



Experimentalvorlesung

Hauptgruppenchemie

*Axel Schulz
Institut für Chemie
der Universität Rostock
2015*



Die Chalokogene: Die 6. Hauptgruppe

■ Inhalt

„...Als die Sonne über dem Land aufgegangen und Lot in Zoar angekommen war, ließ der Herr auf Sodom und Gomorra Schwefel und Feuer regnen, vom Herrn, vom Himmel herab.“ (Gen 19,23-24)

-S
-Se
-Te
-Po



Alle Folien sind im Internet als pdf Dokument erhältlich:

<http://www.schulz.chemie.uni-rostock.de/>

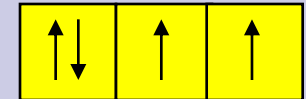


Die Chalkogene: Die 6. Hauptgruppe



- nichtmetallischer Charakter?
(O, S: Nichtmetalle; Se, Te: Halbmetalle; Po: Metall)

- es fehlen 2 Elektronen zur Edelgasschale: $ns^2 np^4$
(E^{2-} , Oxide, Sulfide, Selenide, Telluride),



- bei schwereren Elementen auch Abgabe von Elektronen (z.B. E_4^{2+}),
- oft werden kovalente Bindungen ausgebildet, aber auch Salze
- deutliche Unterschiede im Verhalten von O_2 und den schweren Elementen (O_2 -Molekül, S_8 , Se_x , Te_x ; S-Po bis zu 6 kovalente Bindungen z.B. SF_6)



Der Schwefel: Geschichte

- Seit dem Altertum bekannt
- Im Jahre 1777 vermutete Antoine Lavoisier (1743-1794) den elementaren Charakter des Schwefels, aber erst 1809 wurde der Beweis durch Joseph Gay-Lussac und Louis Jacques Thénard erbracht.
- Der deutsche Name *Schwefel* geht wahrscheinlich auf sanskrit *swep* oder *sweblan* ("schlafen" oder "erschlagen") zurück. Er hat vermutlich seinen Ursprung in der Giftigkeit des SO_2 .
- Das Symbol "S", als Abkürzung für das lateinische Wort *sulfur*, schlug J.J. Berzelius 1814 vor.



Joseph Gay-Lussac
(1778-1850)



Jacques Thénard
(1777-1857)



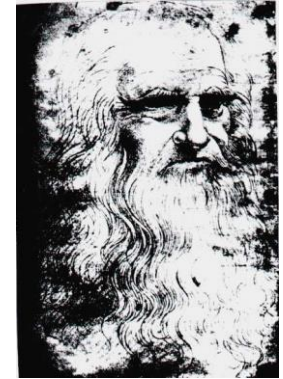
Schwarzpulver



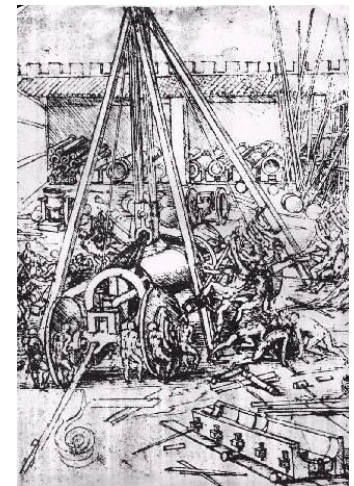
Der Mönch Berthold der Schwarze



**Prüfung einer Schießpulverprobe –
sichtlich ein erschreckendes und
gefährliches Unterfangen (aus einer
Wiener Handschrift des 15. Jhd.)**



Kanonengießerei
Zeichnung von
Leonardo da Vinci,
um 1490



Schwarzpulver = 6 Teile Salpeter, 2 Teile Kohle und 1 Teil Schwefel



Experiment

■ **Schwarzpulver**

2g Schwefel, 3g Holzkohle, 15g Kaliumnitrat werden mit Hilfe eines Mörsers fein gemahlen, anschließend vorsichtig vermengt und zu einer Spur auf ein Blech aufgeschüttet und mit einem Bunsenbrenner entzündet.

■ **Reaktion von Schwefel mit Zink**

2g Schwefelpulver und 4g Zinkpulver werden gemischt.

Zum Versuch gibt man diese Mischung auf eine umgedrehte Porzellanschale und zündet mit einem glühenden Draht, den Rauch fängt man auf.

