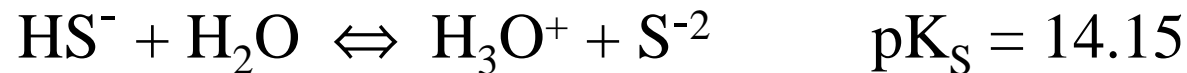
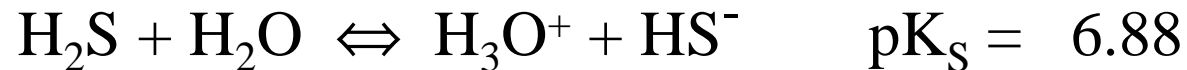


Sulfane:

H₂S: übelriechendes, sehr giftiges Gas (wie HCN: 100ppm letal)
verbrennt an der Luft mit bläulicher Flamme zu H₂O und SO₂

Löslichkeit in H₂O: 3.5g/L (20°C); schwache Säure:



Darstellung: $\text{FeS} + 2\text{HCl} \Rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{FeCl}_2$

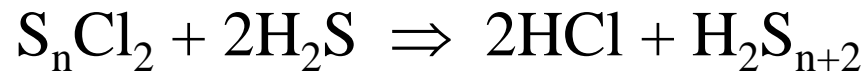
Verwendung: S₈-Gewinnung; Analytik: schwerlösliche Salze

Polysulfane H₂S_n: rein dargestellt für n = 2-8

reaktionsfähige Flüssigkeiten mit unverzweigten S_n-Ketten

H₂S₂ farblos, n>2 gelb: Farb-, Dichte-, Viskositäts-, K_p-Zunahme

Darstellung: Na₂S + S₈ eingießen in HCl verd.



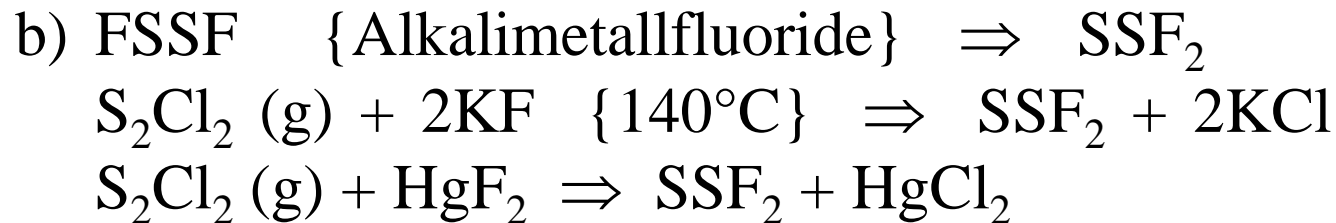
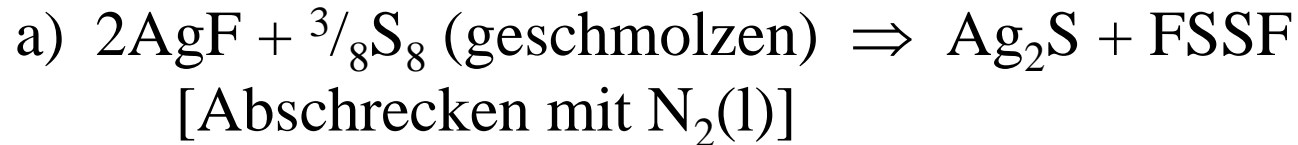
leicht oxidierbar: $8\text{H}_2\text{S}_n \Rightarrow 8\text{H}_2\text{S} + (n-1)\text{S}_8$

Schwefelhalogenide:

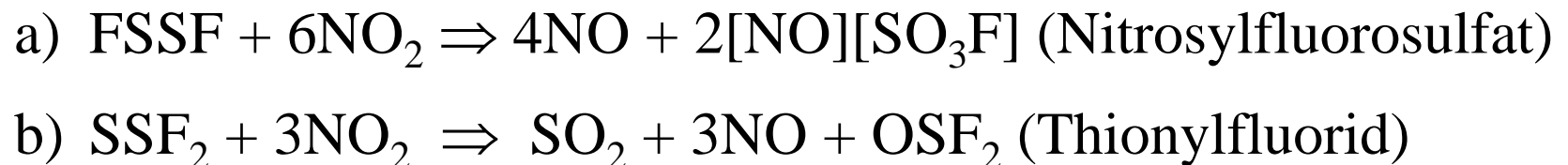
F-Verbindungen: größte Vielfalt; Cl-Verb.: praktisch wichtiger

