

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,  $\text{SO}_2\text{F}_2$ ;  
Thionylfluorid,  $\text{SOF}_2$ ;  
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, $\text{SF}_6$

Es kann durch direkte Synthese aus den Elementen gewonnen werden, mit etwa 90% Ausbeute, oder aus  $\text{RuF}_6$  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  $\text{SF}_6$ ,  $\text{SeF}_6$ ,  $\text{TeF}_6$  fanden Don Yost und Claussen (vgl. oben)(8):

$\text{SF}_6$  262  
 $\text{SeF}_6$  246 Cal/Mol (für Gas): Up, Zimmertemperatur  
 $\text{TeF}_6$  315

L. O. Brockway und L. Pauling (9) machten an  $\text{SF}_6$ ,  $\text{SeF}_6$  und  $\text{TeF}_6$  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  $\text{F}'$  beträgt nach Goldschmidt  $1,33 \text{ \AA}$ . Es berechnet sich also:

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

Werte für  $\text{S}^{6+}$ ,  $\text{Se}^{6+}$ ,  $\text{Te}^{6+}$  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:  $\text{SF}_6$  ist außerordentlich reaktionsträge. Erhitzen bis  $800^\circ$ , 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  $400^\circ$  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.

H<sub>2</sub>O zersetzt schnell und vollkommen zu klarer Lösung, ebenso Laugen. Die Hydrolyse liefert SO<sub>2</sub> und 2 H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>.

Weitere Arbeiten über SF<sub>4</sub> sind nicht bekannt. Angaben über die thermischen Eigenschaften fehlen.

#### c) Schwefelfluorür, S<sub>2</sub>F<sub>2</sub>

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

Darstellung durch Umsetzung von AgF mit S. Das entwickelte Gas hat ein Molegewicht 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 S<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 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-SF<sub>4</sub> 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 S<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, laut Analyse ärmer an F. Also ist wohl S<sub>2</sub>F damit

nachgewiesen. Damit wäre die Analogie zu „S<sub>2</sub>Cl“ (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.

S<sub>2</sub>F<sub>2</sub> bildet an der Luft Nebel, riecht widerlich erstickend, dem S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> . .	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 HgF<sub>2</sub> bei höherer Temperatur gewonnene Gas hat nur ein solches von 86) halten es die Verff. für erwiesen, daß S<sub>2</sub>F<sub>2</sub> beim Erhitzen sich zersetzt. Nähere Angaben, vor allem über die Beimengungen des Rohgases und die Zersetzungsprodukte des S<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, liegen nicht vor.

In chemischer Hinsicht ist S<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 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 SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>F<sub>2</sub> und (was für das Gas charakteristisch ist) freier Schwefel.

In letzter Zeit hat O. Ruff (18) das S<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 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, SF<sub>2</sub>

Der eben erwähnte Bericht von O. Ruff (18) ist die erste Stelle, aus der die Existenz dieser Verbindung entnommen werden kann. Gemische von SF<sub>4</sub>, S<sub>2</sub>F<sub>2</sub> und SF<sub>2</sub> seien leicht zu erhalten durch Einwirkung von ClF auf S oder von F<sub>2</sub> auf S<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> bzw. Lösungen von Schwefel in S<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, ihre völlige Trennung jedoch noch nicht gelungen. Der Siedepunkt des SF<sub>2</sub> wird zu etwa -35° angegeben.

Nähere Angaben fehlen noch.

## 2. Oxyfluoride

e) Sulfurylfluorid, SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>

Geruchloses, sehr träges Gas. Erstmals von Moissan und Lebeau (19, 20) dargestellt aus F<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> oder aus F<sub>2</sub> und feuchtem H<sub>2</sub>S. 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 SO<sub>3</sub>.HF und BaF<sub>2</sub> hergestellte Bariumfluorsulfonat spaltet sich beim Erhitzen glatt in BaSO<sub>4</sub> und SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> (21).

