas löst sich völlig im H_2O oder Kalilauge; die Lösung enthält SO_3'' , F' und etwas Schwefel. Die bei der Hydrolyse ausgeschiedene Schwefelmenge ist wieder viel geringer als beim Ausgangsgas (etwa $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$). Das Gas kondensiert sich bei -35° bis -40° ; das Kondensat beginnt bei -45° zu sieden, bei -35° ist alles verdampft.

Wie beim erhitzten S_2F_2 , so wurde auch die Dichte des gefunkten Gases bestimmt.

Kugel 1: $D_{761}^{18,6}$ Gas = 2,73₈ Kugel 2: $D_{761}^{18,6}$ Gas = 2,75₃
 Kugel 3: $D_{761}^{18,6}$ Gas = 2,71₂

Im Mittel aus den drei Wägungen ergibt sich also:

$$D_{751}^{18,6} \text{ Gas} = 2,73,$$

Das Molekulargewicht des Reaktionsproduktes liegt wieder zwischen den Werten für S_2F_2 (102,12) und SF_2 (70,06).

In weiteren, verbesserten Versuchen wurde immer wieder dasselbe Bild des Reaktionsverlaufs festgestellt. Wird in dem Gas ein kleiner Flammenbogen erzeugt, so sieht man über ihm gelbliche Wolken (Schwefel?) aufsteigen und in seiner Nähe wird das Glas geätzt.

Im Verlauf des Funkens muß die Spannung dauernd erhöht werden, damit Funken überspringen.

Zur weiteren Charakterisierung der Reaktionsprodukte wurden davon Dichtebestimmungen und quantitative Analysen ausgeführt. Wenn wir als Produkt wieder das Difluorid, SF_2 , annehmen, so können wir aus der Dampfdichte wieder Zusammensetzung des Gases und Schwefelgehalt berechnen, und damit wieder einen Beweis der Richtigkeit dieser Annahme führen. Aus Dampfdichte 1

$$D = 2,61; (D \text{ } S_2F_2 = 3,52; D \text{ } SF_2 = 2,42)$$

berechnet sich die Zusammensetzung 17,12% S_2F_2 und 82,88% SF_2 . Die Mischung enthielte dann 48,68% S. Analytisch gefunden wurden 47,70% S. Aus Dampfdichte 2 $D = 2,62$ berechnet sich analog 18,02% S_2F_2 und 81,98% SF_2 . Dessen Schwefelgehalt wäre 48,82%. Analytisch gefunden wurden 48,94%.

In einem besonderen Versuch wurde Gas, das bis 30% Volumkontraktion gefunkt war, in eine andere, reine Röhre übergeführt und dann 7 Stunden weiter gefunkt. Hierbei trat nur noch eine geringe Kontraktion von rund 5% ein. Schwefel wurde nicht mehr abgeschieden. In der Nähe der Elektroden entstand ein grünbrauner Anflug, vielleicht ein Platinsalz durch Reaktion mit den Elektroden. Ferner zeigte sich wieder ein geringer Beschlag der schon mehrfach erwähnten Flüssigkeit. — In einer besonderen Probe wurde ein kleiner Flammenbogen im Gas erzeugt. Es trat dabei wieder Schwefelabscheidung ein und das Glas wurde geätzt.

Auch diese Gasproben waren in H_2O oder Kalilauge völlig löslich. Die quantitative Analyse ergab wieder ein

leichteres und schwefelärmeres Produkt als es das Ausgangsmaterial war, aber aus der Dampfdichte 3:

$$D_{758}^0 = 2,65;$$

berechnet sich für ein Gemisch von $S_2F_2 + SF_2$ der Schwefelgehalt 49,30%, während analytisch 54,45% S gefunden wurden, also in diesem Falle ein großer Überschuß an S gegenüber dem berechneten Wert. Das Ergebnis dieses Versuches ist mit dem der Analysen 1 und 2 nicht vergleichbar, da in diesem Falle Elektroden und Glaswand merklich angegriffen worden waren.

3. Ergebnisse der Versuche aus 1. und 2.

Da das Molekulargewicht des aus $AgF + S$ dargestellten S_2F_2 zwischen 93 und 98 schwankt, ferner das aus $HgF_2 + S$ gewonnene Gas (höhere Temperatur) nur ein solches von 86 (ber. 102,12) zeigt (15), zogen M. Centnerszwer u. C. Strenck den Schluß, daß das S_2F_2 beim Erhitzen sich zersetzt. Weitere Arbeiten über den Zerfall sind jedoch bis heute nicht erschienen.

Über das Zerfallsgebiet des S_2F_2 können wir so viel sagen, daß ein merklicher Zerfall sicher bei $+90^\circ$ beginnt. Zwischen 200° und 350° wird der Zerfall lebhaft, und zwar erfolgt er bei unserer Anordnung unter Volumkontraktion von rund 14% und Schwefelausscheidung.

Was die Zerfallsprodukte betrifft, können wir zunächst sagen, daß ein Gas entsteht, das erheblich leichter und gleichzeitig schwefelärmer als das S_2F_2 ist: Schwefeldifluorid, SF_2 , denn es ist das einzige binäre Schwefeldifluorid, das gleichzeitig leichter und schwefelärmer als das Fluorür, S_2F_2 , ist. Weiter hat O. Ruff als Siedepunkt des SF_2 „etwa -35° “ mitgeteilt (18), jedoch ohne nähere Angabe der Reinheit der Substanz. Das durch Erhitzen oder Funken von S_2F_2 erhaltene Gas zeigt einen ganz ähnlichen „Siedepunkt“; es kondensiert sich bei -35° bis -40° und siedet hier auch wieder.

Vorstehende Tatsachen erlauben also den Schluß, daß bei der thermischen Zersetzung des S_2F_2 wirklich Schwefeldifluorid, SF_2 , entsteht.

Das feste Zersetzungsprodukt des S_2F_2 ist Schwefel.

