

# Schwefel-Oxosäuren — Schwefelsäure:

Darstellung: a)  $\text{S} + \text{O}_2 \Rightarrow \text{SO}_2$   $\Delta H^\circ = -297\text{kJ/mol}$

b)  $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$   $\Delta H^\circ = -99\text{kJ/mol}$

c)  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$   $\Delta H^\circ = -177\text{kJ/mol}$

ad b)  $\Rightarrow$  Überschuß an  $\text{O}_2$  (Luft), niedrige Temp., da exotherm  
Kontaktverfahren:  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Kat., um RG zu erhöhen

ad c)  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ : stabile Nebel  $\Rightarrow$  Einleiten in 98%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3 \Rightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (Di- = Pyroschwefelsäure)

Eigenschaften: farblose, ölige Flüssigkeit (H-Brücken),  $F_p = 10^\circ\text{C}$

Azeotrop mit  $\text{H}_2\text{O}$ : 98.3%  $\text{H}_2\text{SO}_4$

starke Säure: 1. Stufe stark,  $\text{pK}_{\text{S}2} = 1.9$

Oxidationsmittel:  $2\text{M (unedel)} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ verd.} \Rightarrow \text{M}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2$

mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc.:  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{H} \Rightarrow \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$

$\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Hg}$ : lösen sich nur in erhitzter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. ( $\text{SO}_2 \uparrow$ )

hohe Affinität zu  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{C}_x\text{H}_{2y}\text{O}_y \Rightarrow x\text{C} + y\text{H}_2\text{O}$  (Verkohlung)

Verwendung: Düngemittel, Trockenmittel, Pb-Akkus;

Sulfonierung ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ), Nitrierung ( $-\text{NO}_2$ ) organ. Verbindungen

# Schwefelsäure-Derivate:

Chlorsulfonsäure  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ :

farblose, stechend riechende Flüssigkeit ( $K_p = 152^\circ\text{C}$ )

Darstellung:  $\text{HCl} + \text{SO}_3 \Rightarrow \text{HSO}_3\text{Cl}$



Verwendung: sehr starkes und wichtiges Sulfonierungsmittel

Fluorsulfonsäure  $\text{HSO}_3\text{F}$ :

farblose, stechend riechende Flüssigkeit ( $K_p = 163^\circ\text{C}$ ),

eine der stärksten Säuren; +  $\text{SbF}_5$ : Supersäure ( $+\text{CH}_4 \Rightarrow \text{CH}_5^+$ )