## Physikalische Daten des Gases

		T abs.	Druck mm Hg	Literatur
Siedepunkt . . .	—	153,2	65	} Moissan u. Lebeau (19)
	—	193,2	241	
	—	221,2	1 Atm.	
Schmelzpunkt . .	—	153,2	—	
DD. gemessen . .	3,55	288,2	?	
theor.: 3,53)				
Absorption in H <sub>2</sub> O	$\frac{1}{10}$ Vol.	~290	—	
„ in Alkohol	$\frac{8}{10}$ „	~290	—	

Chemisch gleicht SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> dem SF<sub>6</sub>. Beim Erhitzen in Glas tritt bis 500° kein Zerfall ein; darüber zersetzt sich das Gas unter Mitwirkung des Glases vollkommen. H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> 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  $\text{SO}_2\text{F}_2$  von wäßriger Kalilauge „langsam“ zersetzt. W. Traube hat das Gas im  $\text{CO}_2$ -Strom dargestellt und dann zur Befreiung vom  $\text{CO}_2$  über „starker KOH“ gesammelt; der Verlust sei hierbei nur gering. Doch muß das Gas, vom  $\text{CO}_2$  befreit, in andere Gefäße übergeführt werden. — Alkoholische Kalilauge zersetzt rasch und vollkommen zu Sulfat und Fluorid.

Weitere Arbeiten über  $\text{SO}_2\text{F}_2$  liegen nicht vor.

### f) Thionylfluorid, $\text{SOF}_2$

Erstickend riechendes Gas. Entsteht immer bei Umsetzung von  $\text{SO}_2$  mit Fluoriden (26), von S oder Sulfiden mit Fluoriden in Gegenwart sauerstoffhaltiger Verbindungen (22, 23, 24) oder durch doppelten Umsatz von  $\text{SOCl}_2$  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  $\text{SOF}_2$

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

Glas und Hg werden von  $\text{SOF}_2$  angegriffen. Beim Erhitzen wird über 400° Dissoziation merklich, wobei (in Glas)  $\text{SiF}_4$  und  $\text{SO}_3$  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.

$\text{SOF}_2$  ist reaktionsfähiger als  $\text{SO}_2\text{F}_2$ , im Vergleich zur analogen Chlorverbindung, dem  $\text{SOCl}_2$ , aber immer noch träge.

$\text{H}_2\text{O}$  hydrolysiert zu  $\text{H}_2\text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{F}_2$ . Mit  $\text{O}_2$  oder  $\text{F}_2$  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  $\text{SOF}_2$  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,  $\text{SF}_6$ , 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  $\text{ClF}$  mit Schwefel, so entstehen Gemische niederer Fluoride ( $\text{S}_2\text{F}_2$ ,  $\text{SF}_2$  und  $\text{SF}_4$ ) (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 beschritten 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  $250^\circ$ , die zur Darstellung der  $SO_3 \cdot HF$  nötig sind, hielt der Apparat ein Vakuum von 12 mm Hg während 5 Stunden unverändert. Bei  $500^\circ$ , einer Temperatur, wie sie bei der Zersetzung des  $Ba(SO_3 \cdot F)_2$  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.

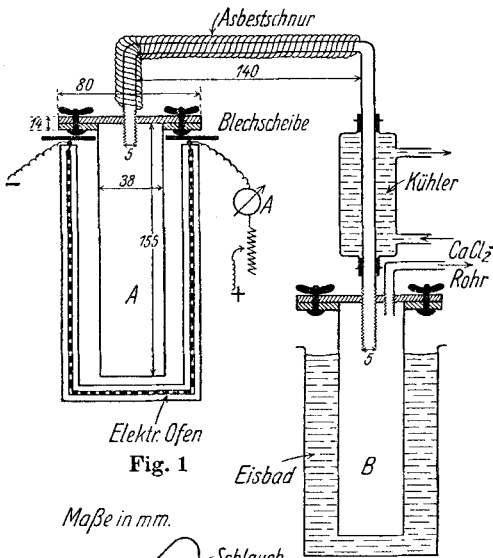


Fig. 1

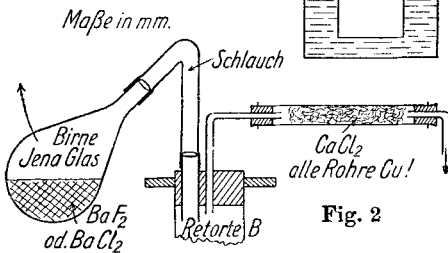


Fig. 2

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  $\text{CaF}_2$  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  $250^\circ$  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  $\text{BaF}_2$  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  $\text{CO}_2$ -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  $\text{SO}_2$  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  $\text{CO}_2$  befreien ließe.