Weiter wird als drittes Zerfallsprodukt eine farblose Flüssigkeit beobachtet, die bei etwa $+30^\circ$ siedet. Ihre

Menge ist jedoch wegen der kleinen Gasmengen bei statischen Versuchen so gering, daß sie nicht näher bestimmt werden konnte. Sie könnte nur in Strömungsversuchen bei Anwendung großer Gasmengen angereichert und näher untersucht werden; die zur Ausführung solcher Versuche notwendigen Mittel standen uns jedoch leider nicht zur Verfügung.

Wir vermuten in dieser Substanz ein Polythionfluorid, etwa (analog ClO_2) FS_2 , bzw. F_2S_4 , vielleicht auch ein S-reicheres (S_3F_2 usw.). Vermutlich zerfällt es, für sich oder mit S_2F_2 , bzw. SF_2 unter S-Abscheidung. In der blauen Verbindung könnte man analog dem Schwefelsulfit S_2O_3 (vgl. Selen- und Tellursulfit und deren Bildungsweise) vielleicht das Schwefelthiosulfit S.SS_3 sehen, noch instabiler als S.SO_3 , da solche chemische Betrachtung ab und zu mehr leistet als die kolloidphysikalische.

Sicherlich spielen beim Zerfall des Fluorschwefels, ähnlich wie wir es vom Chlorschwefel kennen (35, 37), mehrere Reaktionen oder Gleichgewichte ineinander.

Das leichtere aus dem S_2F_2 durch thermische Zersetzung entstehende Produkt, nach obigen Ausführungen SF_2 , ist bei höherer Temperatur mithin stabiler als das S_2F_2 . Denn beim Funken des S_2F_2 reichert es sich an und nach etwa 8—10-stündigem Funken des S_2F_2 kann zunächst keine weitere Veränderung des Gases bemerkt werden. Erst bei Erzeugung eines kleinen Lichtbogens tritt weiterer Zerfall ein, wobei dann auch das Glas angegriffen wird.

Man darf vielleicht schließen, daß die Wärmetönungen für



nicht groß seien, so daß die Gleichgewichte hier bei merklicher Beteiligung aller Bestandteile stehen blieben; doch ist dafür Voraussetzung, daß unsere Erwärmungszersetzungen solche Gleichgewichte genähert erreichten.

SF_6 wurde bei den Versuchen nicht beobachtet. Anwesenheit erheblicher Mengen wäre, da es in H_2O und Kalilauge fast unlöslich ist, leicht bemerkbar gewesen.

Auch das Tetrafluorid, SF_4 , war in dem erhitzten oder gefunkten Gas nicht enthalten. Denn wie I. Fischer und W. Jaenckner berichten, greift dieses Gas, auch wenn es rein ist, Hg an und überzieht es mit einer schwarzen Haut(12).

Als entsprechende Proben erhitzten oder gefunkteten Gases über reines Hg gebracht wurden, blieb dieses blank, woraus zu schließen ist, daß kein SF_4 im Gemisch enthalten war.

c) Reaktion des S_2F_2 mit anderen Gasen

Die Reaktionen mit den anderen Gasen wurden so ausgeführt, daß Gemische der Gase „gefunkt“ wurden. Der Apparat war derselbe, wie er zur Untersuchung des S_2F_2 im Funken verwendet worden war.

1. Reaktion mit SiF_4 (39, 40)

Es wurden Gemische im Verhältnis $\text{SiF}_4 : \text{S}_2\text{F}_2 = 1 : 1$ und $2 : 1$ gefunkt. Dabei scheidet sich nur wenig Schwefel ab. Die Volumkontraktion beträgt nach rund 10 Stunden etwa $\frac{1}{3}$ des Anfangsvolumens; dann sind nur noch schwer Funken durch das Gas hindurchzubringen und es tritt keine weitere Veränderung mehr ein. Man findet SiF_4 (sublimiert bei -97°) und niedere Schwefelfluoride (Hydrolyse liefert neben SiO_2 aus SiF_4 SO_3'' , F' und Schwefel). Eine merkliche Zersetzung des SiF_4 durch Funken war nicht festzustellen.

Wird in der Mischung von S_2F_2 und SiF_4 ein Flammenbogen erzeugt, so wird in seiner Nähe das Glas angegriffen und es schlägt sich ein grauer Staub nieder, nach Prüfung Silicium. Im übrigen zeigte das Restgas dieselben Bestandteile wie oben (41).

Zur Zersetzung des SiF_4 sind so hohe Temperaturen erforderlich, daß hierbei SF_6 (2) zerstört würde, falls es bei der Reaktion der beiden Gase entstünde.

2. Reaktion mit SO_2

SO_2 mit S_2Cl_2 vgl. (42). S_2F_2 und SO_2 im Verhältnis $1 : 1$ gemischt gab gefunkt nach 2 Stunden langsam eine Kontraktion, geringe Schwefelabscheidung. Nach 12 Stunden betrug die Kontraktion rund $\frac{1}{3}$ des Gesamtvolumens; dann sprangen die Funken außen an den Röhren über.

Das Gas war in Wasser völlig löslich. Ein kleiner Teil begann bei -34° zu sieden und schmolz bei -112° (für SOF_2 Schmp. -110° , Sdp. -32° bis -30°). In Wasser löste sich dieser Teil klar auf; die Lösung enthielt SO_3'' und F'.

Schmelzpunkt, Siedepunkt und Hydrolyse sprechen für das Vorhandensein von Thionylfluorid, SOF_2 , das demnach bei der Reaktion zwischen S_2F_2 und SO_2 entstanden ist.

Die Hauptmenge vergaste bei -8° bis -10° und zeigte den Schmp. -70° (SO_2). Im übrigen konnte diese Fraktion leicht als übriges SO_2 erkannt werden.

SO_2F_2 (Schmp. -120° , Sdp. -52° ; indifferent gegen Wasser) wurde nicht beobachtet.

Die Reaktion zwischen SO_2 und S_2F_2 führt demnach nicht zum Sulfurylfluorid, sondern allenfalls zum Thionylfluorid.