S_2F_2 : a) Difluordisulfan F–S–S–F: wie H_2O_2 gebaut
b) Thiothionylfluorid $S=SF_2$: wie $O=SF_2$ gebaut (pyramidal)

Darstellung:



Reaktionen:

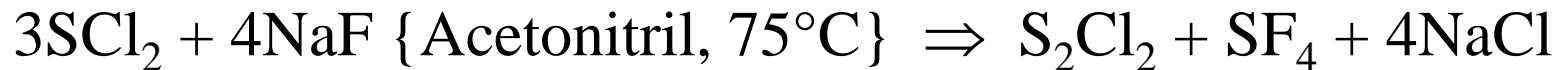


$FSSF$ (s) in Glas tagelang stabil; in Ni-, Au-, Pt: auch bei RT stabil

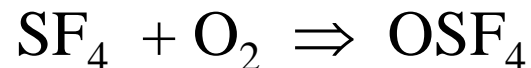
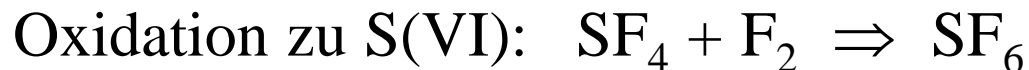
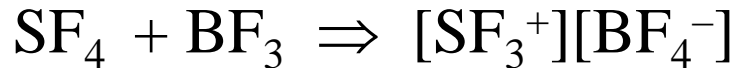
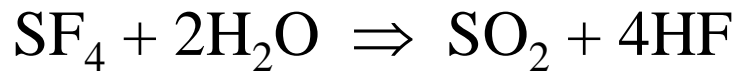
SF₂: überraschend unbeständig, dimerisiert rasch zu F₃SSF

SF₄: farbloses, sehr toxisches Gas; Wippenform (freies e⁻-Paar)

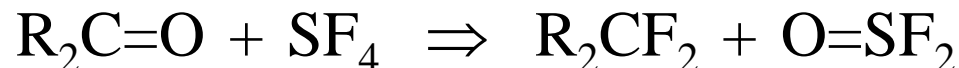
Darstellung:



Reaktionen: sehr hydrolyse-empfindlich:



selektives Fluoridierungsmittel:



S₂F₁₀: auch äußerst toxisch

SF₆: farbloses, geruchloses, ungiftiges Gas; hohe Dichte (5.1*Luft)

Oktaeder; Isolator, chemisch inert wie N₂ (Steudel 261):

$\Delta EN = 1.5 \Rightarrow$ S—F stark polar: F δ^- , S δ^+

\Rightarrow mehr als 2 Elementarladungen am S

\Rightarrow starke Anziehung auf nicht-bindende e⁻ der F-Atome

nicht brennbar, keine Reaktion mit O₂ bei elektr. Entladung!

SF₆ + H₂ \boxtimes HF SF₆ + MOH {Schmelze} \boxtimes MF

SF₆ + HCl { Δ } \boxtimes

SF₆ + Na {Schmelze} \boxtimes NaF (für T < K_p = 880°C)

Darstellung: $\frac{1}{8}S_8 + 3F_2 \Rightarrow SF_6$

Reaktionen: SF₆ + Na in NH₃ (l) \Rightarrow Na₂S + NaF

SF₆ + H₂S \Rightarrow S₈ + HF

Verwendung:

Dielektrikum in Hochspannungsanlagen, Transformatoren

Schutzgas über Metallschmelzen; Löschmittel; Dämmmittel

Schwefelchloride:

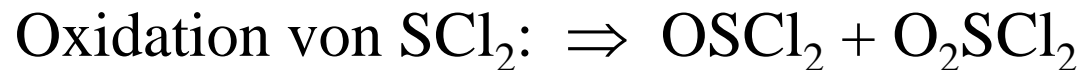
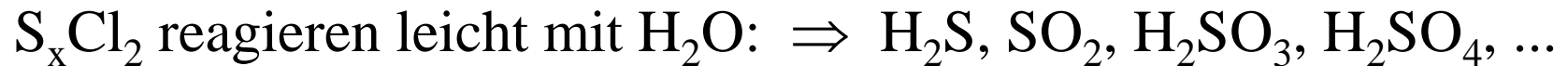
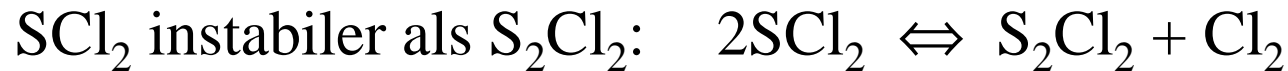
S_2Cl_2 : giftig, widerlich riechend; goldgelbe Fl. (K_p 138°C)

SCl_2 : giftig, widerlich riechend; kirschrote Fl. (K_p 59°C)

Darstellung:



Reaktionen:



Verwendung:

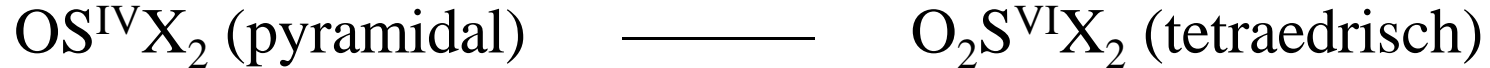
S_2Cl_2 in großem Umfang zur Gasphasen-Vulkanisierung
(Kautschuk)

höhere Schwefelchloride S_nCl_2 : gelbe bis rote Öle; $SCl_4 = [SCl_3]Cl$

S_xBr_y, S_xI_y : instabil, schlecht charakterisiert, unbedeutend

Schwefeloxidhalogenide:

2 wichtige Verbindungsreihen (Thionyl-, Sulfurylverbindungen):



Schwefeloxidfluoride:

OSF_2 , O_2SF_2 , OSF_4 : farblose Gase

OSF_2 : rasche Hydrolyse: $\text{OSF}_2 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{SO}_2 + 2\text{HF}$

Darstellung: $3\text{OSCl}_2 + 2\text{SbF}_3 \Rightarrow 3\text{OSF}_2 + 2\text{SbCl}_3$

O_2SF_2 : fast so inert wie SF_6 : $\text{O}_2\text{SF}_2 + \text{H}_2\text{O} \{150^\circ\text{C}\} \boxtimes$

Darstellung: $\text{SO}_2 + \text{F}_2 \Rightarrow \text{O}_2\text{SF}_2$

$\text{Ba}(\text{SO}_3\text{F})_2 \Rightarrow \text{BaSO}_4 + \text{O}_2\text{SF}_2$

OSF_4 : $\text{SF}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \{\text{NO}_2\} \Rightarrow \text{OSF}_4$; $\text{OSF}_2 + \text{F}_2 \Rightarrow \text{OSF}_4$

Fluor-Peroxoverbindungen (explosiv):

z.B. $\text{FSO}_2\text{—OO—SO}_2\text{F}$, $\text{SF}_5\text{OSF}_4\text{OOSF}_4\text{OSF}_5$,

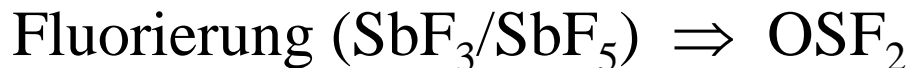
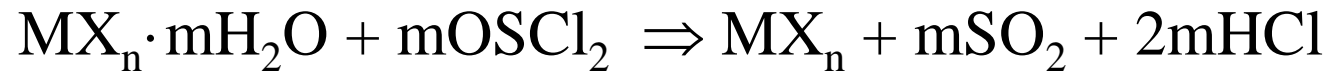
Schwefeloxidchloride:

OSCl_2 (Thionylchlorid): zerfällt oberhalb $K_p=76^\circ\text{C}$ in S_2Cl_2 , SO_2 , Cl_2



Reaktionen: heftig mit H_2O :

Verwendung zum Entwässern von $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:



Verwendung: Oxidations- und Chlorierungsmittel in Org. Chemie,
nichtwässriges, ionisierendes LM (ähnlich DMSO, SO_2)

O_2SCl_2 (Sulfurylchlorid): zerfällt erst bei $T > 300^\circ\text{C}$ in $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$