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

Eine weitere Abänderung war die, daß das Fluorsulfonat nicht mehr in der  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre, sondern im Vakuum zersetzt wurde. Die Zersetzung beginnt bei  $400^\circ$ , und wird bei  $450$ — $500^\circ$  lebhaft. Das entwickelte  $\text{SO}_2\text{F}_2$  wird abgekühlt, in einem Péligrorohr mit warmer  $\text{KMnO}_4$ -Lösung gewaschen, da es immer, wohl infolge Zersetzung an der heißen Retortenwand, ein wenig  $\text{SO}_2$  enthält. Dann passiert es ein Schlangenrohr, in dem mitgerissenes Wasser und die letzten Spuren von  $\text{SO}_2$  ausgefrozen werden. Schließlich wird das Gas über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aufgefangen.

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

Nach diesem Verfahren konnten aus einem Ansatz jeweils rund 4 Liter  $\text{SO}_2\text{F}_2$  gewonnen werden. (Auf  $\text{SO}_3 \cdot \text{HF}$  berechnet (60—65 g) rund 60% Ausbeute.

(b) Schmelzpunkt, Siedepunkt, Dampfdrucke  
und Dampfdichte von  $\text{SO}_2\text{F}_2$

In flüssigem  $\text{N}_2$  bildet  $\text{SO}_2\text{F}_2$  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  $-120^\circ$  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  $-52^\circ$  bei „Atmosphärendruck“ (vgl. S. 84).

Hieran anschließend wurde die Dampfdruckkurve von  $\text{SO}_2\text{F}_2$  vorläufig aufgenommen.

Über den Dampfdruck des  $\text{SO}_2\text{F}_2$  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  $\text{SO}_2$  und  $\text{F}_2$  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  $-52^\circ$  nur mit „1 Atm.“ und nicht in Millimeter Hg gegeben hat.

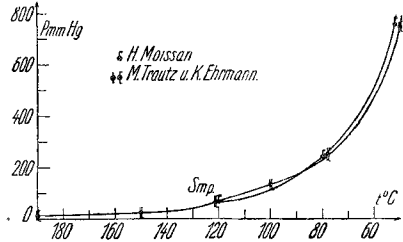


Fig. 3. Dampfdruckkurve des  $SO_2F_2$

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

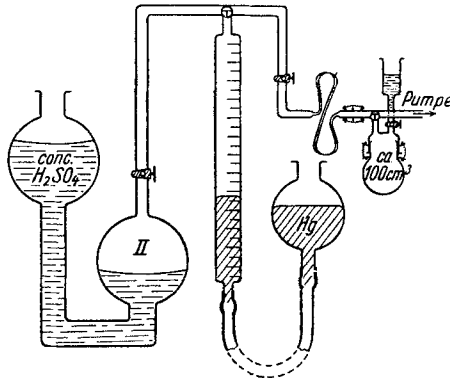


Fig. 4

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  $\text{SO}_2\text{F}_2$  und bei  $t = 19,5^\circ \text{C}$  wurden aufgenommen:

von 25 ccm 5-prozent. KOH	28 ccm $\text{SO}_2\text{F}_2$ in $1\frac{3}{4}$ Stunden
	26 ccm $\text{SO}_2\text{F}_2$ in 1 Stunde
von 25 ccm 10-prozent. KOH	54 ccm $\text{SO}_2\text{F}_2$ in $\frac{3}{4}$ Stunden
	62 ccm $\text{SO}_2\text{F}_2$ 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  $\text{SO}_2\text{F}_2$  von wäßriger Kalilauge „langsam“ aufgenommen wird. Und W. Traube (32) berichtete, daß das in einer  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre entwickelte  $\text{SO}_2\text{F}_2$  durch Kalilauge „mit nur wenig Verlust“ vom  $\text{CO}_2$  befreit werden kann. Aus unseren Versuchen geht jedoch hervor, daß  $\text{SO}_2\text{F}_2$  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  $\text{SO}_2\text{F}_2$ -Mengen ist das von Interesse. Jedenfalls ist die Trägheit des  $\text{SO}_2\text{F}_2$  doch längst nicht so groß als die von  $\text{SF}_6$ .

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  $\text{BaCl}_2$  verwendet wurde.