3. Reaktion mit O_2

S_2Cl_2 -Dämpfe mit O_2 vgl. (43). Funken wird O_3 erzeugen. Gemische im Verhältnis $\text{S}_2\text{F}_2 : \text{O}_2 = 2 : 1$, $1 : 1$ und $1 : 2$ zeigten bei 24-stündigem Stehen keine Veränderungen. Als „gefunkt“ wurde, begann Kontraktion, viel schneller als beim Funken des reinen S_2F_2 . In 6—8 Stunden wurde bei Gemischen mit O_2 -Überschuß Kontraktion bis zu 50% erreicht; es sind aber dann keine Funken mehr durch das Gas hindurchzubringen. Bei Überschuß von S_2F_2 beträgt die Kontraktion bis zu 25%.

Bei O_2 -Überschuß wird kein Schwefel abgeschieden. Die Röhren bleiben klar; nur dicht bei den Elektroden entstehen kleine gelbe Nadelchen (Pt-Salze?). Das Sperrquecksilber überzieht sich im Verlauf der Versuche mit einer dicken weißen Kruste; sie besteht, wie analytisch nachgewiesen wurde, aus HgSO_4 ; Hahnfett, soweit es mit dem Gasraum in Verbindung stand, verkohlte.

In dem Restgas konnte, analog wie unter 2. beschrieben, durch Ermittlung der Schmelz- und Siedepunkte, zusammen mit den Hydrolysenprodukten, SO_2 und SOF_2 festgestellt werden. SO_2F_2 wurde auch bei diesen Versuchen nicht beobachtet. — Die Reaktion zwischen S_2F_2 und O_2 führt also zu SO_2 , SO_3 und SOF_2 .

Daß primär auch das erst kürzlich entdeckte Schwefelmonoxyd, SO , entsteht (44, 45), ist denkbar. Unter den hier bestehenden Versuchsbedingungen wird es jedoch, wenn es auftritt, sogleich weiter oxydiert.

Die Oxydation niederer Schwefelfluoride bleibt nach unseren bisherigen Erfahrungen beim SOF_2 stehen. Die weitere Oxy-

dition des SOF_2 wurde auch früher schon versucht. O. Ruff und C. Thiel (32) fanden, daß O_2 beim Erhitzen ohne Einfluß auf SOF_2 ist. H. Moissan und P. Lebeau (25) untersuchten die Einwirkung elektrischer Funken auf Gemische von O_2 mit SOF_2 und fanden, daß unter Mitwirkung des Glases SO_2 und SiF_4 entstehen; daneben entstand noch ein Gas, das in Wasser, nicht aber in KOH absorbierbar war. Moissan vermutete in diesem Gas ein weiteres Oxyfluorid, konnte es jedoch nicht näher bestimmen. Bei unseren Versuchen trat dieses Gas nicht auf.

4. Reaktion mit H_2

Aus H_2 und S_2Cl_2 entstehen bei 150° oder bei dunkler elektrischer Entladung Schwefel und HCl (42).

Werden Gemische von H_2 und S_2F_2 , 1:1 und 2:1 gefunkt, so tritt nur recht langsam unter Schwefelabscheidung eine Kontraktion ein; sie beträgt nach 12 Stunden nur etwa $\frac{1}{10}$ der Gasmenge. Das übrige Gas enthält H_2S und H_2F_2 .

d) Allgemeine Eigenschaften des S_2F_2

S_2F_2 ist ein farbloses Gas von sehr widerlichem Geruch, der dem des S_2Cl_2 ähnlich ist. An der Luft raucht es etwas. Schon sehr geringe Konzentrationen, die dem Geruch kaum wahrnehmbar sind, bewirken bei längerem Einatmen (was gelegentlich der Darstellung vorkam) Kopfschmerz und Übelkeit; höhere Dosen reizen die Atmungsorgane sehr heftig. M. Centnerszwer und C. Strenck berichteten, daß das Gas „Fett“ angreife und daher die Hähne der Apparate bald undicht werden. Wir fanden, daß gewöhnliche Hahnfette (weil kautschukhaltig) alsbald krümlig werden und nicht mehr schmieren. Dagegen hat sich reine Vaseline, die zur völligen Trocknung im Vakuum erhitzt worden war, sehr gut bewährt. Damit geschmierte Hähne und Schiffe hielten tagelang ohne Veränderung völlig dicht.

Alle Apparate, Geräte und Chemikalien müssen vor der Verwendung sorgfältig getrocknet werden, denn gegen Feuchtigkeit ist das S_2F_2 sehr empfindlich; findet irgendwie Feuchtigkeit Zutritt, so wird sofort Schwefel ausgeschieden und das Glas geätzt. Die Hydrolyse liefert SO_2 , H_2F_2 und Schwefel

und verläuft in derselben Weise, wie es vom S_2Cl_2 (43, 46) bekannt ist (14):



Primär wird hier auch dieselbe Reaktion wie beim S_2Cl_2 anzunehmen sein:

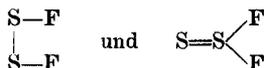


Mit NH_3 bildet S_2F_2 dicke weiße Nebel. Na überzieht sich sofort mit einer weißen Kruste (NaF).

Beim Vermischen mit trockener Luft tritt keine Veränderung ein.

Gummi wird bald brüchig bei der Berührung mit dem Gas. Paraffinöl ist als Schmiermittel oder Sperrflüssigkeit nicht verwendbar, da es große Mengen S_2F_2 auflöst; wie Versuche zeigten, bis zu 50% des abgesperrten Gases.

Für die Konstitution des S_2F_2 sind zwei Formeln denkbar:



Die bisher bekannten Reaktionen sprechen für die asymmetrische Formel, ähnlich wie bei Chlorschwefel (17). Die Aufspaltung des Moleküls erfolgt danach immer an der S=S-Doppelbindung.

VI. *p, T*-Diagramme. — Dampfdruckkurven

a) Schwefelfluorür, S_2F_2

Der Siedepunkt des S_2F_2 ist nicht exakt angebbar, weil es nicht gelingt, das nach den bisher bekannten Methoden dargestellte S_2F_2 von seinen Beimischungen völlig zu befreien.

M. Centnerszwer und C. Strenck (15) haben an einer Substanz vom Molekulargewicht 97 Dampfdruckbestimmungen gemacht (auch enthielt die Substanz laut Analyse S-Überschuß). Sie fanden den Siedepunkt zu „— 99° C inkonstant“ und haben die folgende Dampfdruckkurve aufgenommen (Fig. 8):[‡]

Es zeigte sich bei den Messungen, daß noch eine Fraktion anwesend war, deren Siedepunkt über Zimmertemperatur lag.