→ Nachweis der Fluoreszenz



Der Schwefel - Vorkommen

In der Natur bildet Schwefel orthorhombische Kristalle: α -S₈



Thermodynamisch instabil ist der monokline, nadelförmige β -Schwefel

“Schwefel-Geysir”





Sulfide: Glanz, Blenden, Kies



Bleiglanz, PbS



Kupferglanz, Cu₂S



Zinkblende, ZnS



Magnetkies, FeS



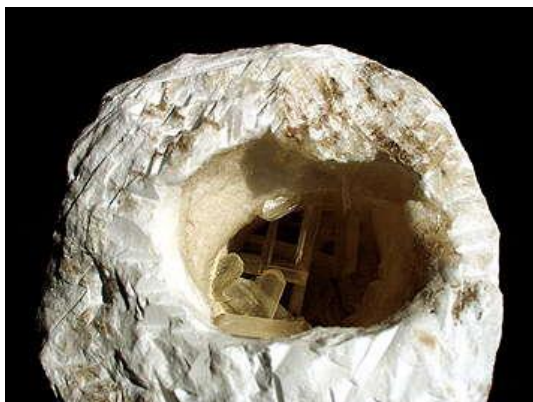
Schwefelkies, Pyrit, FeS₂



Auripigment, As₂S₃



Sulfate



*Alabastergips
mit Gipskristallen*

Marienglas



*Wüstenrose
auch Sandrose*

Schwefel, Gips





Riesenkristalle aus Gips: Geschöpfe eines sterbenden Vulkans



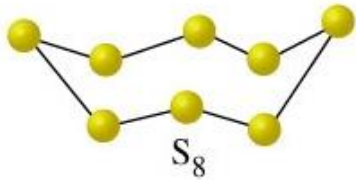
Mexikanische Chihuahua-Wüste: Hier blieb an einer Erdbebennacht 290 Meter unter der Erde vor Jahrtausenden oder gar vor Jahrmillionen die Zeit stehen. Wie in einem riesigen Reagenzglas herrschten in der Kristallgrotte seitdem die gleichen Bedingungen - und möglicherweise auch in weiteren Höhlen, wie Forscher vermuten



Riesen-Selenit, eine transparente Form von Gips

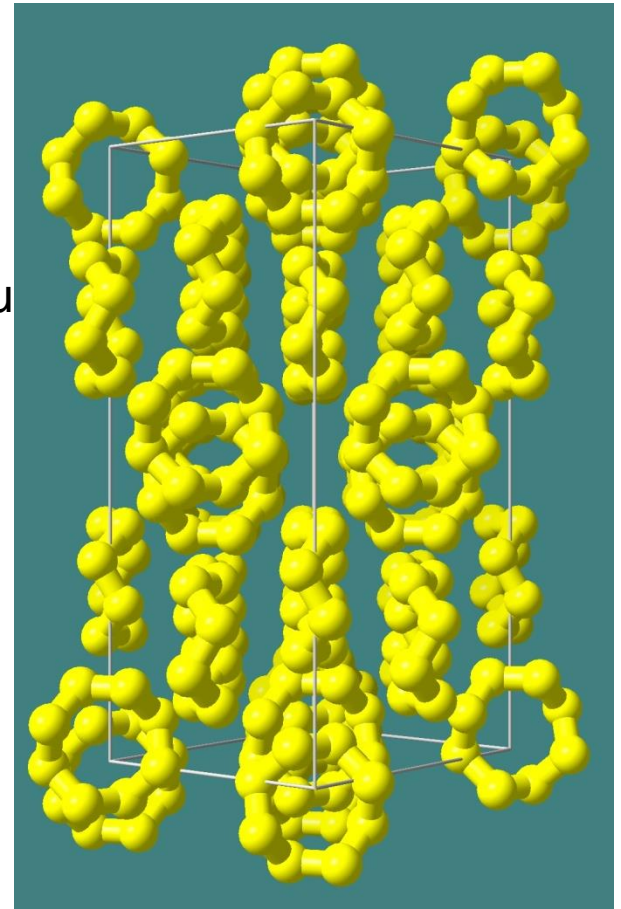


50 Tonnen schwere Kristalle



Eigenschaften des Schwefels

- im reinen Zustand **geruchloses Nichtmetall** mit gelblicher Farbe
- aus **ringförmig gewellten S_8 -Molekülen** aufgebaut
- schlechte Wärme- und elektrische Leitfähigkeit
- **unlöslich** in Wasser
- gut löslich ist in **Schwefelkohlenstoff**
- wird in Stangen oder in Fäden gehandelt