Eine Verbindung  $\text{SO}_2\text{ClF}$  (oder ähnlich) ist nicht bekannt und wir fanden auch keinen Anhaltspunkt dafür. Unser  $\text{SO}_2\text{F}_2$  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  $\text{SO}_2\text{F}_2$  rein war. Endlich konnten in der Lösung in alkoholischer Kalilauge nur  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{F}^-$  nachgewiesen werden; kein Cl.

Im Anschluß an diese Versuche wurde in derselben Apparatur die Löslichkeit des  $\text{SO}_2\text{F}_2$  in verschiedenen Flüssigkeiten bestimmt. Bei  $\frac{1}{2}$ -stündigem Schütteln nahmen auf:

10 ccm $\text{H}_2\text{O}$	0,4 bzw. 0,5 ccm $\text{SO}_2\text{F}_2$ ; $t = 16,5^\circ$ ,
10 ccm Alkohol	2,7 bzw. 2,4 ccm $\text{SO}_2\text{F}_2$ ;
10 ccm Toluol	21 bzw. 22 ccm $\text{SO}_2\text{F}_2$ ;
10 ccm $\text{CCl}_4$	13,6 bzw. 13,8 ccm $\text{SO}_2\text{F}_2$ ;
10 ccm $\text{KMnO}_4$ -Lösung	wie Wasser (also keine chem. Reaktion);
10 ccm konz. $\text{H}_2\text{SO}_4$	nichts.



## d) Die thermische Zersetzung des Sulfurylfluorids

$\text{SO}_2\text{F}_2$  mehrmals durch ein heißes Glasrohr geleitet, zeigte bis etwa  $400^\circ$  keine Veränderung; von  $420\text{--}440^\circ$  ab wurde das Rohr geätzt und das Gas enthielt dann  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  und  $\text{SiF}_4$ . Ein in Kalilauge unlösliches Gas ( $\text{SF}_6$ ) konnte in den Reaktionsprodukten nicht nachgewiesen werden. Auch dann nicht, wenn zur Bindung der Schwefeloxyde  $\text{BaO}$  in das Reaktionsrohr eingebracht war.

Ein thermischer Spreizzerfall des  $\text{SO}_2\text{F}_2$ , bei dem  $\text{SF}_6$  entsteht, etwa nach dem Schema:



wurde nicht beobachtet. Beim Zerfall des  $\text{SO}_2\text{F}_2$  bleibt vielmehr der O am S ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ) und das  $\text{F}_2$  reagiert mit den Gefäßen.

Dies steht alles mit H. Moissan im Einklang. Er fand dieselben Zerfallsprodukte und hat weiter festgestellt, daß selbst freies  $\text{F}_2$  auf  $\text{SO}_2\text{F}_2$  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,  $\text{SOF}_2$ . 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  $\text{SF}_6$  aus erreicht werden; das sonst so reaktionsträge  $\text{SF}_6$  reagiert tatsächlich verhältnismäßig leicht mit Schwefel, dessen



### 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  $\gamma$ -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  $-110^\circ$  bis  $-100^\circ$ . Bei weiterem Erwärmen beginnt bei  $-95^\circ$  das Sieden; bis  $-70^\circ$  siedet die Hauptmenge, rund 80—85%, weg. Der Rest siedet dann von  $-30^\circ$  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  $-95^\circ$  und  $-75^\circ$  destilliert, so verringert sich bei mehrmaliger Ausführung dieser Operation das Schmelzintervall allmählich. Ist man damit bei etwa  $-114^\circ$  bis  $-110^\circ$  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  $-95^{\circ}$  bis  $-85^{\circ}$  und zeigte ein Schmelzintervall von  $-114^{\circ}$  bis  $-110^{\circ}$ . 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).

