

Wiederholung der letzten Vorlesungsstunde:

Die Halogene Fluor, Chlor, Brom, Iod und Astat, Eigenschaften der Elemente, Gewinnung der Elemente z.B. durch Elektrolyse, Verwendung von Chlor, die Halogene als Oxidationsmittel, Halogenwasserstoffverbindungen, Halogensauerstoffverbindungen

Thema heute: Die Chalkogene und deren Verbindungen



Die Elemente der 6. Hauptgruppe – Chalkogene (Erzbildner)

Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur, (Polonium)

13	14	15	16	17	18
				H	He
B	C	N	O	F	Ne
Al	Si	P	S	Cl	Kr
Ga	Ge	As	Se	Br	Ar
In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

Die Entdeckung der Chalkogene

Sauerstoff, **O**xxygenium,

C. W. Scheele (1772), J. Priestley (1774), A. Lavoisier: Bedeutung für die Verbrennung; Säuren enthalten Sauerstoff (griech. *Oxys* = sauer)

Schwefel, **S**ulfur, S (indorgerm. *Sweban* = einschläfern) eines der „Elemente“ der Alchimisten

Selen, Se (griech. **Selene** = Mond) J. J. Berzelius (1817) im Bleikammerschlamm

Tellur, Te (griech. **Tellus** = Erde) Müller von Reichenstein (1782) im Calaverit, AuTe_2

Polonium, Po (nach **Polen**) Marie Curie (1898) in der Pechblende $(\text{U,Pb})\text{O}_2$



Die Chalkogene

Gruppeneigenschaften

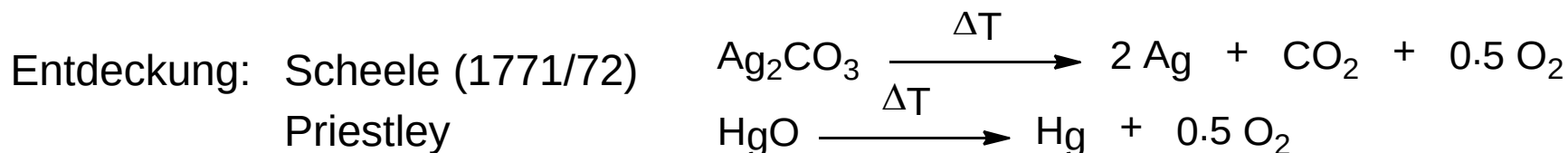
	Sauerstoff O	Schwefel S	Selen Se	Tellur Te	Polonium Po
Ordnungszahl Z	8	16	34	52	84
Elektronen- konfiguration	$1s^2 2s^2 2p^4$	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^4$	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^4$	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$
Ionisierungs- energie in eV	13,6	10,4	9,8	9,0	8,4
Elektronegativität	3,5	2,4	2,5	2,0	1,8
Nichtmetallcharakter	Nichtmetalle		Halbmetalle		Metall
Affinität zu elektro- positiven Elementen	→ nimmt ab				
Affinität zu elektro- negativen Elementen	→ nimmt zu				
	Sauerstoff	Schwefel	Selen	Tellur	
Farbe	hellblau	gelb	rot/grau	braun	
Schmelzpunkt in °C	– 219	120*	220**	450	
Siedepunkt in °C	– 183	445	685	1390	
Dissoziationsenergie ($\text{X}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{X}$) in kJ/mol	499	430	308	225	

Sauerstoff

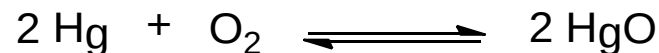
Vorkommen:	Erdrinde und Atmosphäre	49,5 % (Masse)
	Luft	23,1 % (Masse) und 20,9 % (Vol.)
	Wasser	89,0 %
	Lithosphäre	50,0 %

Zwei elementare Formen: Disauerstoff O₂ und Trisauerstoff O₃ (Ozon)

Stabile Isotope: ¹⁶O (99,76 %), ¹⁷O, ¹⁸O



Sauerstofftheorie der Verbrennung (Lavoisier, 1777):





Sauerstoff in ...



... Gasflaschen



... flüssiger Form

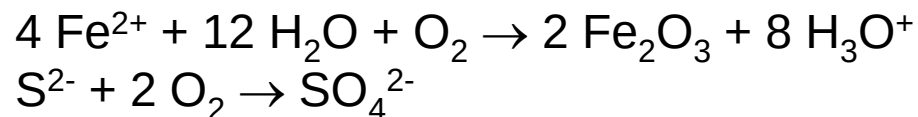
Entstehung von Sauerstoff in der Erdatmosphäre

- Zusammensetzung der Erdatmosphäre vor $\sim 4 \cdot 10^9$ Jahren vorwiegend N_2 , CO_2 und $H_2O_{(g)}$, sehr wenig O_2 **und kein O_3**

Zeit in 10^9 Jahren	Biologische oder geologische Entwicklung
~ 4	Eobioten nutzen anorganisch gebildete Nährstoffe
~ 4	Cyanobakterien, Blaualgen: Beginn der sedimentären Überlieferung Photosynthese: $6 CO_2 + 6 H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6 O_2$
2,2	Rotsteinsedimente (Beweis für die Bildung großer Mengen O_2).
2,0	Eukaryoten: O_2 ist nicht mehr einfaches Abfallprodukt, wird im Stoffwechsel (Atmung) genutzt.
1,4	Vielzeller erhöhen die O_2 -Bildung
0,7	Der O_2 -Gehalt der Atmosphäre beträgt ca. 2%. Die Bildung von O_3 ist möglich. Durch wirksamen UV-Schutz wird die Besiedlung der Landmasse möglich.
0,4	Nachweislich erste Landpflanzen.
0,35	Der O_2 -Gehalt der Atmosphäre entspricht dem heutigen Wert.

Sauerstoffbildung und Sauerstoffverbrauch in der Erdgeschichte

- O₂-Bildung: Photosynthese $6 \text{ CO}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{ O}_2$
- O₂-Verbrauch: Oxidation großer Mengen Eisen(II)- und Sulfidionen, gelöst im Wasser nach Verwitterung von Gesteinen



Atmosphäre unseres Planeten (gegenwärtiger Zustand)

	Venus	Erde	Mars
Temperatur °C	462	15	-50
Druck (bar)	95	1	0,007
CO ₂ %	95-97	0,03	95
N ₂ %	3,5-4,5	78,09	3,0
O ₂ %	0,03	20,95	0,13
Ar %	0,03	0,93	1,5