Ferner hat O. Ruff in einer zusammenfassenden Arbeit über Fluoride (18) den Siedepunkt des S_2F_2 zu $-38,4^\circ$ mitgeteilt, ohne nähere Angaben über die Darstellung und Reinigung der Substanz.

$t^\circ C$	p mm Hg	$t^\circ C$	p mm Hg
-115,5	162	-105,5	416
-113,5	185	-104,4	450
-111,5	215	-103,2	509
-110,3	230	-103,0	512
-108,2	294	-102,0	570
-107,0	340	-101,4	604
-106,2	407	-100,5	650

Um den Einfluß der Beimischungen auf den Siedepunkt des S_2F_2 kennenzulernen und daraus vielleicht Rückschlüsse ziehen zu können, haben wir die Dampfdruckkurven von S_2F_2 aufgenommen, das in verschiedenem Maße die Beimischungen enthielt.

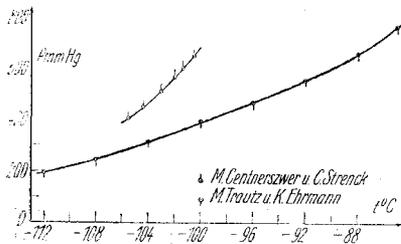


Fig. 8. Dampfdruckkurve des S_2F_2

Gas I: Ein Gas wurde gemessen, das nach der S-Abscheidung (wie unter Va) beschrieben) durch Einfrieren und Destillieren so lange ge-

reinigt worden war, bis es nicht mehr weiter zu trennen war. Es zeigte ein Schmelzintervall von -115° bis -111° , das sich auch bei weiterem sorgfältigem Gefrieren und Destillieren nicht mehr änderte.

$$D_{765}^0 \text{ Gas} = 3,46.$$

Das Gas bestand somit (unter Annahme von S_2F_2 und SF_2) zu 93,69% aus S_2F_2 und zu 6,31% aus SF_2 und war demnach erheblich reiner als das von Centnerszwer verwendete Gas; hochsiedende Bestandteile enthielt es nicht.

Gas II: Ein Gas wurde gemessen, das nach der Darstellung so lange gestanden hatte, bis die Schwefelabscheidung zu Ende war (1 Tag; vgl. Va). Dieses Gas zeigte ein Schmelzintervall von -112° bis -102° . Seine Dampfichte war:

$$D_{763}^0 \text{ Gas} = 3,42.$$

Also Zusammensetzung: 90,09% S_2F_2 und 9,91% SF_2 , wenn nicht im Gas auch geringe Mengen (etwa 1–2%) hochsiedender Produkte gewesen wären.

Gas III: Ein Gas wurde gemessen, in dem durch thermische Zersetzung erhebliche Mengen SF_2 gebildet waren. Dieses Gemisch schmolz teilweise bei rund -100° (restliches S_2F_2), so daß ein Brei entstand; zwischen -80° und -70° schmolz es völlig. Die Dampfdichtebestimmung ergab hier:

$$D_{766}^6 \text{ Gas} = 2,82.$$

Hieraus ergibt sich die Zusammensetzung zu 36,04% S_2F_2 und 63,96% SF_2 . Auch enthielt dieses Gas daneben noch hochsiedende Produkte.

Von den drei im vorstehenden beschriebenen Gasen wurden nun die Dampfdruckkurven aufgenommen. Die thermische Zersetzung des S_2F_2 zur Herstellung des Gemisches 3 geschah in einer Birne von 150 ccm Inhalt mit Hilfe einer glühenden Platinspirale.

Da auch für diese Messungen nur wenig Substanz zur Verfügung stand, konnten auch hier die Dampfdruckkurven nur statisch aufgenommen werden. Es gelangten jeweils rund 0,8 Liter = 3,7 g zur Kondensation. Der Druck war an einem auf 0° korrigierten Hg-Manometer auf 0,5 mm genau ablesbar. Die Temperaturmessung geschah bis -65° mit einem Ligrointhermometer ($\pm 0,1^\circ$), darunter mit einem Pentanthermometer ($\pm 0,5^\circ$).

Es folgen nun zunächst die Messungen. Die angegebenen Drucke sind auf 0° reduziert.

Gas I und II, das 93,7% bzw. etwa 90,1% S_2F_2 enthält, zeigt im festen Gebiet bei -140° bis -150° eine starke Unregelmäßigkeit in der Dampfdruckkurve. Bei Gas III, das nur etwa 36% S_2F_2 enthält, ist diese Störung nur noch durch eine leichte Streuung der Meßpunkte angedeutet. Man kann daraus schließen, daß diese Störung dem S_2F_2 zukommt, daß das feste S_2F_2 bei -140° bis -150° eine Umwandlung erfährt.

Die Dampfdruckkurve (Fig. 9) zeigt bei Gas I einen weiteren Knick bei -112° , der durch das Schmelzen der Substanz in diesem Temperaturgebiet erklärt wird. Bei Gas II ist dieser Knick der Kurve auch vorhanden; er liegt jedoch rund 10°