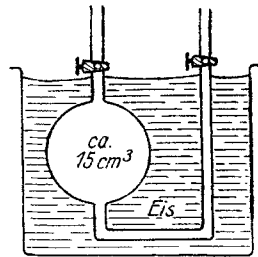


Fig. 5

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- ( $-114^\circ$  bis  $-110^\circ$ ) und Siedintervall ( $-95^\circ$  bis  $-85^\circ$ ) 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

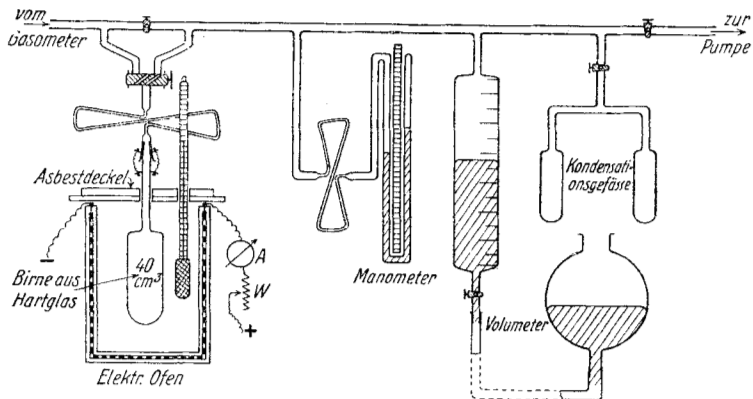


Fig. 6

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.

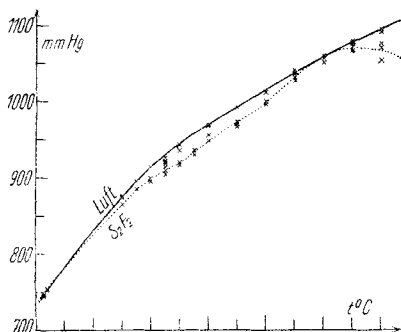


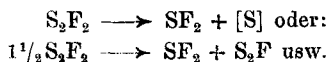
Fig. 7. Thermischer Zerfall des  $S_2F_2$

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° 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  $300^{\circ}$ . 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  $-40^{\circ}$ . 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  $\text{H}_2\text{O}$  und Kalilauge völlig löslich; die Lösung enthielt  $\text{SO}_3''$ ,  $\text{F}'$  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  $\text{S}_2\text{F}_2$  und beim Erhitzen desselben beobachtet wurde. Als nach den Versuchen die Elektroden mit reinem  $\text{H}_2\text{O}$  behandelt wurden, ging etwas  $\text{Cu}''$  sowie  $\text{F}'$  in Lösung; es war also auch Fluor an die Elektroden gebunden worden. Im übrigen erwies sich der Überzug als  $\text{CuS}$ .

Die Untersuchung des mit elektrischen Funken behandelten  $\text{S}_2\text{F}_2$  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  $\text{H}_2\text{O}$  oder Kalilauge; die Lösung enthält  $\text{SO}_3''$ ,  $\text{F}'$  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  $-35^\circ$  bis  $-40^\circ$ ; das Kondensat beginnt bei  $-45^\circ$  zu sieden, bei  $-35^\circ$  ist alles verdampft.

Wie beim erhitzten  $\text{S}_2\text{F}_2$ , so wurde auch die Dichte des gefunkten Gases bestimmt.

Kugel 1:  $D_{761}^{18,6}$  Gas = 2,73<sub>8</sub>      Kugel 2:  $D_{761}^{18,6}$  Gas = 2,75<sub>3</sub>  
 Kugel 3:  $D_{761}^{18,6}$  Gas = 2,71<sub>2</sub>

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

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

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  $200^\circ$  und  $350^\circ$  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  $-35^\circ$ “ 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  $-35^\circ$  bis  $-40^\circ$  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

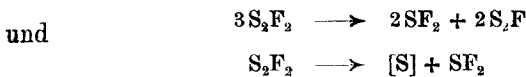
Menge ist jedoch wegen der kleinen Gasmengen bei statischen Versuchen so gering, daß sie nicht näher bestimmt werden konnte. Sie könnte nur in Strömungsversuchen bei Anwendung großer Gasmengen angereichert und näher untersucht werden; die zur Ausführung solcher Versuche notwendigen Mittel standen uns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