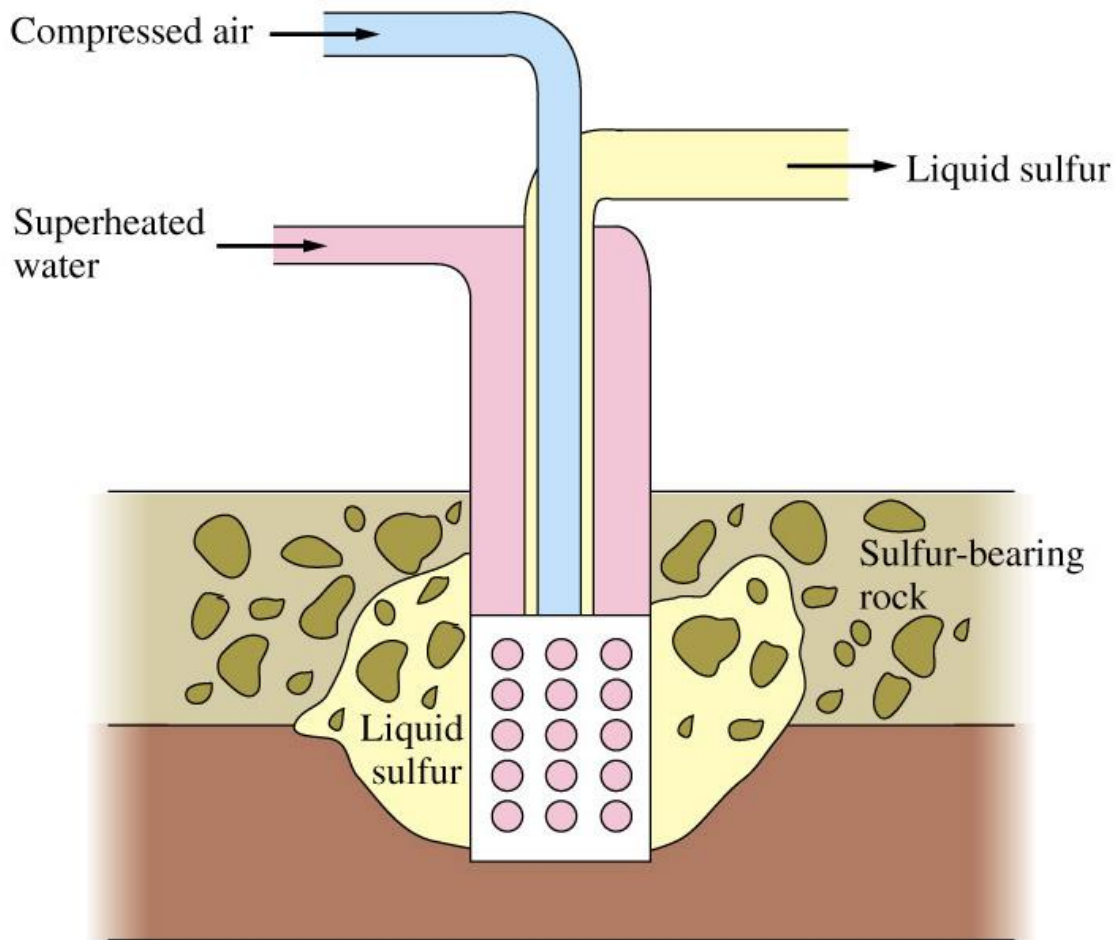
Experiment

■ **Rhombischer Schwefel**

Schwefel (10 g) in CS_2 (30 ml) lösen, über ein Filter in ein weites Uhrglas fließen und auskristallisieren lassen (~10 Min.).