Luftverflüssigung, Gewinnung von Sauerstoff und Stickstoff

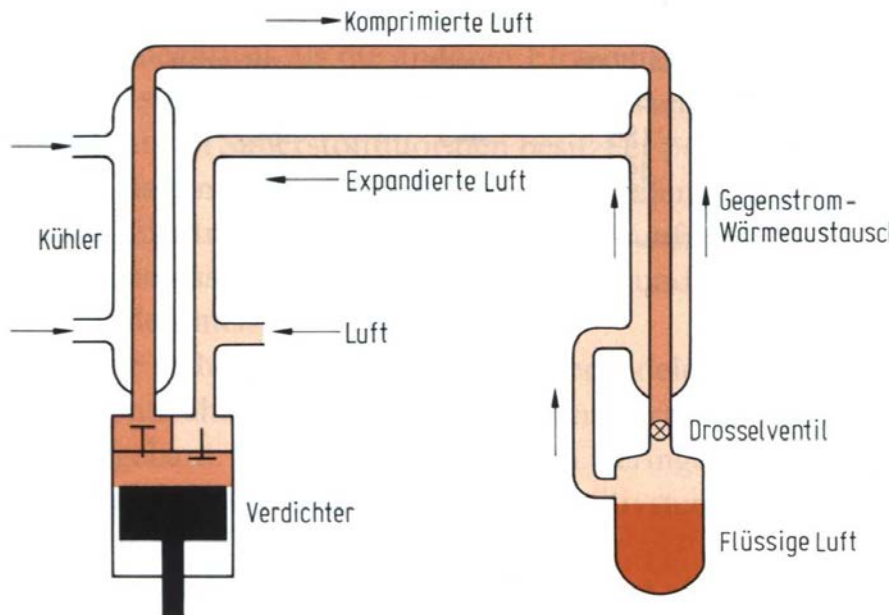


Abbildung: Schema der Luftverflüssigung nach Linde.

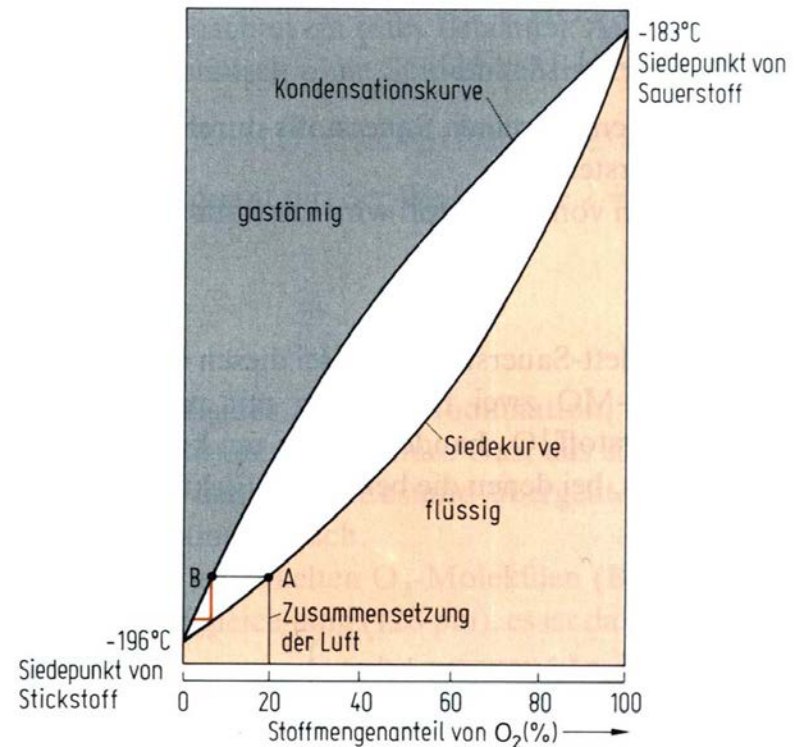


Abbildung: Fraktionierende Destillation flüssiger Luft.



Das Ozon O₃

Ozon, O₃

griech. *ozein* = riechen

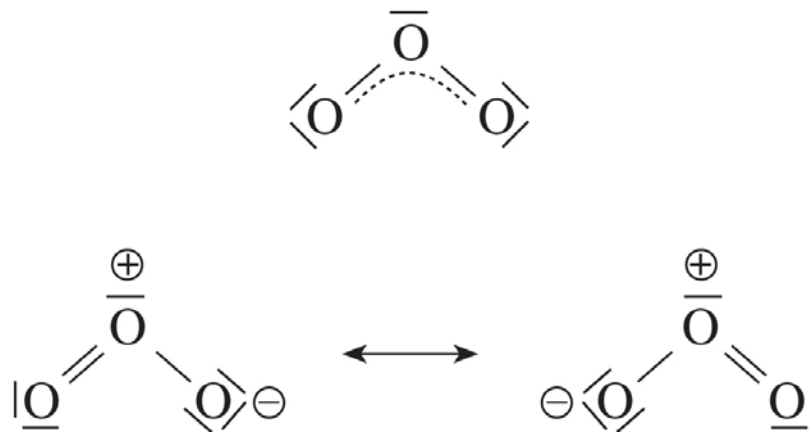
fest: violett-schwarz

Smp. -249,6°C

Sdp. -111,4°C

d(O-O) = 128 pm

<(O-O-O) = 117°



Gewinnung / Darstellung:

1. durch stille elektrische Entladung
2. photochemisch

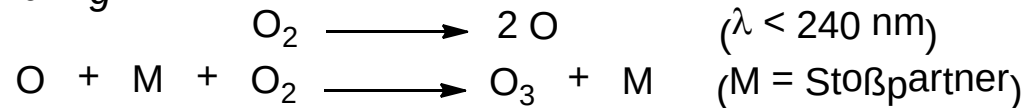


Nachweis: $\text{O}_3 + 2 \text{I}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{I}_2 + \text{O}_2 + 2 \text{OH}^-$
I₂ –Nachweis durch Iod-Stärkereaktion



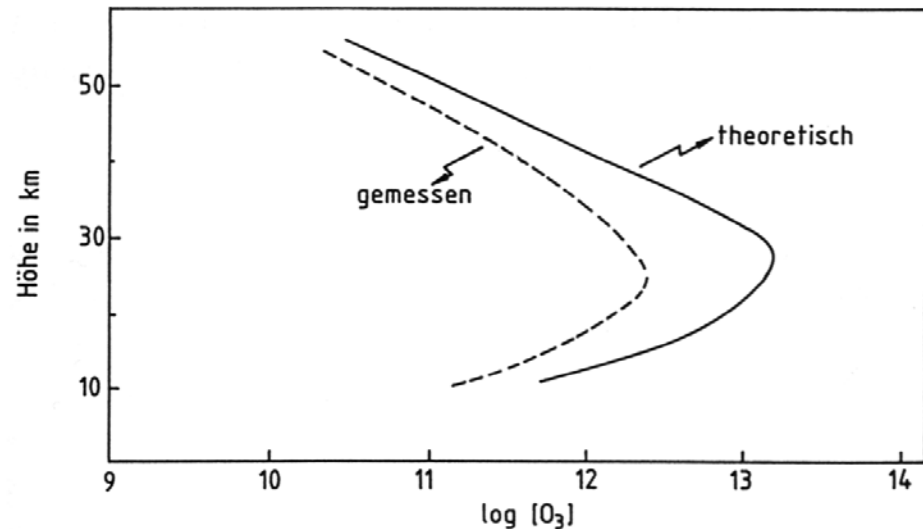
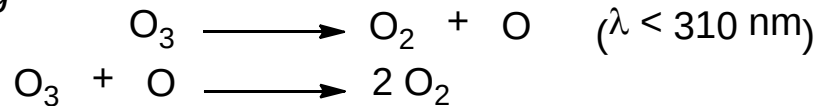
Ozon der Erdatmosphäre