Wir vermuten in dieser Substanz ein Polythionfluorid, etwa (analog  $\text{ClO}_2$ )  $\text{FS}_2$ , bzw.  $\text{F}_2\text{S}_4$ , vielleicht auch ein S-reicheres ( $\text{S}_3\text{F}_2$  usw.). Vermutlich zerfällt es, für sich oder mit  $\text{S}_2\text{F}_2$ , bzw.  $\text{SF}_2$  unter S-Abscheidung. In der blauen Verbindung könnte man analog dem Schwefelsulfit  $\text{S}_2\text{O}_3$  (vgl. Selen- und Tellursulfit und deren Bildungsweise) vielleicht das Schwefelthiosulfit  $\text{S.SS}_3$  sehen, noch instabiler als  $\text{S.SO}_3$ , 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  $\text{S}_2\text{F}_2$  durch thermische Zersetzung entstehende Produkt, nach obigen Ausführungen  $\text{SF}_2$ , ist bei höherer Temperatur mithin stabiler als das  $\text{S}_2\text{F}_2$ . Denn beim Funken des  $\text{S}_2\text{F}_2$  reichert es sich an und nach etwa 8—10-stündigem Funken des  $\text{S}_2\text{F}_2$  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.

$\text{SF}_6$  wurde bei den Versuchen nicht beobachtet. Anwesenheit erheblicher Mengen wäre, da es in  $\text{H}_2\text{O}$  und Kalilauge fast unlöslich ist, leicht bemerkbar gewesen.

Auch das Tetrafluorid,  $\text{SF}_4$ , 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  $\text{SF}_4$  im Gemisch enthalten war.

### c) Reaktion des $\text{S}_2\text{F}_2$ 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  $\text{S}_2\text{F}_2$  im Funken verwendet worden war.

#### 1. Reaktion mit $\text{SiF}_4$ (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  $\text{SiF}_4$  (sublimiert bei  $-97^\circ$ ) und niedere Schwefelfluoride (Hydrolyse liefert neben  $\text{SiO}_2$  aus  $\text{SiF}_4$   $\text{SO}_3''$ , F' und Schwefel). Eine merkliche Zersetzung des  $\text{SiF}_4$  durch Funken war nicht festzustellen.

Wird in der Mischung von  $\text{S}_2\text{F}_2$  und  $\text{SiF}_4$  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  $\text{SiF}_4$  sind so hohe Temperaturen erforderlich, daß hierbei  $\text{SF}_6$  (2) zerstört würde, falls es bei der Reaktion der beiden Gase entstünde.

#### 2. Reaktion mit $\text{SO}_2$

$\text{SO}_2$  mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  vgl. (42).  $\text{S}_2\text{F}_2$  und  $\text{SO}_2$  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  $-34^\circ$  zu sieden und schmolz bei  $-112^\circ$  (für  $\text{SOF}_2$  Schmp.  $-110^\circ$ , Sdp.  $-32^\circ$  bis  $-30^\circ$ ). In Wasser löste sich dieser Teil klar auf; die Lösung enthielt  $\text{SO}_3''$  und F'.

Schmelzpunkt, Siedepunkt und Hydrolyse sprechen für das Vorhandensein von Thionylfluorid,  $\text{SOF}_2$ , das demnach bei der Reaktion zwischen  $\text{S}_2\text{F}_2$  und  $\text{SO}_2$  entstanden ist.

Die Hauptmenge vergaste bei  $-8^\circ$  bis  $-10^\circ$  und zeigte den Schmp.  $-70^\circ$  ( $\text{SO}_2$ ). Im übrigen konnte diese Fraktion leicht als übriges  $\text{SO}_2$  erkannt werden.

$\text{SO}_2\text{F}_2$  (Schmp.  $-120^\circ$ , Sdp.  $-52^\circ$ ; indifferent gegen Wasser) wurde nicht beobachtet.

Die Reaktion zwischen  $\text{SO}_2$  und  $\text{S}_2\text{F}_2$  führt demnach nicht zum Sulfurylfluorid, sondern allenfalls zum Thionylfluorid.

### 3. Reaktion mit $\text{O}_2$

$\text{S}_2\text{Cl}_2$ -Dämpfe mit  $\text{O}_2$  vgl. (43). Funken wird  $\text{O}_3$  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  $\text{S}_2\text{F}_2$ . In 6—8 Stunden wurde bei Gemischen mit  $\text{O}_2$ -Überschuß Kontraktion bis zu 50% erreicht; es sind aber dann keine Funken mehr durch das Gas hindurchzubringen. Bei Überschuß von  $\text{S}_2\text{F}_2$  beträgt die Kontraktion bis zu 25%.