Frasch-Verfahren

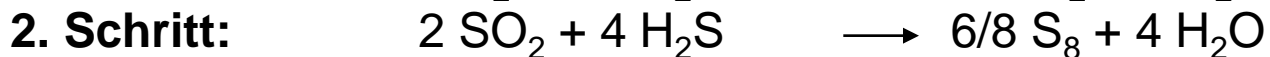


Elementarer Schwefel
besitzt eine Schmelzpunkt von
119.6 °C

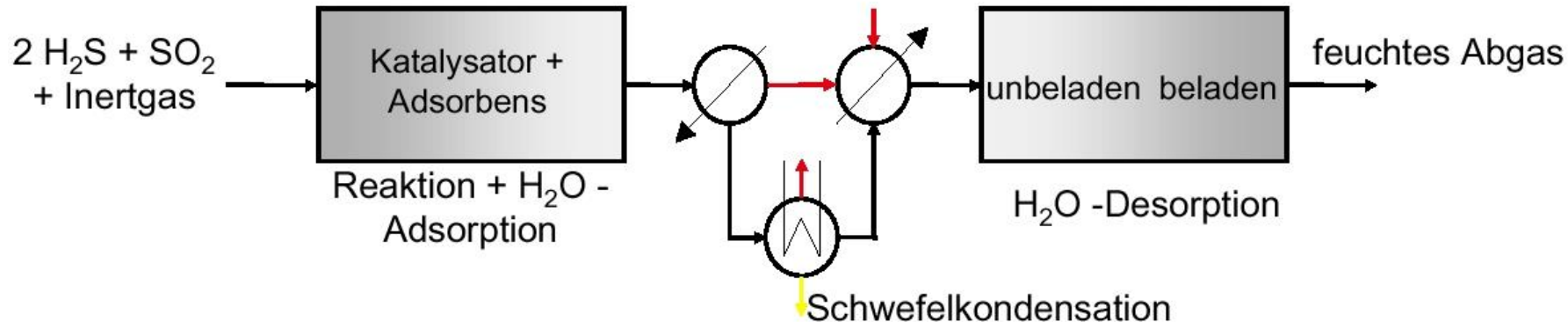


Claus-Prozeß

Entschwefelung von Erdöl und Erdgas



Adsorptionsreaktor zur Umsatzsteigerung





Experiment

■ Zustandsformen des Schwefels

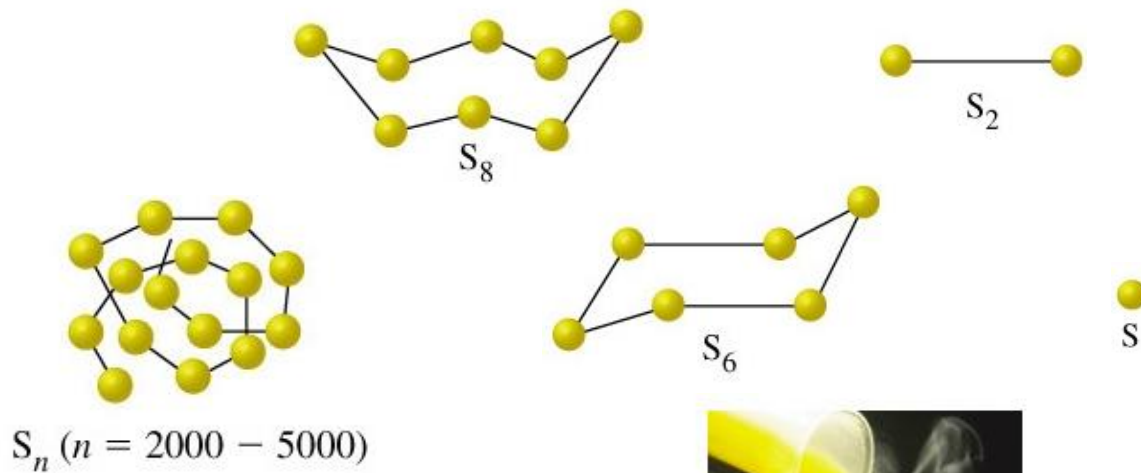
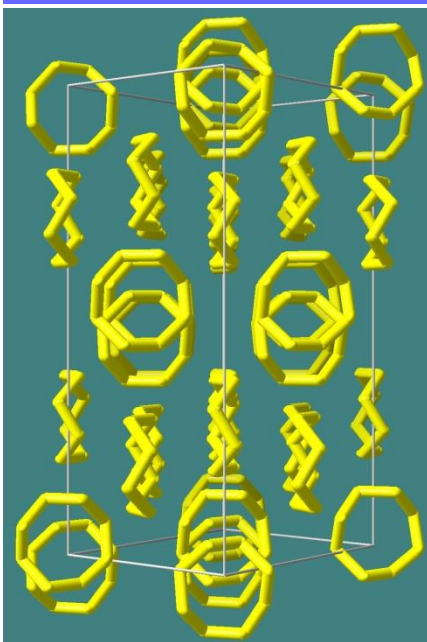
Rhombischer Schwefel wird in einem Reagenzglas aufgeschmolzen und langsam weiter erhitzt bis zum Sieden.