Bildung:



Chapman – Mechanismus

Spaltung:



Ozonkonzentration in Abhängigkeit von der Höhe über dem Meerespiegel ([O₃] in Moleküle pro cm³)

Wasser – Eis

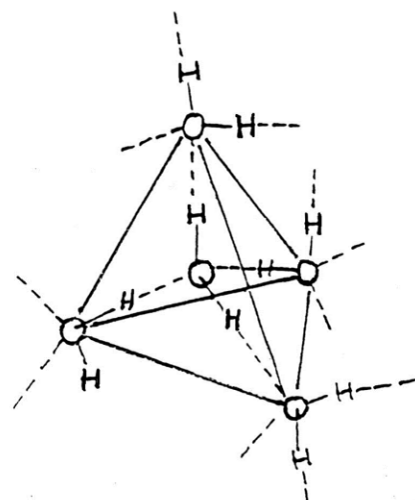
Wasservolumen der Erde $1,4 \cdot 10^9 \text{ km}^3$ (Würfel von 1100 km Kantenlänge)

Bindungswinkel: $104,5^\circ$ in H_2O (flüssig oder gasförmig); $109,1^\circ$ im Eis

maximale Dichte des Wassers 1.0000 g/cm^3 bei $+3.98^\circ\text{C}$

Dichte von Eis $0,9167 \text{ g/cm}^3$ bei 0°C

Eis: 12 kristalline und 2 amorphe Phasen sind bekannt

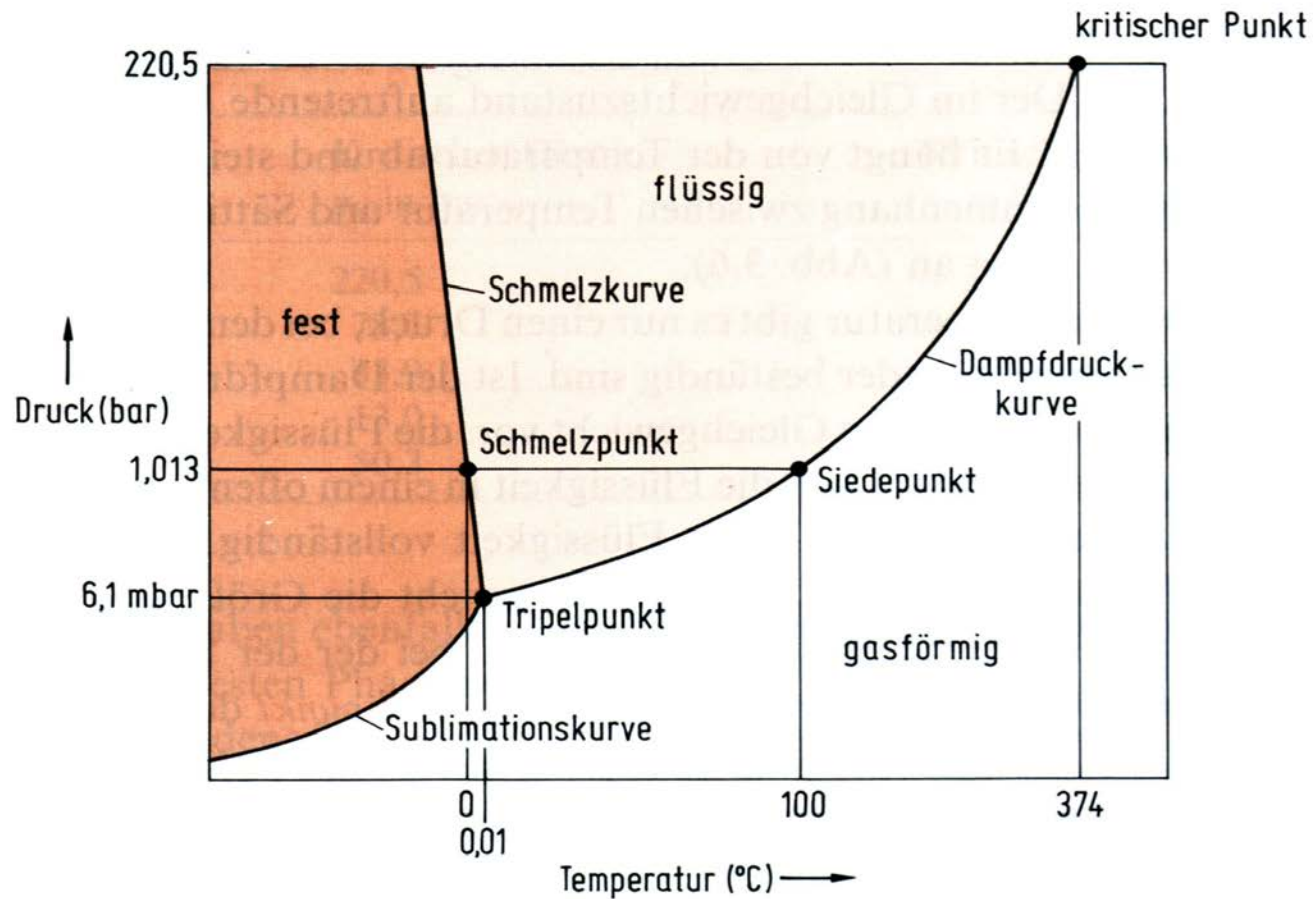


Eis 1 : Wichtigste Struktur (normales Eis) ist auf den Gittertyp des **Tridymits** (Quarz-Modifikation) zurückzuführen.

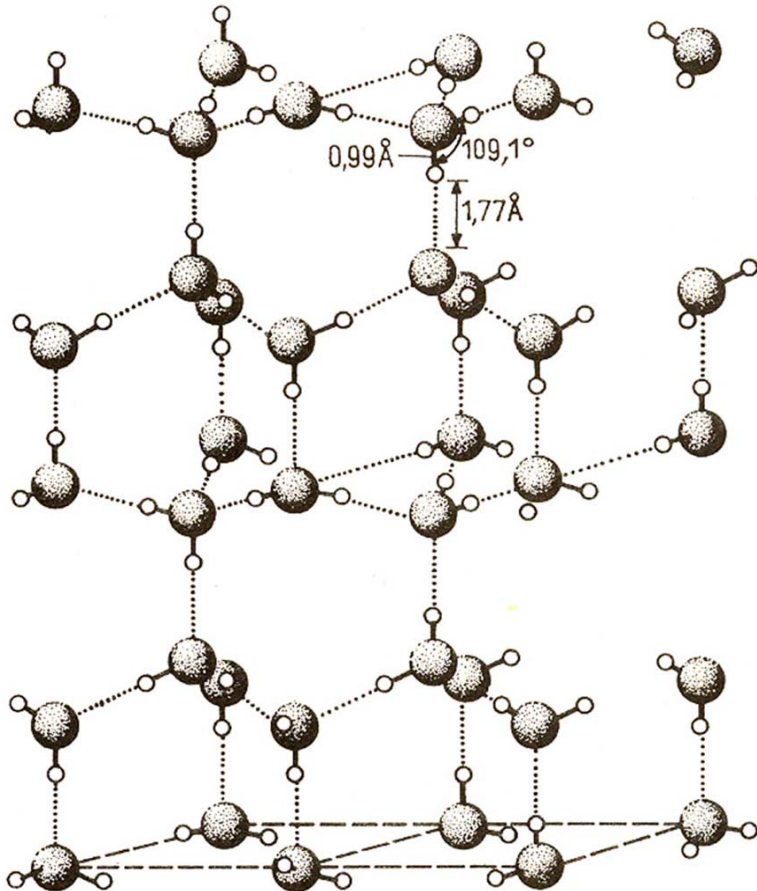
Im Eis 1 sind die Wassermoleküle weitmaschig u. von zahlreichen Hohlräumen durchsetzt angeordnet, wobei vier H-Atome jeweils um ein O-Atom tetraedisch gruppiert sind.