Darstellung:  $\text{HF} + \text{SO}_3 \Rightarrow \text{HSO}_3\text{F}$

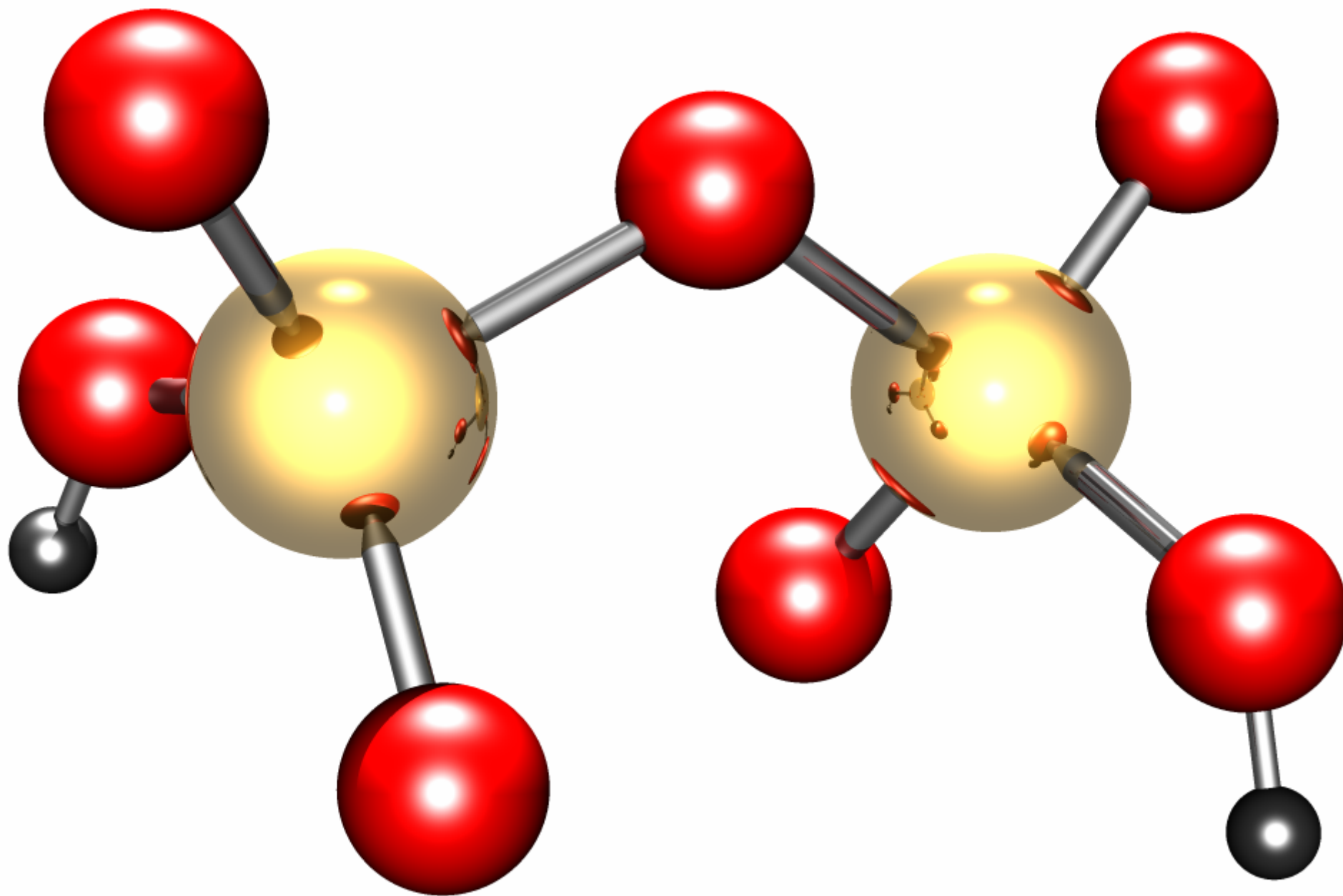
Verwendung: Fluoridierungsmittel, Sulfonierungsmittel

Dischwefelsäure  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (=Pyroschwefelsäure):