Beobachtung: gelb, fest → gelb, leichtflüssig → braun, zähflüssig → dunkelbraun, leichtflüssig → Dampf

Der dunkelbraune, leichtflüssige Schwefel wird in kaltes Wasser gegossen. Er wird dabei abgeschreckt und wir erhalten somit den plastischen Schwefel. Lässt man diesen längere Zeit an der Luft liegen, so wandelt er sich langsam wieder in den rhombischen Schwefel um.



Allotropie des Schwefels



α-S



β-S



λ-S

μ-S



plastischer Schwefel



Der Schwefel: Verwendung

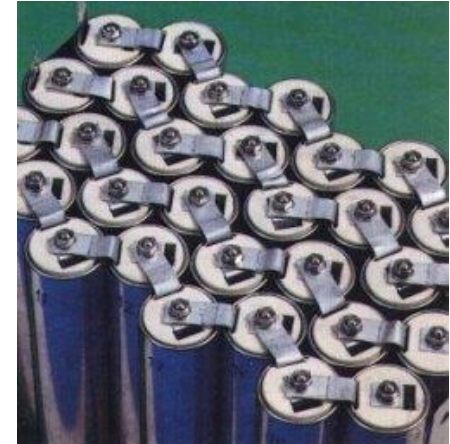
- **Schwefelsäure**herstellung
- **Düngemittel** (Sulfate)
- Zündhölzer, Schwarzpulver, Feuerwerkskörper
- Kunststoffe und Farbstoffe (Ultramarinblau, Zinnober)
- **Vulkanisation** (Kautschuk, Gummi)
- Bleichmittel für Wolle, Seide
- Schwefeln von Fässern
- Salben und Cremes gegen Hautkrankheiten
- Bekämpfung von Mehltau und Spinnmilben (Weinbau)





Natrium-Schwefel-Batterie

- keine Elektrolytflüssigkeiten
- keine Schwermetalle.
- viel leichter als die bisherigen Typen
- wieder aufladbar
- probeweise zum Antrieb von sog. Null-Emissions Autos (Elektroautos wie z. B. BMW) eingesetzt.



reversible Redoxreaktion zwischen Na und S₈:

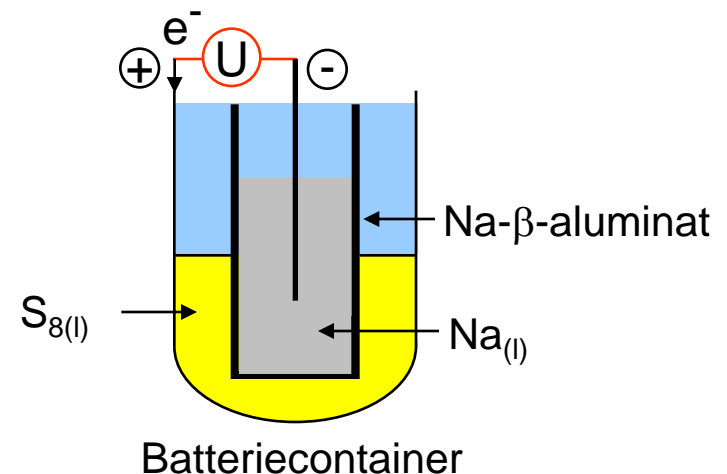
Zellreaktion (2.08 V, 350°C):