Gas I			Gas II			Gas III		
-t° C	Druck mm Hg	Bemerkungen	-t° C	Druck mm Hg	Bemerkungen	-t° C	Druck mm Hg	Bemerkungen
95	519	b = 766 mm Hg	186	6,5	b = 768 mm Hg	178	10	b = 759 mm Hg
103	324		168	10		158	26	
88	639		170	9		141	36	
169	12		161	34		108	62	→ einige Tröpfchen geschmolzen
122	112		137	43		82	74	↓ Schmelze
98	452	b = 762 mm Hg	124	89		75	88	→ alles flüssig
115	159	→ Beginn d. Schmelzens	102	304	→ alles geschmolzen	70	98	
112	213		85	582	Gasblasen treten auf	65	230	
106	278	→ alles flüssig	146	58	→ -114°; alles fest	63	318	
102	384		163	17	b = 763 mm Hg	58	368	
93	539		169	8,5		53	566	
89	624		167	12		50	587	
87	721		162	40		46	600	
85	786		185	6		42	615	
86	750		160	34		40	622	
84	803		158	43		35	639	
88	655		152	46		29	655	
96	486		154	45		22	695	
107	249		140	39		16	759	
113	194		115	68		15	765	
128	100	→ z. T. fest	110	126		12	800	
140	59	→ -117°; alles fest	87	497	→ Beginn d. Schmelzens	56	523	b = 759 mm Hg
148	60		70	593	→ -102°; alles flüssig	53	556	
150	50	P rückläufig	62	634	→ Gasblasen	11	788	
137	67		50	695	keine mehr	15,5	759	
113,5	176	b = 762 mm Hg	48	717		14	761,5	
144,5	58		47	753		64	266	
155	31		46	759		67	227	→ -75 bis -80°; Kry-
161	17		45,5	763		140	60	stallisation
174	10		43	769		150	40	
180	9		42	774		176	15	
167	14		38	788		163	22	
			45	764,5		152	26	

höher und das Schmelzintervall ist größer. Bei Gas III zeigt die Kurve in diesem Gebiet nichts besonderes an; es wird jedoch beobachtet, daß ein kleiner Teil der Substanz zu schmelzen beginnt.

Die Dampfdruckkurve verläuft bei Gas I nach dem Schmelzen normal weiter, abgesehen von einer kleinen Abbiegung bei -101° . Sie erreicht bei -85° Atmosphärendruck.

Vergleich der Kurven zeigt, daß mit abnehmendem S_2F_2 -Gehalt die Siedepunkte zu höheren Temperaturen rücken, ebenso die Schmelzpunkte. Wir könnten hieraus schließen, daß sowohl der Schmelzpunkt(?) als der Siedepunkt des völlig reinen S_2F_2 noch tiefer liegen, als es die Kurve für Gas I anzeigt, also der Schmelzpunkt tiefer als -112° und der Siedep.

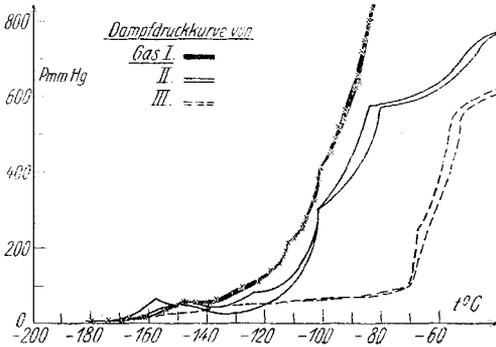


Fig. 9

tiefer(?) als -85° . Der von O. Ruff (18) mitgeteilte Schmelzpunkt von $-120,5^{\circ}$ steht mit dieser Erwägung im Einklang. M. Centnerszwer hat ihn an einem Gas vom Molgewicht 98 zu $-105,5^{\circ}$ beobachtet; diesem Gas entspricht etwa unser Gas II, dessen

Schmelzintervall ebenfalls in diesem Gebiet liegt.

Der Siedepunkt wird für das von Centnerszwer beobachtete Gas zu „ -99° , inkonstant“ angegeben (dieser Wert hat auch schon in die Lehrbücher Eingang gefunden: K. A. Hofmann, 1928 und F. Ephraim, 1929), würde also zwar zu obiger Erwägung stimmen. Andererseits hat jedoch O. Ruff (18) den Siedepunkt des S_2F_2 zu $-38,4^{\circ}$ mitgeteilt. Es besteht also eine erhebliche Spanne zwischen den verschiedenen Angaben des Siedepunktes des S_2F_2 . Der Siedepunkt zu -99° liegt im Verhältnis zu den übrigen Schwefelfluoriden (vgl. auch nächsten Abschnitt), und den Schwefelhalogeniden überhaupt, abnorm tief. Vielleicht hat das System $S_2F_2-SF_2$ ein Siedepunktminimum bei wenigen Prozenten SF_2 . Das Kondensat

war bei unseren Versuchen jeweils klar; Trübung oder Schichtenbildung, wie sie für Entmischung der Bestandteile eines Systems charakteristisch ist, wurde nicht beobachtet.

c) Bromschwefel, S_2Br_2

Um auch die Dampfdrucke und Verdampfungswärmen des S_2Br_2 , des einzigen bekannten Schwefelbromids, in die vergleichende Betrachtung der Schwefelhalogenide mit einbeziehen zu können, haben wir seine Dampfdruckkurve aufgenommen.

Die bisherigen Arbeiten über S_2Br_2 (55—61) zeigen, daß es eine äußerst instabile Verbindung ist, die nur bei wenigen Millimeter Hg unzersetzt siedet, deren Siedepunkt unter Atmosphärendruck nicht erreichbar ist.

Wir haben im folgenden die Dampfdruckkurve des S_2Br_2 nach der dynamischen Methode aufgenommen (62). Barometer und Manometer wurden auf 0° und Normalschwere korrigiert. Der Faden des Thermometers hing in dem benötigten Temperaturgebiet völlig im Dampfraum, so daß sich die Korrektion auf herausragenden Faden erübrigte. Zur Kontrolle des Apparates wurde zunächst der Dampfdruck des Wassers an einigen Punkten ermittelt. Die gefundenen Werte stimmten hinreichend genau mit den in den Landolt-Börnsteinschen Tabellen überein.

Der zur Messung verwendete S_2Br_2 war mehrmals im Vakuum destilliert worden, wobei für völligen Feuchtigkeitsausschluß und auch möglichsten Lichtausschluß Sorge getragen wurde. Die Substanz ging bei 1,5 mm Hg konstant mit $64,5$ — $65,5^\circ$ über. Analysen des Präparats ergaben (nach Carius) 28,40 und 28,36% S (ber. 28,63% S).

Vorproben zeigten, daß sich die Substanz beim Erhitzen unter Atmosphärendruck zersetzt, wobei eine zähe, schmierige Masse entsteht, aus der beim Abkühlen Schwefel auskristallisiert. Darin liegt eine Parallele zum $S_{2+x}F_2$ insofern, als diese Polythionfluoride unter S-Abscheidung zerfallen. Offenbar entstehen Polythionbromide (beim Br-Verlust) die dasselbe tun. F_2 und Br_2 stehen hier bei den S-Verbindungen wie den O-Verbindungen in Parallele.