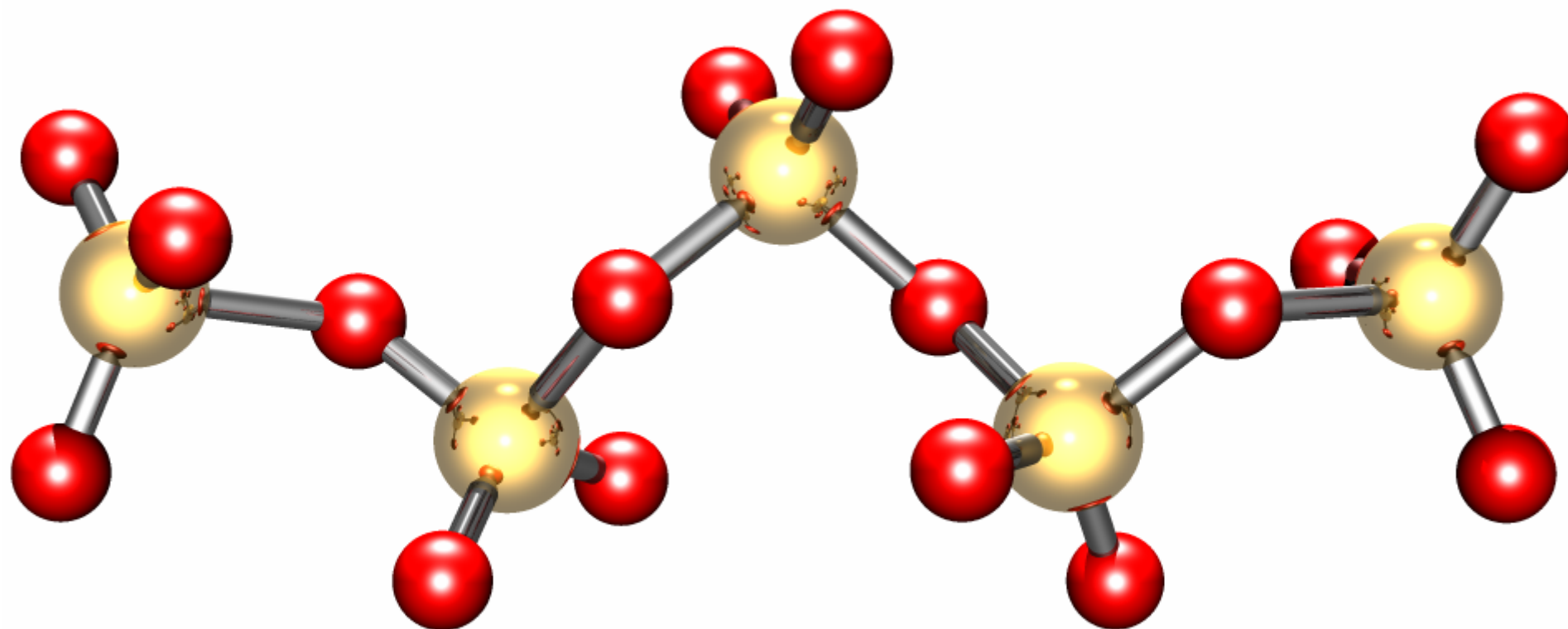


reine Verbindungen und Salze bekannt, z.B.  $\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_{16}$

H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>



K<sub>2</sub>S<sub>5</sub>O<sub>16</sub>



# Schwefelige Säure, Di-schwefelige Säure:

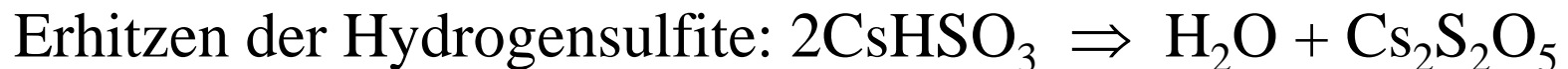
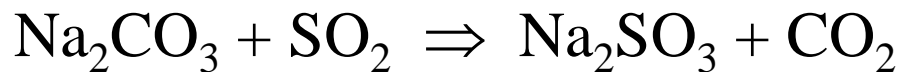
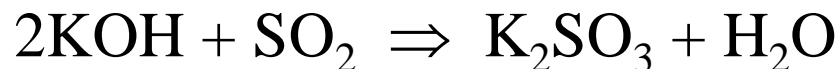
$\text{H}_2\text{SO}_3$  (wie  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) in reiner Form nicht existent

Darstellung durch Einleiten von  $\text{SO}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$ :

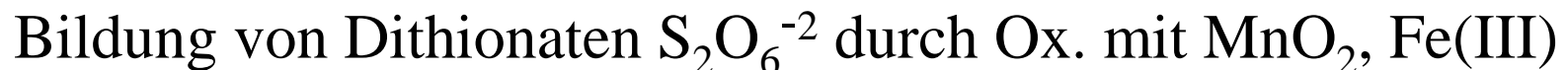
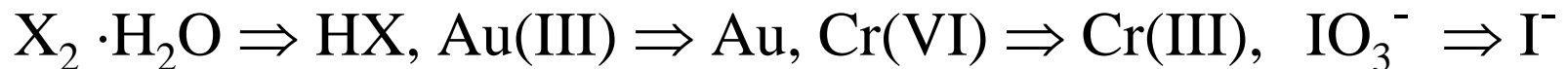


schwache Säure ( $\text{pK}_{\text{S}1} = 1.81$ ,  $\text{pK}_{\text{S}2} = 6.99$ )