Bei  $\text{O}_2$ -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  $\text{HgSO}_4$ ; 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,  $\text{SO}_2$  und  $\text{SOF}_2$  festgestellt werden.  $\text{SO}_2\text{F}_2$  wurde auch bei diesen Versuchen nicht beobachtet. — Die Reaktion zwischen  $\text{S}_2\text{F}_2$  und  $\text{O}_2$  führt also zu  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  und  $\text{SOF}_2$ .

Daß primär auch das erst kürzlich entdeckte Schwefelmonoxyd,  $\text{SO}$ , 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  $\text{SOF}_2$  stehen. Die weitere Oxy-

dition des  $\text{SOF}_2$  wurde auch früher schon versucht. O. Ruff und C. Thiel (32) fanden, daß  $\text{O}_2$  beim Erhitzen ohne Einfluß auf  $\text{SOF}_2$  ist. H. Moissan und P. Lebeau (25) untersuchten die Einwirkung elektrischer Funken auf Gemische von  $\text{O}_2$  mit  $\text{SOF}_2$  und fanden, daß unter Mitwirkung des Glases  $\text{SO}_2$  und  $\text{SiF}_4$  entstehen; daneben entstand noch ein Gas, das in Wasser, nicht aber in  $\text{KOH}$  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 $\text{H}_2$

Aus  $\text{H}_2$  und  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  entstehen bei  $150^\circ$  oder bei dunkler elektrischer Entladung Schwefel und  $\text{HCl}$  (42).

Werden Gemische von  $\text{H}_2$  und  $\text{S}_2\text{F}_2$ , 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  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{H}_2\text{F}_2$ .

#### d) Allgemeine Eigenschaften des $\text{S}_2\text{F}_2$

$\text{S}_2\text{F}_2$  ist ein farbloses Gas von sehr widerlichem Geruch, der dem des  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  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 Schliche hielten tagelang ohne Veränderung völlig dicht.

Alle Apparate, Geräte und Chemikalien müssen vor der Verwendung sorgfältig getrocknet werden, denn gegen Feuchtigkeit ist das  $\text{S}_2\text{F}_2$  sehr empfindlich; findet irgendwie Feuchtigkeit Zutritt, so wird sofort Schwefel ausgeschieden und das Glas geätzt. Die Hydrolyse liefert  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{F}_2$  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:

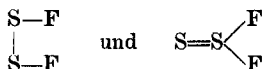


Mit  $NH_3$  bildet  $S_2F_2$  dicke weiße Nebel. Na überzieht sich sofort mit einer weißen Kruste (NaF).

Beim Vermischen mit trockner 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):<sup>‡</sup>

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

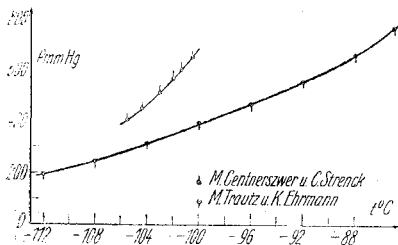


Fig. 8. Dampfdruckkurve des  $S_2F_2$

ziehen zu können, haben wir die Dampfdruckkurven von  $S_2F_2$  aufgenommen, das in verschiedenem Maße die Beimischungen enthielt.

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  $-115^\circ$  bis  $-111^\circ$ , 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  $-112^\circ$  bis  $-102^\circ$ . 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  $-100^\circ$  (restliches  $S_2F_2$ ), so daß ein Brei entstand; zwischen  $-80^\circ$  und  $-70^\circ$  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  $0^\circ$  korrigierten Hg-Manometer auf 0,5 mm genau ablesbar. Die Temperaturmessung geschah bis  $-65^\circ$  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  $0^\circ$  reduziert.

Gas I und II, das 93,7% bzw. etwa 90,1%  $S_2F_2$  enthält, zeigt im festen Gebiet bei  $-140^\circ$  bis  $-150^\circ$  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  $-140^\circ$  bis  $-150^\circ$  eine Umwandlung erfährt.

Die Dampfdruckkurve (Fig. 9) zeigt bei Gas I einen weiteren Knick bei  $-112^\circ$ , 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  $10^\circ$

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  $-101^{\circ}$ . Sie erreicht bei  $-85^{\circ}$  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  $-112^{\circ}$  und der Siedep.