Es wurden nun an der Substanz folgende Messungen ausgeführt (Erhitzen bei möglichstem Lichtabschluß):

Reihe 1. Eingeführt 142 ccm = 369 g S₂Br₂

Barometer in mm Hg	Manometer in mm Hg	Dampf-temp. in °C	Heizbad in °C
748,8	3,0	69,4	82
	4,5	72,6	83
	6,0	75,3	96
	8,0	78,0	95
	12,2	83,0	95
	30,0	84,6	97
748,8	36,0	85,8	103
	49,0	87,5	108
	80,7	41,0	122

Reihe 2. Eingefüllt 157 ccm = 408 g S₂Br₂

746,0	3,0	70,2	80	
	5,0	73,0	88	
	8,0	78,5	103	
	11,5	82,7	105	
	17,5	84,0	104	
	27,5	84,5	103	
746,0	36,5	85,9	109	
	50,0	87,5	110	
	54,0	86,0	111	
	60,0	89,0	110	
	83,0	35,5	116	
	105,0	30,5	138	
746,0	125,0	30,4	167	
	180,0	38,5	173	
	192,0	41,5	177	
	246,0	46,5	182	
	746,5	297,0	54,0	195
		325,0	58,5	201
354,0		60,5	205	
746,8	378,0	65,2	211	
	385,0	67,5	217	
	430,0	73,4	223	
	459,0	76,4	226	
	472,0	80,5	229	
	747,0	494,0	85,5	238
510,0		83,0	241	
522,0		87,0	246	
554,0		89,5	253	
586,0		96,5	262	
747,2		591,0	101,5	276

Die Dampfdruckmessungen am S₂Br₂ (Fig. 10) bestätigen die früheren Beobachtungen (vgl. oben) über die thermische Instabilität dieser Verbindung. Eine Dampfdruckkurve ist nur bis gegen 90°C und 60 mm Hg einigermaßen glatt. In dem zu höheren Drucken gehörigen Temperaturgebiet ist S₂Br₂ nicht mehr stabil. Schon von 38° (12 mm) an steigt der Dampf-

druck viel rascher an als vorher; auch beginnt sich der vorher weinrote Dampf dunkler zu färben (Br_2). Hier beginnt demnach der Zerfall, worauf auch die zunehmende Streuung der Dampfdruckwerte hinweist. Von etwa 60 mm Druck ab ist zunächst keine konstante Dampfdrucktemperatur zu erreichen. Sie sinkt vielmehr dauernd ab und man nähert sich den Dampfdruckwerten des reinen Broms. Gleichzeitig wird beobachtet daß sich der Dampf immer mehr von weinrot nach braunrot verfärbt. Wieweit hier der Dampf SBr_2 oder Br_2 ist, bleibt offen. Von etwa 120 mm ab zeigt der Dampf wieder konstante Temperaturen, die mit zunehmenden Druck ansteigen. Das Heizbad muß immer höher geheizt werden, damit die Flüssigkeit noch siedet. Von etwa 175°

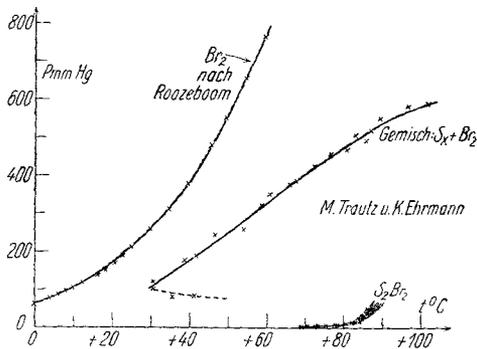


Fig. 10. Dampfdruckmessungen am S_2Br_2

Heizbadtemperatur an wird die Flüssigkeit immer zäher und siedet nur noch schwer.

Es ist also offenbar so: Bis 90° und 60 mm Hg siedet in der Hauptsache S_2Br_2 ; jedoch schon von mindestens 83° (15 mm) an zeigt die zunehmende Streuung der Dampfdruckwerte und die Verfärbung des Dampfes die beginnende Dissoziation an. In dem zu über 100 mm Hg gehörenden Temperaturgebiet ist der S_2Br_2 -Dampf zerfallen. Der Schwefel bildet mit dem Rest eine mit steigender Temperatur immer zäher werdende Schmelze, über der ein Dampfdruck herrscht, bis etwa 70° etwa halb so groß wie der von Br_2 .

Die „Verdampfungswärme“ berechnete sich an zwei Stellen des unteren Kurvenstücks zu $19,8\text{ Cal/Mol}$ und $26,2\text{ Cal/Mol}$. Aus dem oberen, steileren Stück ergaben sich $43,4\text{ Cal/Mol}$. Diese Zahlen beweisen, daß es sich schon anfangs um Beteiligung des Zerfalls handelt, so daß der Druck zu steil anwächst, \bar{L} zu groß wird und mit T wächst (statt zu fallen). Vgl. auch Fig. 11.

Der Schmelzpunkt des S_2Br_2 wurde an eingeschmolzenen Proben im Mittel aus 7 Beobachtungen zu $-47,14^\circ C$ ge-

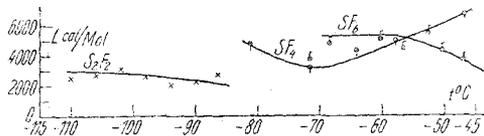
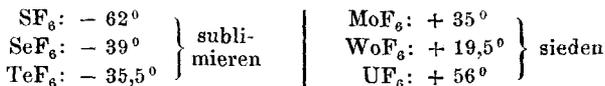


Fig. 11. Verdampfungswärmen der Schwefelfluoride

funden (Ruff $-46,0^\circ$). Beim Gefrieren tritt zum Teil starke Unterkühlung auf.