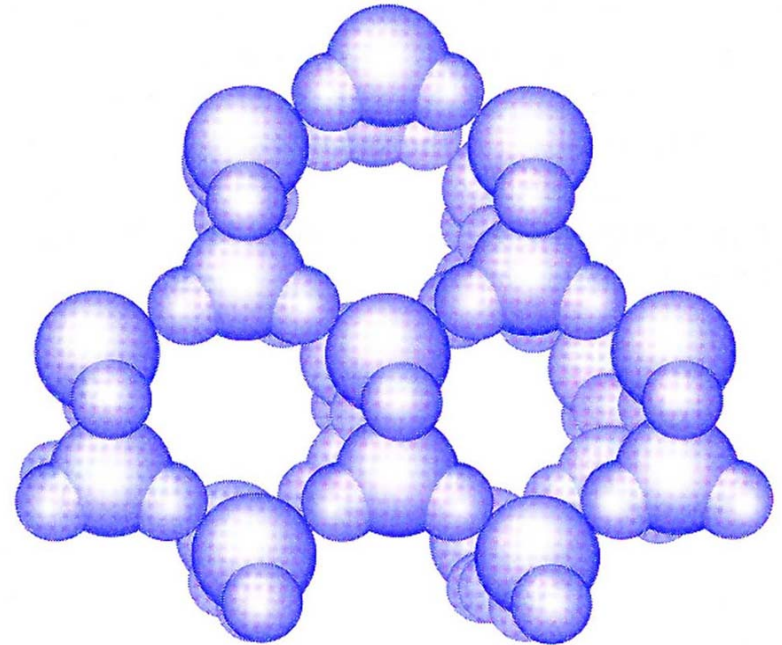
Phasendiagramm (Zustandsdiagramm) des Wassers



Struktur Eis-1

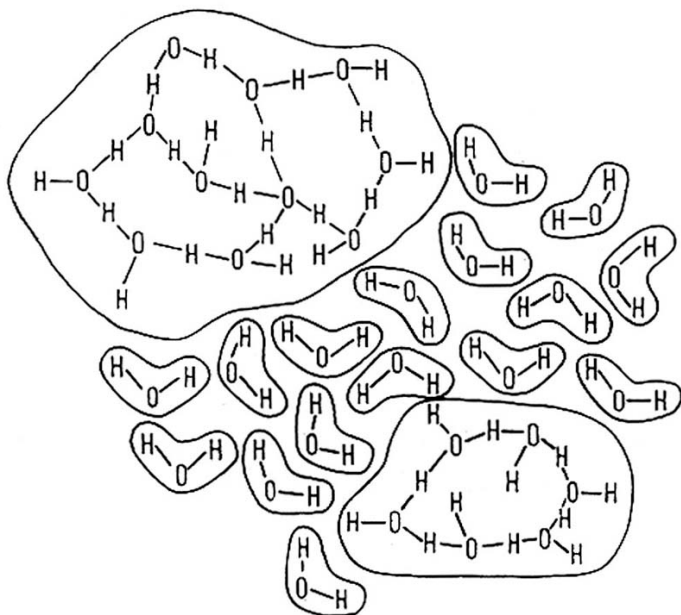


Struktur Eis-1 (Kalottenmodell)

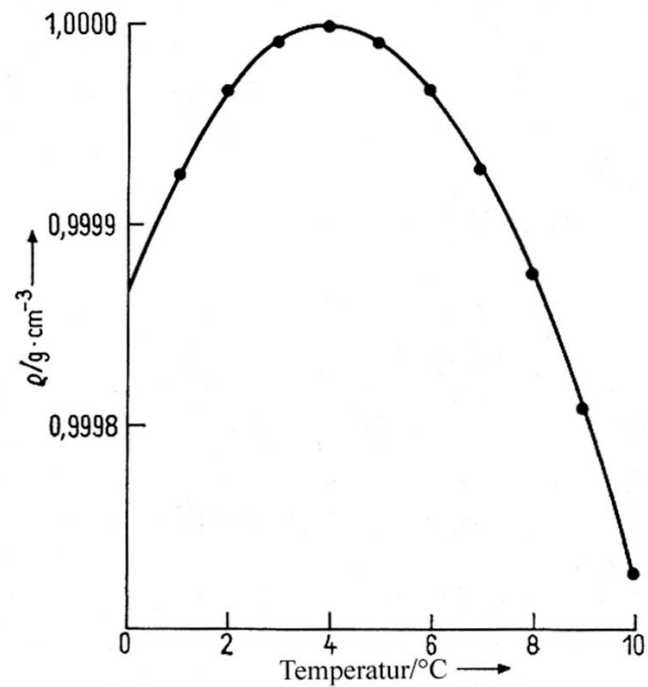




Struktur Wasser



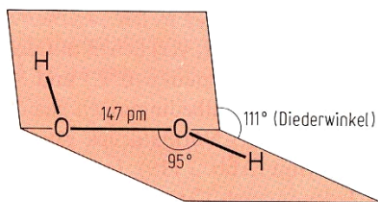
Dichte des Wassers





Wasserstoffperoxid H_2O_2

Wasserstoffperoxid



H_2O_2 Kp. $150\text{ }^\circ\text{C}$
Fp. $-0,4\text{ }^\circ\text{C}$

handelsübliche Konzentration:

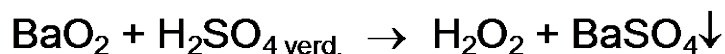
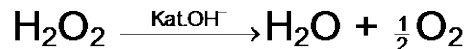
30% H_2O_2 („Perhydrol“)

medizinische Anwendung:

1 %ige H_2O_2 -Lösungen

Darstellung:

z.B. Hydrolyse von Peroxiden



H_2O_2 ist metastabil katalytische Zersetzung durch z.B. Cu^{2+} , Fe^{3+} , MnO_2 , Pt oder Blut!