Verwendung: Darstellung von O_2SF_2 durch Fluorierung



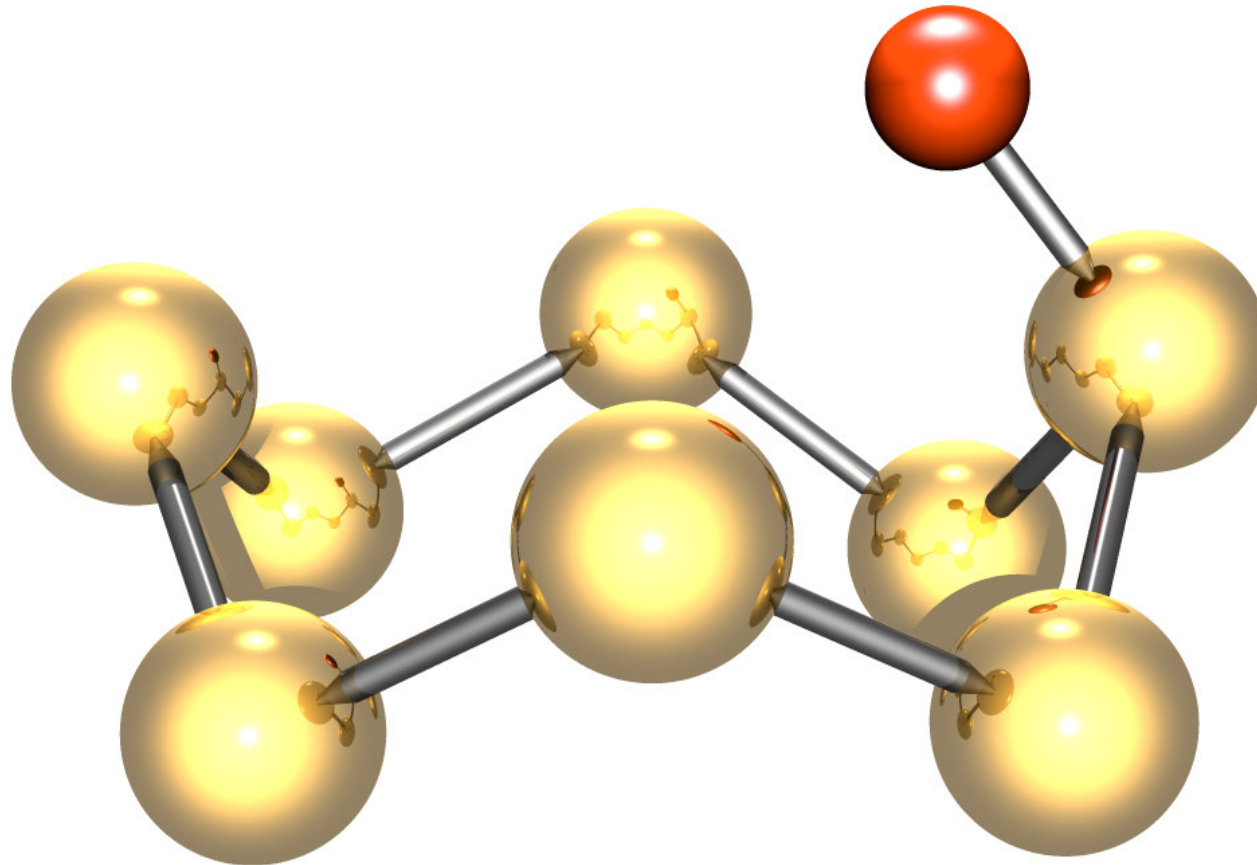
Schwefeloxide:

Niedere Schwefeloxide:

S_nO ($n = 5 \dots 10$) durch Oxidation der S_n - Ringe darstellbar

weitere S_7O_2 , $S_{12}O_2$; SO , S_2O : sehr instabil

am stabilsten S_8O : Zersetzung am F_p von $78^\circ C$



Schwefeloxide:

SO₂: farbloses, giftiges Gas (K_p = -10°C), erstickender Geruch

40l Gas/1 H₂O “löslich” (20°C): Anhydrid der H₂SO₃

Darstellung: S₈ + 8O₂ ⇒ 8SO₂

“saurer Regen” durch Verbrennung organischen Materials, Kohle:
Entschwefelung durch Druckwäsche mit Ca(OH)₂ oder durch