VII. Vergleichung der Schwefelfluoride untereinander und mit den übrigen Halogeniden der 6. Gruppe des per. Systems

Von den Fluoriden des 2-, 4- und 6-wertigen Schwefels fallen besonders die Derivate des S^{VI} durch Stabilität und Reaktionsträgheit auf. Beim SO_2F_2 ist die Symmetrie nicht mehr so groß wie beim SF_6 , die Verbindung ist dann auch schon merklich reaktionsfähiger, für ein Säurehalogenid jedoch immer noch abnorm stabil. Beim SF_6 scheint die optimale Eihüllung des S-Atoms durch die 6 F erreicht zu sein, wodurch auch seine große Flüchtigkeit, wie die der übrigen Hexafluoride der 6. Gruppe, erklärlich wird:



Bei diesen Verbindungen ist jedoch das Zentralatom schon wieder größer als beim SF_6 und die Raumerfüllung daher nicht mehr so gut. Die Verbindungen sind denn auch nicht so stabil wie das SF_6 und alle mehr oder weniger leicht hydrolysierbar.

Vom 4-wertigen Schwefel sind SF_4 und SOF_2 bekannt. Diese Verbindungen sind viel reaktionsfähiger als die der 6-wertigen Stufe. SF_4 ist das einzige bekannte Schwefelfluorid, das Hg angreift; Glas wird leicht angegriffen. H_2O zersetzt diese Verbindungen.

Der 2-wertige Schwefel liefert die Verbindungen SF_2 und S_2F_2 , die sehr reaktionsfähig und namentlich gegen H_2O sehr empfindlich sind.

Im Verhältnis zu den übrigen Schwefelhalogeniden sind die Fluoride alle sehr flüchtig. Es fällt auf, daß die Schmelz- und Siedepunkte bei fast allen S-F-Verbindungen größenordnungsmäßig gleich sind, wie folgende Tabelle zeigt (nach Ruff(18)):

	Schmelzpunkt in °C	Siedepunkt in °C
SF_6	- 50,8	- 63,8
SF_4	- 124	- 40
SF_2	?	~ - 35
S_2F_2	- 120,5	- 38,4
SOF_2	- 110	- 30
SO_2F_2	- 120	- 52

VIII. Zusammenfassung

1. Die bisherigen Kenntnisse über Schwefelfluoride und Schwefeloxyfluoride wurden zusammengestellt.

2. Das bestehende Verfahren zur Darstellung von SO_2F_2 wurde durch Verwendung von BaCl_2 abgeändert. Man erhält so SO_2F_2 mit rund 60% Ausbeute.

3. Schmelzpunkt und Siedepunkt des SO_2F_2 wurden auf $\pm 1^\circ$ mit den Moissanschen Werten übereinstimmend gefunden. Die Dampfdruckkurve wurde aufgenommen und daraus L zu 4,85 Cal/Mol (Trouton-Konstante: 21,7) berechnet.

4. Es wurde festgestellt, daß SO_2F_2 mit wäßriger KOH schneller reagiert, als nach den Literaturangaben anzunehmen war. Die Zersetzungsgeschwindigkeit steigt mit der Konzentration der Lauge.

5. Die Moissanschen Beobachtungen über die thermische Zersetzbarkeit des SO_2F_2 werden bestätigt. Über 420° tritt Reaktion mit dem Glas ein, wobei Schwefeloxyde entstehen. SF_6 wurde nicht beobachtet.

6. Bei der Darstellung von S_2F_2 aus AgF und S wurden die Angaben von M. Centnerszwer und C. Strenck im wesentlichen bestätigt gefunden. Das Gas enthält noch Beimischungen, von denen es nicht völlig (bis zu $\sim 8\%$) getrennt werden konnte; laut Analyse und Dampfichte sind diese leichter

und schwefelärmer als S_2F_2 ; es ist nach unseren Erfahrungen als Hauptbeimischung SF_2 anzunehmen. Centnerszwer allerdings hatte einen kleinen Schwefelüberschuß gefunden. Unser reinstes, nach vielfachem Gefrieren und Fraktionieren abgetrenntes Produkt schmolz bei -114 bis -110° und siedete von -95 bis -85° , enthielt noch 6—10% SF_2 .

7. Es wurde beobachtet, daß die thermische Zersetzung des S_2F_2 bei $+90^\circ$ beginnt und zwischen 200 und 350° lebhaft wird; über 400° werden die Glasgefäße angegriffen. Der Zerfall, sowohl durch reines Erhitzen, als auch im elektrischen Funken, erfolgt unter Volumkontraktion und Ausscheidung von Schwefel. Die gasförmigen Zerfallsprodukte sind z. T. leichter und schwefelärmer als S_2F_2 und insoweit als SF_2 anzusprechen. Ferner wird eine farblose Flüssigkeit beobachtet, die bei $\sim +30^\circ$ siedet; infolge der geringen Menge konnte sie nicht näher definiert werden, es wird jedoch ein Polythionfluorid darin vermutet. Wie beim S_2Cl_2 spielen auch beim Zerfall des S_2F_2 Disproportionierungen eine Rolle: einerseits entsteht freier Schwefel und Polythionfluoride, andererseits Polyfluoride (SF_2 ; eventuell noch höhere).

SF_4 und SF_6 wurden beim Zerfall des S_2F_2 aber nicht beobachtet.

8. Allgemeine und chemische Eigenschaften des S_2F_2 wurden geprüft und gefunden, daß es ziemlich reaktionsfähig, jedoch weniger angreifbar als S_2Cl_2 ist. U. a. wurde seine Oxydierbarkeit verfolgt; sie führt zu SOF_2 , SO_2 und SO_3 , während SO_2F_2 nicht erhalten wurde.

9. Dampfdruckmessungen an S_2F_2 - SF_2 -Gemischen zeigten, daß S_2F_2 im festen Gebiet einen Umwandlungspunkt hat. Schmelzpunkt und Siedepunkt steigen mit wachsendem SF_2 -Gehalt. Der Siedepunkt ist hieraus jedoch nicht sicher zu erschließen. Für reines S_2F_2 haben wir den von O. Ruff angegebenen Siedepunkt von $-38,4^\circ$ als richtiger angenommen.