Wasserstoffperoxid kann sowohl als Oxidationsmittel als auch als Reduktionsmittel wirken:

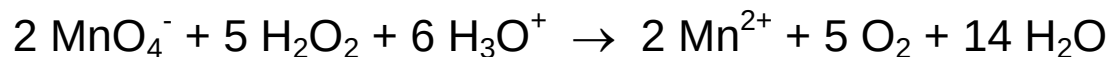
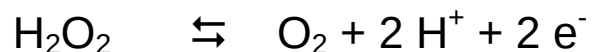
Es oxidiert

SO_2 zu SO_4^{2-} , NO_2^- zu NO_3^- , Fe^{2+} zu Fe^{3+} , I^- zu elementarem Iod

oder Cr^{3+} zu CrO_4^{2-} in alkalischer Lösung!

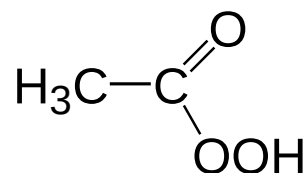
Beispiel: $2 \text{Cr}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}_2 + \underline{10 \text{OH}^-} \rightarrow 2 \text{CrO}_4^{2-} + 8 \text{H}_2\text{O}$

Reduktionsmittel

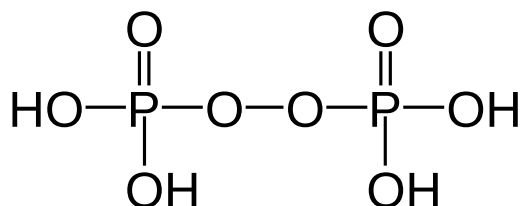


Von Wasserstoffperoxid leiten sich durch Ersatz der H-Atome durch andere Gruppierungen oder Metalle weitere sog. Peroxoverbindungen ab, z.B. das Na_2O_2 oder das BaO_2 .

Peroxosäuren:



Peressigsäure

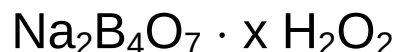


Peroxodiphosphorsäure

Peroxohydrate:

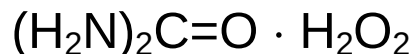
Wasch- und Bleichmittel

Perborax



$x = 3$ oder 4

Percarbamid



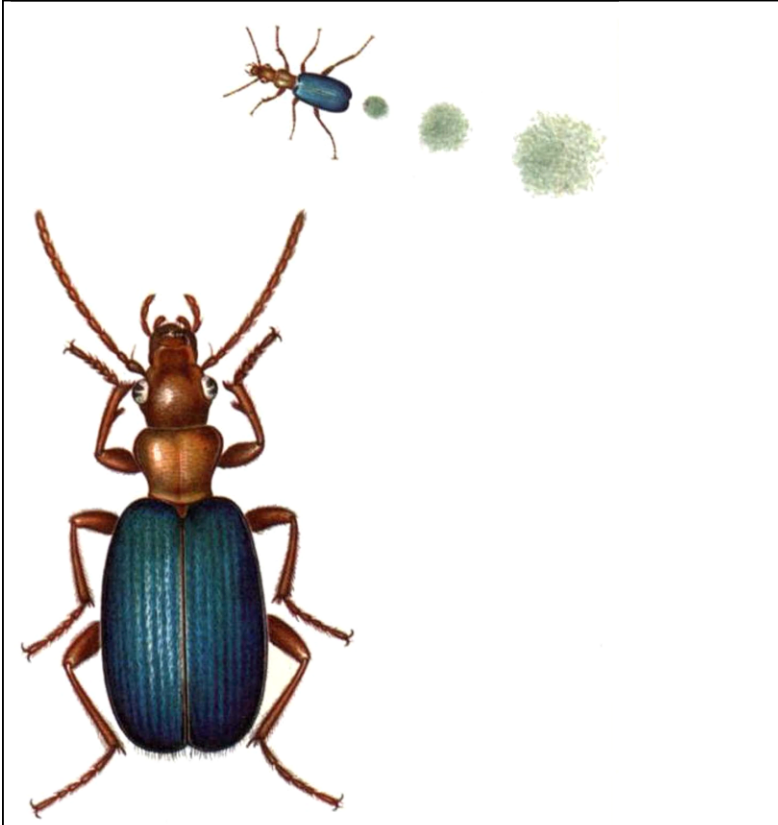
(Carbamid = Harnstoff)



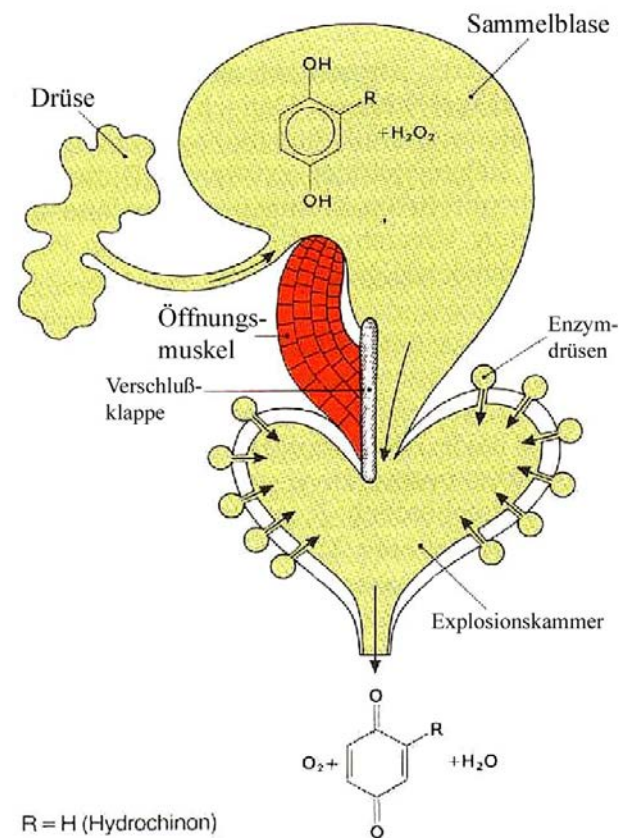
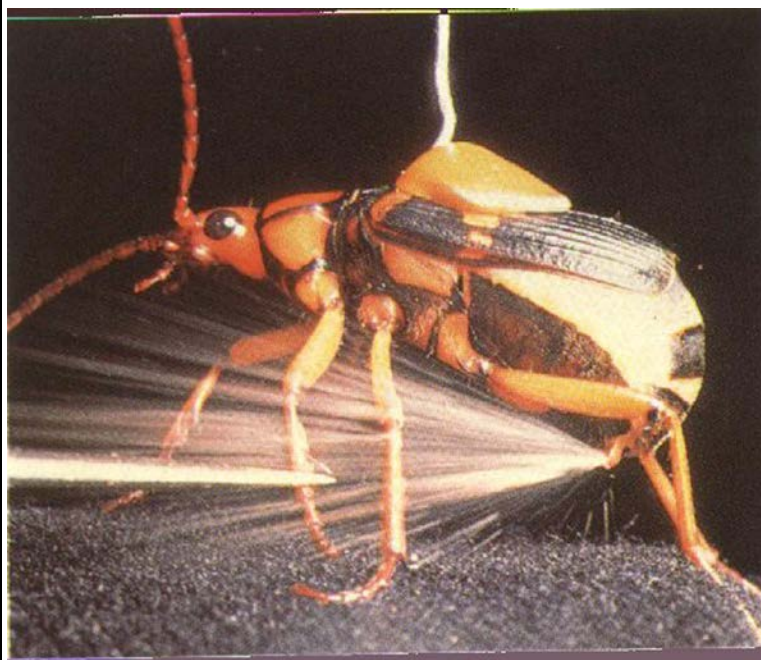
Der Bombadierkäfer