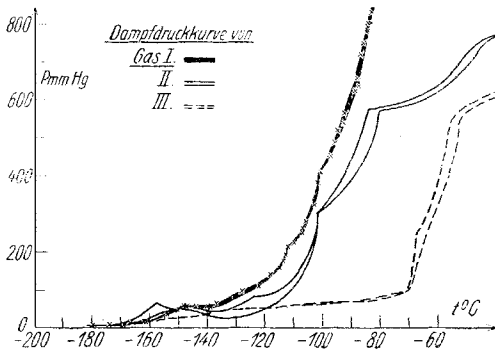


Fig. 9

tiefer(?) als  $-85^{\circ}$ . 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 „ $-99^{\circ}$ , 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  $-99^{\circ}$  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  $0^\circ$  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 S<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>

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 S<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>

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 S<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (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 S<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> 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 ( $\text{Br}_2$ ). 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  $\text{SBr}_2$  oder  $\text{Br}_2$  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  $175^\circ$

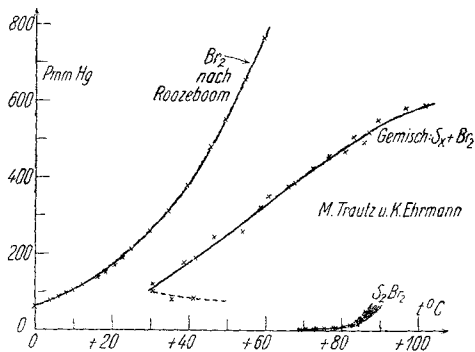


Fig. 10. Dampfdruckmessungen am  $\text{S}_2\text{Br}_2$

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

Es ist also offenbar so: Bis  $90^\circ$  und 60 mm Hg siedet in der Hauptsache  $\text{S}_2\text{Br}_2$ ; jedoch schon von mindestens  $83^\circ$  (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  $\text{S}_2\text{Br}_2$ -Dampf zerfallen. Der Schwefel bildet mit dem Rest eine mit steigender Temperatur immer zäher werdende Schmelze, über der ein Dampfdruck herrscht, bis etwa  $70^\circ$  etwa halb so groß wie der von  $\text{Br}_2$ .

Die „Verdampfungswärme“ berechnete sich an zwei Stellen des unteren Kurvenstücks zu 19,8 Cal/Mol und 26,2 Cal/Mol. Aus dem oberen, steileren Stück ergaben sich 43,4 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-

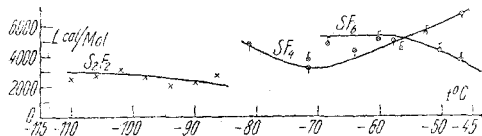
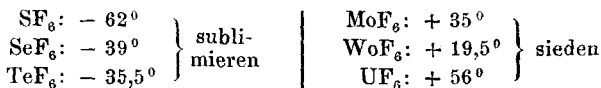


Fig. 11. Verdampfungswärmen der Schwefelfluoride

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  $\text{SF}_2$  und  $\text{S}_2\text{F}_2$ , die sehr reaktionsfähig und namentlich gegen  $\text{H}_2\text{O}$  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
$\text{SF}_6$	- 50,8	- 63,8
$\text{SF}_4$	- 124	- 40
$\text{SF}_2$	?	~ - 35
$\text{S}_2\text{F}_2$	- 120,5	- 38,4
$\text{SOF}_2$	- 110	- 30
$\text{SO}_2\text{F}_2$	- 120	- 52

### VIII. Zusammenfassung

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

2. Das bestehende Verfahren zur Darstellung von  $\text{SO}_2\text{F}_2$  wurde durch Verwendung von  $\text{BaCl}_2$  abgeändert. Man erhält so  $\text{SO}_2\text{F}_2$  mit rund 60% Ausbeute.

3. Schmelzpunkt und Siedepunkt des  $\text{SO}_2\text{F}_2$  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  $\text{SO}_2\text{F}_2$  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  $\text{SO}_2\text{F}_2$  werden bestätigt. Über  $420^\circ$  tritt Reaktion mit dem Glas ein, wobei Schwefeloxyde entstehen.  $\text{SF}_6$  wurde nicht beobachtet.

6. Bei der Darstellung von  $\text{S}_2\text{F}_2$  aus  $\text{AgF}$  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  $-110^\circ$  und siedete von  $-95$  bis  $-85^\circ$ , 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  $350^\circ$  lebhaft wird; über  $400^\circ$  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).