Schmelzpunkte

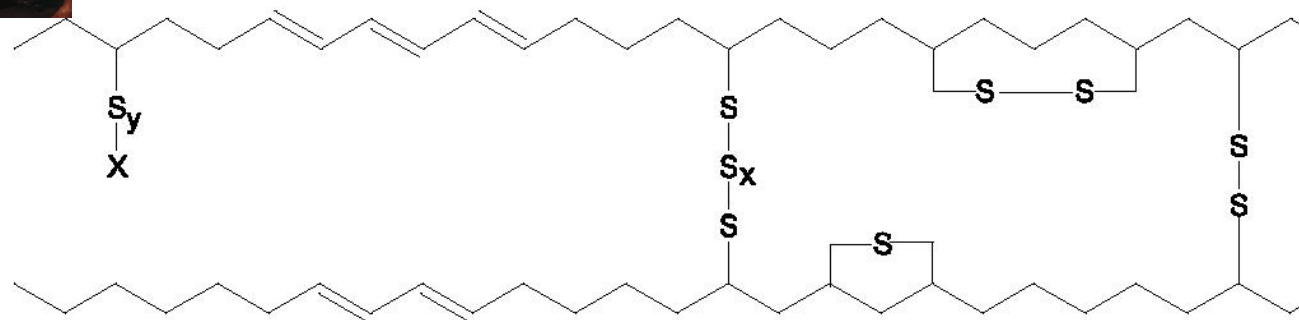
Na: 98°C

S: 119°C





Vulkanisation



Charles Goodyear
(1800 – 1860)



Vulkanisation = Übergang des Kautschuks vom plastischen in den elastischen Zustand durch Bindung von Schwefel an Kautschuk.

Naturkautschuk (chem. *cis*-1,4-Poly(isopren)) wurde bereits von den Azteken vor 3500 Jahren genutzt. Durch Einritzen der Rinde der Baumart *Hevea brasiliensis* (*caa-o-cho* – tränendes Holz) gewinnt man die Latexmilch, die die Ureinwohner mit dem Saft der Mondwinde mischten und so bereits elastische Bänder und Bälle daraus herstellten



Und welches Element kommt jetzt?





Selen

(*selene* grch. Mond)

Entdeckt **1817** Jöns Jakob Berzelius im Bleikammerschlamm

in kleinen Mengen kommt Selen gediegen vor

üblicherweise mit Schwefelmineralien vergesellschaftet,
Selenide findet man auch in Zinkblende und Kupferkies

Metallisch-grau (Se_n -Ketten) oder rot (Se_8 -Ringe)



Isotope (6 stabile):

^{74}Se (0,9%), ^{76}Se (9,0%), ^{77}Se (7,6%), ^{78}Se (23,5%),
 ^{80}Se (49,6%), ^{82}Se (9,4%).

Weltproduktion von Selen: 1500 Tonnen im Jahr

Darstellung: aus Anodenschlamm in der Kupferaufbereitung



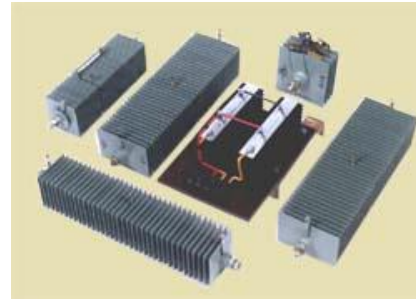
J. J. Berzelius (1779-1848)



Se: Verwendung und biologische Eigenschaften

Verwendung

- Halbleitertechnik und Photozellen zur Nutzung der Solarenergie.
- Wegen seiner photoelektrischen Eigenschaften in Fotokopierern eingesetzt
- Rote Farbgläser (Selengläser)



Se-Gleichrichter



Selen beschichtetes
Lichtelement vom Kopierer

Biologische Eigenschaften

- Mensch: 0,05 - 0,3 ppm Selen pro Tag
- Aber: Selen-Verbindungen sind dagegen toxisch
- Se aktiviert Enzym (Glutathion Peroxidase), einen Radikalfänger



“Selen-Pillen”



Rote Selenrubingläser

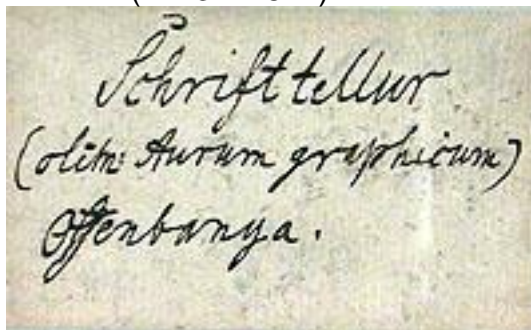


Tellur

(*tellus* lat. Erde)



M. H. Klaproth
(1743 – 1817)



Entdeckt **1782** von Baron Franz Joseph Müller von Reichenstein in Sibiu, Rumänien

Gediegen als Begleitelement von Gold und Silber oder als Tellurit, TeO_2 ; oder als Telluride Calaverit AuTe_2 , Sylvanit $(\text{Ag}, \text{Ag})_2\text{Te}_4$ und Tullursilber Ag_2Te