1) Reduktion von SO₂ mit CH₄ oder C zu H₂S

2) 2H₂S + SO₂ {Al₂O₃} ⇒ 3S + H₂O (Claus-Verfahren)

wichtiges nichtwässriges Lösungsmittel:

hohe Löslichkeit für kovalente Verbindungen,
mit Br₂, CS₂, PCl₃, OPCl₃ vollständig mischbar

Solvolysereaktionen:



wichtigste Reaktion: 2SO₂ + O₂ {V₂O₅, 500°C} ⇌ 2SO₃

Schwefeloxide:

SO₃: Darstellung:

Technik: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \{ \text{V}_2\text{O}_5, 500^\circ\text{C} \} \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$
(exotherm, $\log K_p = 3.5$ bei 800°C , aber -0.5 bei 1100°C)

Labor: Erhitzen von Oleum (H_2SO_4 conc. + SO_3)
Entwässern von H_2SO_4 mit P_4O_{10}

Chemische Eigenschaften:

Anhydrid der H_2SO_4 (heftige Reaktion mit H_2O)

bildet mit Lewis-Basen Addukte / Verbindungen:

$\text{SO}_3 \cdot \text{NH}_3$, $\text{SO}_3 \cdot \text{THF}$, $\text{K}[\text{SO}_3\text{F}]$, HSO_3Cl , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$

starkes Oxidationsmittel:

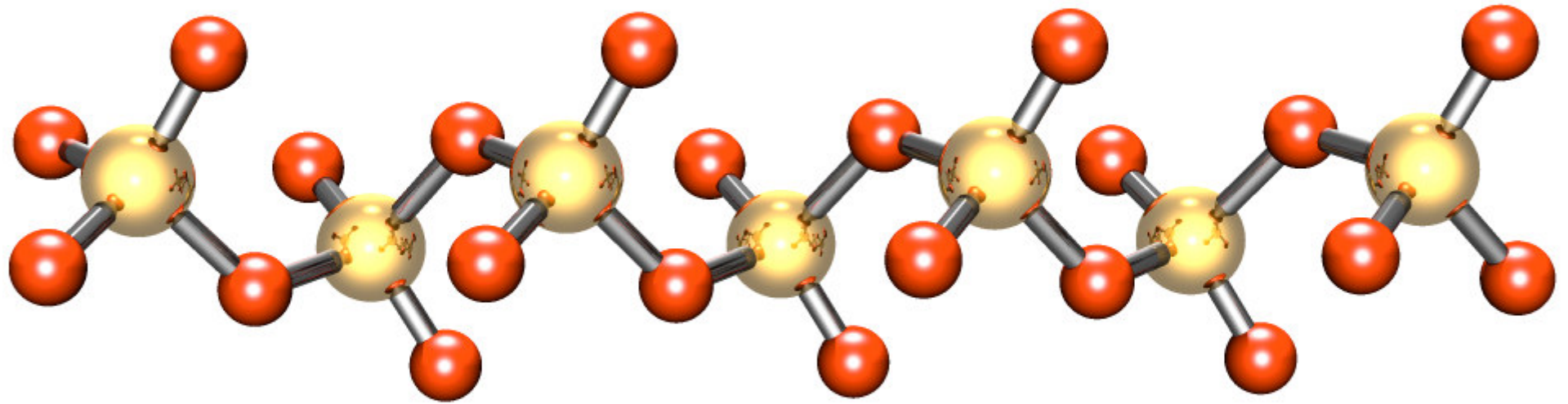
$16\text{SO}_3 + \text{S}_8 \Rightarrow 24\text{SO}_2$; $10\text{SO}_3 + \text{P}_4 \Rightarrow \text{P}_4\text{O}_{10} + 10\text{SO}_2$

Struktur: SO_3 -Moleküle (D_{3h} -Symmetrie) im SO_3 (g)

“asbestartiges” α - oder β - SO_3 : Kettenpolymere

“eisartiges” γ - SO_3 : besteht aus $(\text{SO}_3)_3$ -Molekülen

beta-SO₃



S₃O₉ (gamma-SO₃)