10. Zu Vergleichszwecken vorgenommene Dampfdruckmessungen an S_2Br_2 bewiesen erneut die große Zersetzlichkeit dieser Verbindung. Die Dampfdruckkurve ist dafür nur bis $\sim 85^\circ$ und 50 mm Hg einigermaßen glatt verfolgbar. Dauernd und rasch steigendes L beweist jedoch, daß auch schon vorher die Zersetzung beginnt.

IX. Literaturverzeichnis

1. O. Ruff, Z. anorg. Chem. **143**, 163 (1925).
2. H. Moissan u. P. Lebeau, Compt. rend. **130**, 865, 984, 1436 (1900).
3. H. Moissan u. P. Lebeau, Ann. chim. phys. **21**, 224 (1891).
4. W. C. Schumb u. E. L. Camble, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 4302 (1930).
5. Prideaux, Journ. Chem. Soc. **89**, 316 (1906).
6. Prideaux, Proc. Chem. Soc. **22**, 19 (1906).
7. Cuthbertson u. Metcalfe, Proc. Roy. Soc. (A) **80**, 406, 411 (1908).
8. Don M. Yost u. H. M. Claussen, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 885 (1933).
9. L. O. Brockway u. L. Pauling, Proc. of the Nat. Acad. of Sciences Vol. **19**, No. 1, 68 (1933).
10. Chem. Zentralbl. **1932**, I, 3095.
11. Chem. Zentralbl. **1932**, I, 3477; **1932**, II, 2087.
12. I. Fischer u. W. Jaenckner, Ztschr. angew. Chem. **42**, 810 (1929).
13. Ruff „Fluor“ S. 126 (1920).
14. M. Centnerszwer u. C. Strenck, Berl. Ber. **56**, II, 2249 (1923).
15. M. Centnerszwer u. C. Strenck, Berl. Ber. **58**, I, 914 (1925).
16. C. Strenck, Latvijas Univ. Raksti, Chem. Serie I, 233 (1930) (Chem. Zentralbl. **1931**, I, 2596).
17. M. Trautz, Ztschr. Elektrochem. **33**, 113, 127 (1929).
18. O. Ruff, Ztschr. angew. Chem. vom 26. 11. 1933, S. 739.
19. H. Moissan u. P. Lebeau, Compt. rend. **132**, 374 (1901 I).
20. H. Moissan u. P. Lebeau, Ann. chim. phys. **26**, 145 (1902).
21. W. Traube, I. Hoerenz u. F. Wunderlich, Berl. Ber. **52**, II, 1272 (1919).
22. Gore, Chem. News **24**, 291 (1871).
23. Ruff u. Thiel, Berl. Ber. **38**, 549 (1905).
24. Thiel, Diss. Berlin 1905.
25. H. Moissan u. P. Lebeau, Ann. chim. phys. **26**, 145 (1902).
26. Meslans, Bull. Soc. chim. **15**, 391 (1896).
27. T. E. Thorpe u. W. Kirmann, Ztschr. anorg. Chem. **3**, 63 (1893).
28. O. Ruff u. J. Braun, Berl. Ber. **47**, I, 646, 656 (1914).
29. I. Meyer u. G. Schramm, Ztschr. anorg. Chem. **206**, H. 1, 24 (1932).
30. Ruff, „Fluor“ 26 (1920).
31. W. Traube, Berl. Ber. **46**, III, 2513, 2525 (1913).
32. W. Traube, I. Hoerenz u. F. Wunderlich, Berl. Ber. **52**, II, 1284 (1919).
33. W. Traube u. E. Reubke, Berl. Ber. **54**, I, 1618 (1921).
34. W. Lange, Berl. Ber. **60**, I, 962 (1927).
35. M. Trautz u. H. Acker, Ztschr. Elektrochem. **33**, 113, 127 (1929).
36. M. Trautz u. A. W. Rick, Ztschr. Elektrochem. **33**, 113, 127 (1929).
37. M. Trautz u. A. Hoffmann, Ztschr. Elektrochem. **33**, 113, 127 (1929).
38. Aten, Ztschr. phys. Chem. **54**, 47 (1906).
39. T. M. Lowry, Ztschr. Elektrochem. **36**, 733 (1930).

40. Truchot, *Compt. rend.* **98**, 8211 (1884).
41. Vanino, *Präp. Chem.* **1**, 294.
42. Literatur: Abegg, *IV*, **1**, 1, 303/305.
43. A. Besson u. L. Fournier, *Compt. rend.* **150**, 1752 (1910); Abegg, *IV*, **1**, 1, 292/293.
44. L. Carius, *Ann. Chem.* **106**, 291 (1858).
45. H. Cordes u. P. W. Schenk, *Ztschr. anorg. Chem.* **211**, 50 (1933).
46. H. Cordes u. P. W. Schenk, *Ztschr. anorg. Chem.* **214**, 33 (1933).
47. Neumann u. Fuchs, *Ztschr. angew. Chem.* **13** (1925).
48. Pfaundler, *Gmelin-Krauth I*, **2**, 37 (1909).
49. H. Moissan, *Compt. rend.* **130**, 622 (1900).
50. Ruff u. Bahlau, *Berl. Ber.* **51**, 1752 (1918).
51. Gmelin, *Bd. Fluor* (1926).
52. Ruff u. Heinzelmann, *Ztschr. anorg. Chem.* **72**, 63 (1911).
53. Ruff u. Schiller, *Ztschr. anorg. Chem.* **72**, 329 (1911).
54. Ruff u. Tschirsch, *Berl. Ber.* **46**, 929 (1913).
55. Ruff, „Fluor“ **54/55** (1920).
56. Ruff, *Ztschr. anorg. Chem.* **98**, 27 (1916).
57. Balard, *Ann. chim. phys.* **32**, 737.
58. Rose, *Pogg. Ann.* **27**, 211.
59. Hannay, *Journ. Chem. Soc., London* (2) **2**, 823.
60. Muir, *Journ. Chem. Soc., London* (2) **13**, 845.
61. Michaelis, *Jen. Ztschr.* **6**, 297.
62. Ogier, *Compt. rend.* **92**, 923.
63. Ruff u. Winterfeld, *Berl. Ber.* **36**, II, 2437 (1903).
64. M. Trautz u. A. v. Dechend, *Ztschr. Elektrochem.* **14**, 272 (1908).