Insektenordnung: Käfer (Coleoptera)
Familie: Laufkäfer (Carabidae)
Unterfamilie: Brachininae
Vorkommen: Mitteleuropa. 5 Arten

Brachinus crepitans
(großer Bombardierkäfer) ca. 7-10 mm



Bombardierkäfer in Aktion



R = H (Hydrochinon)

R = CH₃ (Toluhydrochinon)

Bau und Funktion des Schußapparates



Oxide

a) ionische Oxide: Ionengitter: M^{n+} , O^{2-} (basische Oxide)

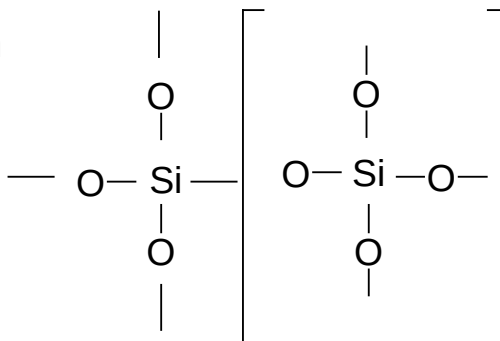
H₂O-löslich : MgO, CaO, BaO, Na₂O

H₂O-unlöslich: z.B. CuO mit kovalentem Bindungsanteil,
ausserdem CaCO₃, CaSO₄, MgCO₃ etc.

b) kovalente Oxide:

b₁) ∞ dreidimensionales Gitter (SiO₂, BeO, B₂O₃)

stark polare kovalente Bindungen



b₂) flüchtige Einzelmoleküle: SO₂, CO₂, Cl₂O₇, N₂O₅, H₂O

echte Säureanhydride

Die Elemente Schwefel, Selen, Tellur (Polonium)

Schwefel

Vorkommen:

Elementare Vorkommen

Schwefel in Brennstoffen (Kohle, Erdöl, Erdgas)

Bestandteil des biologischen Materials

als H_2S in Tiefengewässern, H_2S als
Abbauprodukt von biologischen Stoffen





Pyrit, FeS_2



Zinnober, HgS



Clausthalit, PbSe



Sulfidische Erze

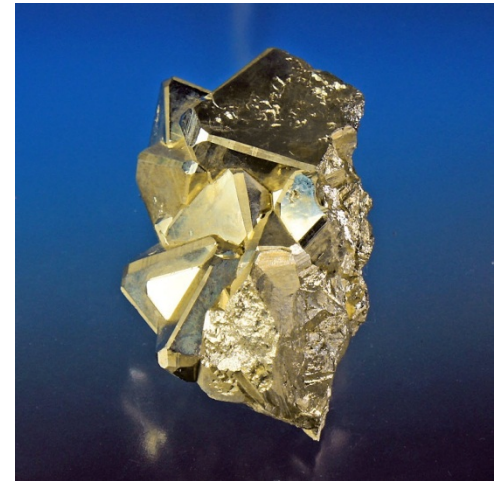
Enthalten Sulfid (S^{2-})- oder Disulfidionen (S_2^{2-})