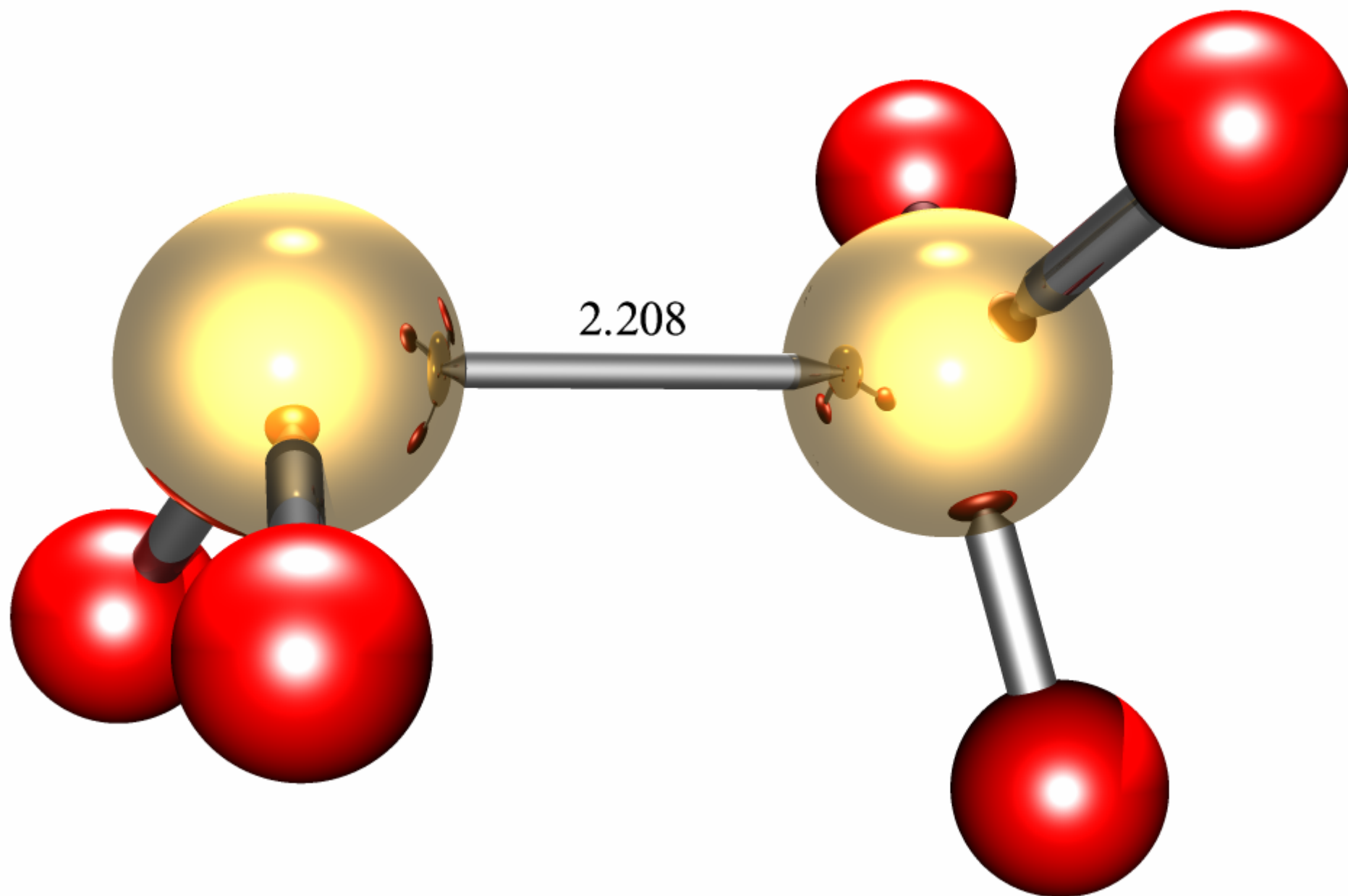
Salze: Sulfite, Hydrogensulfite:



wichtige Reduktionsmittel:



# Disulfite S2O5-2



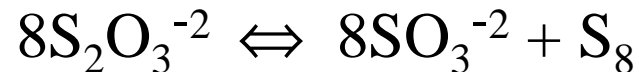
# Thioschwefelsäure:

Thiosulfat  $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$  wie  $\text{SO}_4^{-2}$  gebaut (tetraedrisch)

bei  $-80^\circ\text{C}$ : ohne LM bilden  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{S}$  nur Addukt  $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}$

in Ether:  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$   
[als  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  bis  $-20^\circ\text{C}$  stabil]

Thiosulfatlösungen sind im sauren Medium nicht stabil:



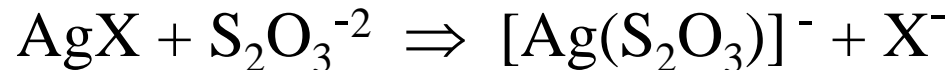
Darstellung:

Sulfonierung von Sulfiten:  $8\text{SO}_3^{-2} + \text{S}_8 \Rightarrow 8\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$

Oxidation von Disulfiden:  $2\text{S}_2^{-2} + 3\text{O}_2 \Rightarrow 2\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$

Verwendung:

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ : „Fixiersalz“ löst  $\text{AgX}$  aus Filmen:



Entfernung von Chlor nach Chlorbleiche; Analytik:

Iodometrie:  $2\text{S}_2\text{O}_3^{-2} + \text{I}_2 \Rightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{-2}$  (Tetrathionat)

# Tetrathionat S<sub>4</sub>O<sub>6</sub>-2