FeS_2 Pyrit, Eisenkies

ZnS Zinkblende

PbS Bleiglanz

$CuFeS_2$ Kupferkies



Pyrit, FeS_2



Antimonit, Sb_2S_3



Auripigment, As_2S_3



Sulfate



$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Gips



BaSO_4 , Schwerspat



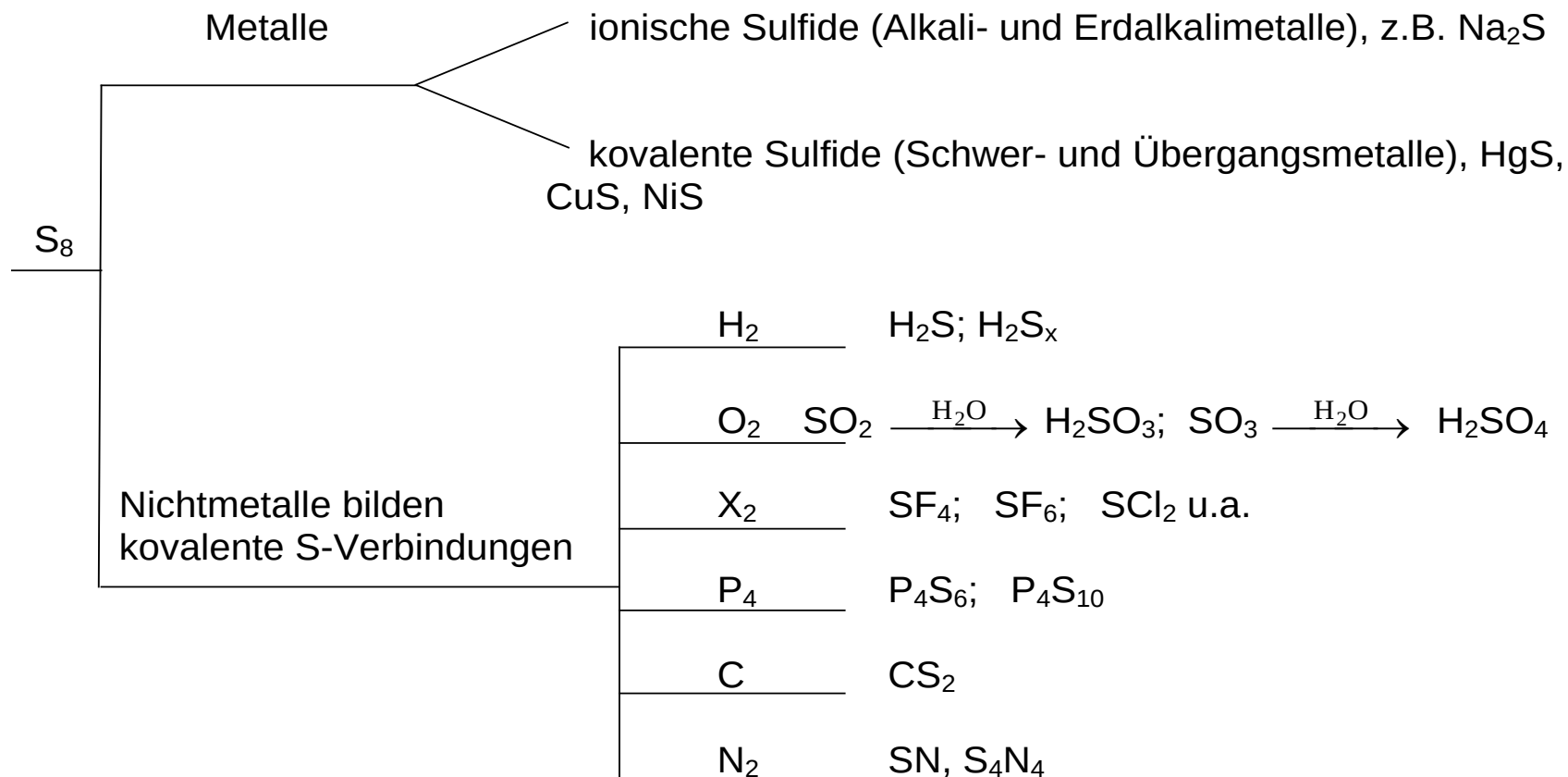
CaSO_4 , Anhydrit

Sulfate bei vielen technischen Prozessen als Nebenprodukte

→ Keine gezielte Herstellung



Reaktionen des Schwefels

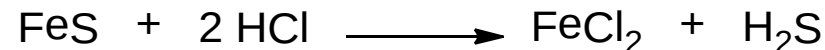


Schwefelwasserstoff, H₂S

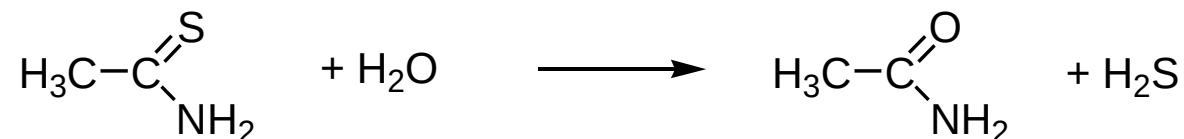
Vorkommen: Abbauprodukt von biologischem Material

Darstellung (Labormethoden):

1. Zersetzung von Sulfiden mit Säuren



2. Hydrolyse von Thioacetamid



Eigenschaften:

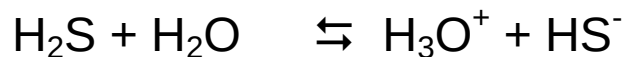
- Löslichkeit: ca. 2,6 l H₂S in 1 l H₂O → ca. 0,1 mol/l
- H₂S besitzt stark reduzierende Eigenschaften



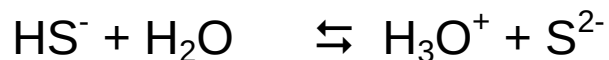
weiterhin werden reduziert: Fe³⁺, NO₃⁻, CrO₄²⁻, MnO₄⁻ etc.



H₂S ist eine schwache Säure



$$\frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{HS}^-}}{c_{\text{H}_2\text{S}}} = K_{\text{S1}} = 9,1 \cdot 10^{-8}$$



$$\frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{S}^{2-}}}{c_{\text{HS}^-}} = K_{\text{S2}} = 1,2 \cdot 10^{-15}$$

$$\frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+}^2 \cdot c_{\text{S}^{2-}}}{c_{\text{H}_2\text{S}}} = K_{\text{S1}} \cdot K_{\text{S2}}$$

$$c_{\text{S}^{2-}} = \frac{9,1 \cdot 10^{-8} \cdot 1,2 \cdot 10^{-15} \cdot 0,12}{c_{\text{H}_3\text{O}^+}^2}$$

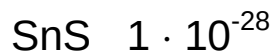
$$c_{\text{S}^{2-}} = \frac{1,3 \cdot 10^{-23}}{c_{\text{H}_3\text{O}^+}^2}$$



Löslichkeitsprodukte von Sulfiden

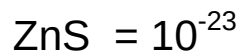
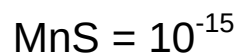
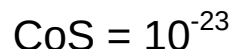
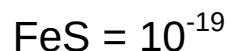
Löslichkeitsprodukte sind Stoffkonstanten, die auf der Basis des Massenwirkungsgesetzes angeben wie groß (bzw. klein) die Löslichkeit eines Stoffes ist.

H₂S-Gruppe



Fällung in saurer Lösung pH ~ 1 – 2

(NH₄)₂ S-Gruppe

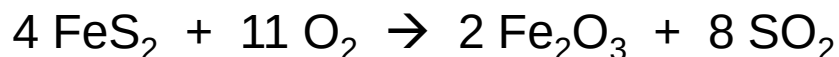


Fällung in ammoniakalischer Lösung pH ~ 8

Schwefeldioxid, SO₂

Darstellung: $\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$ $\Delta H = -297 \text{ kJ/mol}$

Abrösten sulfidischer Erze



Gesamtemission SO₂ der BRD: $5,2 \cdot 10^6 \text{ t}$ (1990), $0,56 \cdot 10^6 \text{ t}$ (2004)

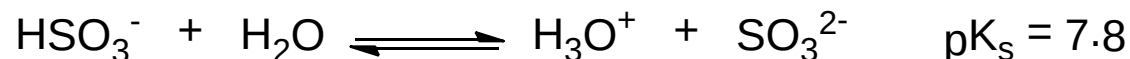
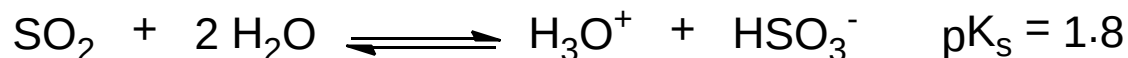
Eigenschaften:

- Löslichkeit in Wasser 45 l SO₂ in 1 l H₂O

Gleichgewicht:



- Schweflige Säure – Dissoziationsgleichgewicht



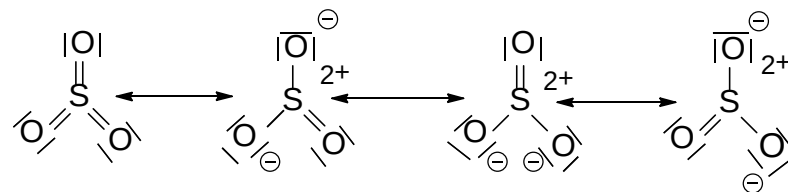
Schweflige Säure, H_2SO_3

- hypothetische schweflige Säure bildet zwei Reihen von Salzen:



Schwefeltrioxid, SO_3

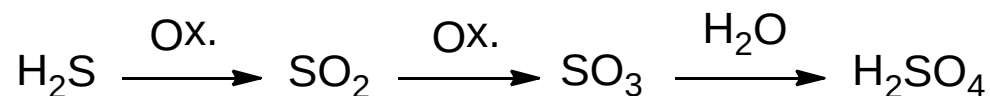
- Schmelzpunkt: 17°C
Siedepunkt: 45°C



- Reaktionen von SO_3

$$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4 \quad \Delta H = -96,6 \text{ kJ/mol}$$

Schwefelverbindungen als Umweltproblem:

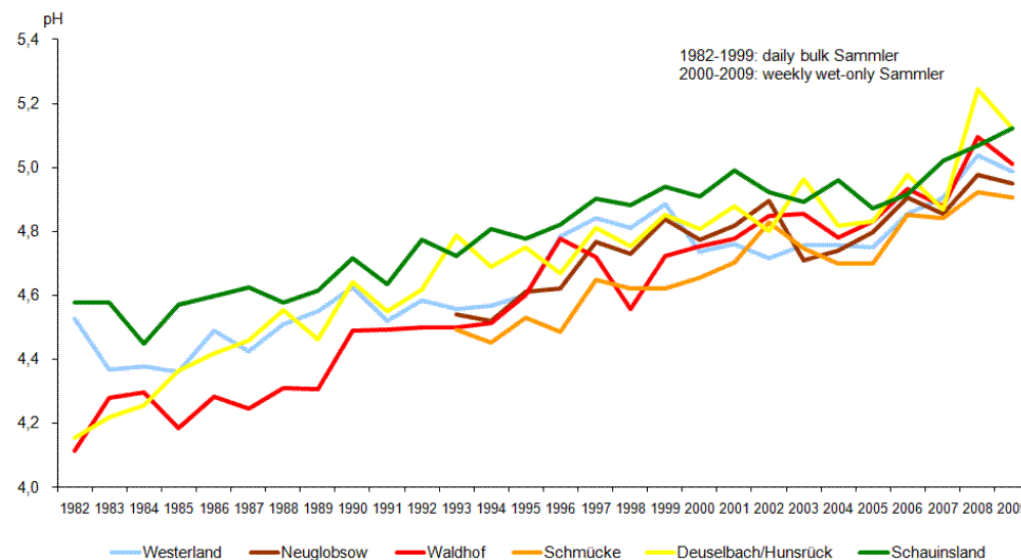


→ Alle schwefelhaltigen Emissionen werden zu Schwefelsäure



Saurer Regen: Der pH-Wert von Seen und Flüssen ist stark abhängig vom CaCO_3 -Gehalt der Böden ($\text{pH} < 3$ in bestimmten Regionen).

Entwicklung des pH-Wertes im Niederschlag an den Messstationen des UBA-Luftmessnetzes 1982 - 2009

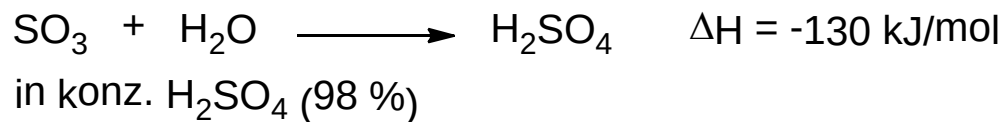


Quelle: Luftmessnetz des Umweltbundesamtes, eigene Zusammenstellung 2010



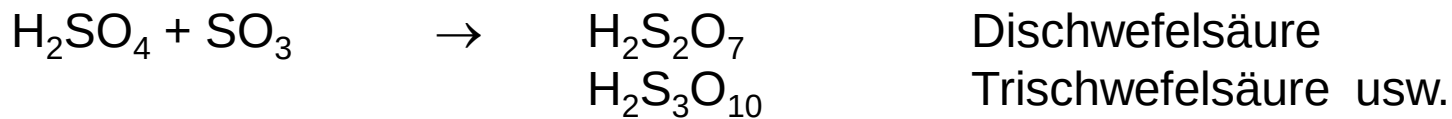
Schwefelsäure

- wichtige Grundchemikalie
- Kontaktverfahren an V_2O_5 -Katalysatoren (Weltproduktion 2005: 140 Mio t)



- Herstellung von Kunstdünger (60 % der H_2SO_4 zu $Ca(H_2PO_4)_2$, *Superphosphat*)

Oleum (rauchende Schwefelsäure)





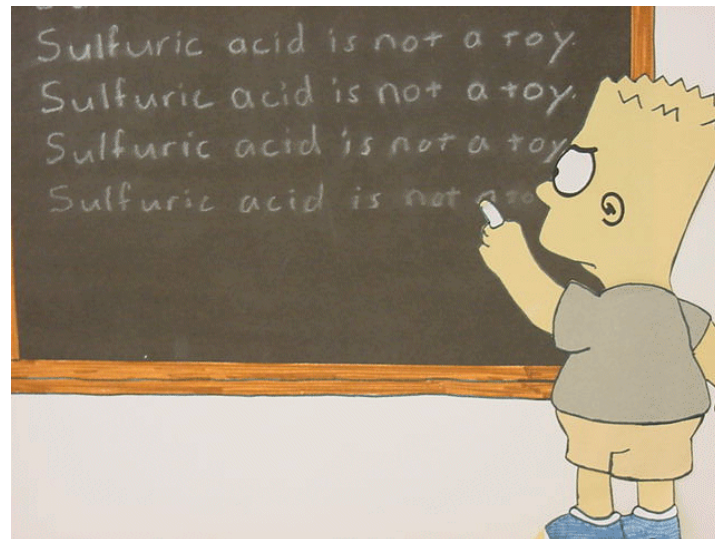
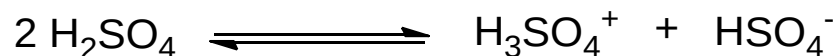
Eigenschaften:

- stark exotherme Reaktion mit Wasser
- dehydratisierend auf biologische Materialien
- starke Säure

Schwefelsäure als Lösungsmittel:

Kp	300 °C (Zers.)
Fp	10,37 °C
Dichte	1,83 g/cm ³
Ionenprodukt	$2,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$

bei 25 °C für Eigendissoziation nach:
(elektrisch leitfähig)



Biologische Bedeutung der Elemente der 6. Hauptgruppe

Sauerstoff

- Baustein der meisten organischen Verbindungen in biologischen Systemen (Fette, Eiweiße, Kohlenhydrate)
- wichtigstes Stoffwechselprodukt, Atmung und Energiehaushalt der Lebewesen
- toxisch als Ozon (O_3), Hyperoxid (O_2^-), Peroxid (O_2^{2-}) und Hydroxylradikal ($OH\cdot$)

Schwefel

- essentielles Element in Proteinen (Tertiärstruktur S–S–Brücken), beteiligt an Vitaminen, Atmungsfermenten, Enzymen, Aminosäuren Cystein und Methionin
- toxisch ist elementarer Schwefel für Bakterien und Pilze; S_8 ist relativ harmlos für höhere Lebewesen
- H_2S ist sehr toxisch für Säugetiere, LD_{50} von H_2S ist kleiner als die LD_{50} der Blausäure!

Selen

- In kleinen Mengen essentiell für Säugetiere und einige höhere Pflanzen
- Bestandteil der Glutathionperoxidase; schützt gegen H_2O_2 und freie Radikale; schützt vor Schwermetallionen
- hochgradig toxisch für Säugetiere
- selenreiche Böden; Se-Anreicherung durch Pflanzen, Astragalus („Narrenkraut“)
- Se-Mangelkrankheiten: Weißmuskelkrankheit bei Schafen, Keshan-Krankheit (China)