2 Modifikationen: silbrig metallisch bzw. braunes amorphes Pulver (instabil) typisches Halbmetall

8 stabile Isotope, die häufigsten sind ^{126}Te (19%), ^{128}Te (31,7%) und ^{130}Te (33,8%)



F. J. Müller
von Reichenstein
(1742 – 1825)

Verwendung

in Stahl-, Aluminium- und Kupferlegierungen; Halbleitertechnik

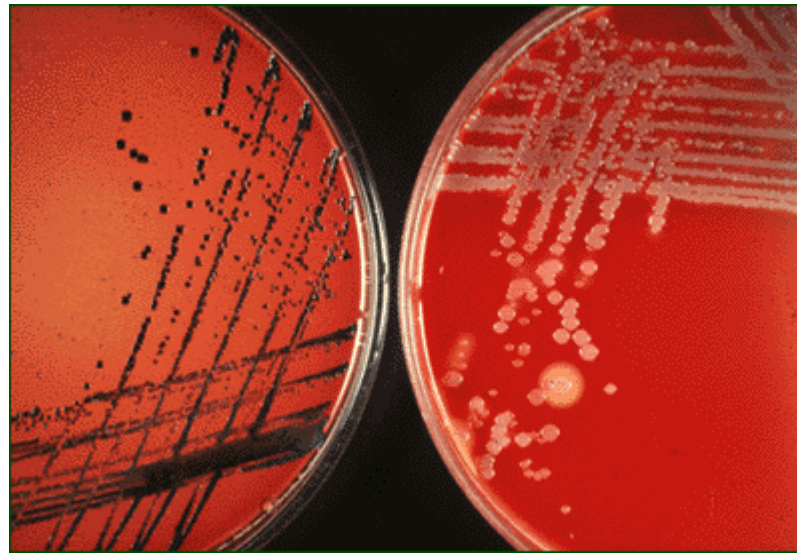


Benennung und Beschreibung des Elements Tellur durch Klaproth 1798, Probe (Sylvanit) mit Originaletikett.

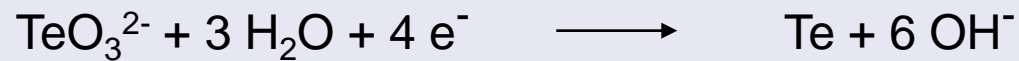


Züchtung und Differenzierung von *Corynebacterium diphtheriae*

C. diphtheriae bildet
"schwarze Kolonien"
auf einem Tellurit-
Agar



Dagegen weiße
Kolonie
auf Blut-Agar





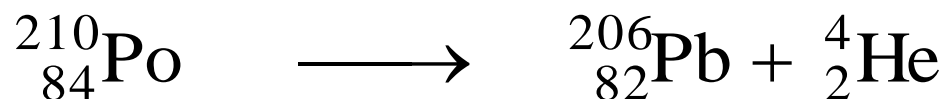
1898: Polonium

zu Ehren der Heimat von **M. Curie**
(1867-1934)

- silberweiß glänzendes, **radioaktives Schwermetall**
- Halbwertszeit für ^{210}Po : **138,38 Tage**
- Massenanteil von $2,1 \times 10^{-14}\%$
- $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$
- entsteht in der Uranzerfallsreihe als **Spurenelement** (gefunden in Pechblende)
- chemischen Verhalten ähnelt es dem Te und Bi
- im Dunkeln leuchtet Polonium aufgrund seiner Radioaktivität **hellblau**



Pechblende, Uraninit, UO_2





Ein schweres Element für die moderne Anwendung bei schweren Jungs durch schwere Jungs



im Jahre **2006** ...

**1 µg Po getrunken = 100-550Sv
= Tod**

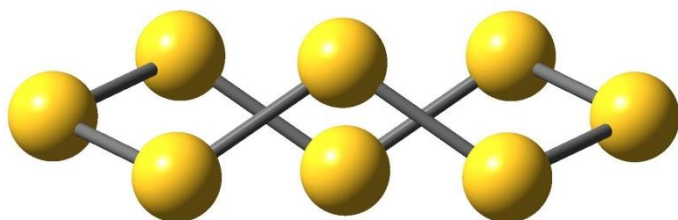


**Nachweis über spez. Aktivität:
1 µg Po-210
pro Sekunde 167 Millionen Alpha-Zerfälle**

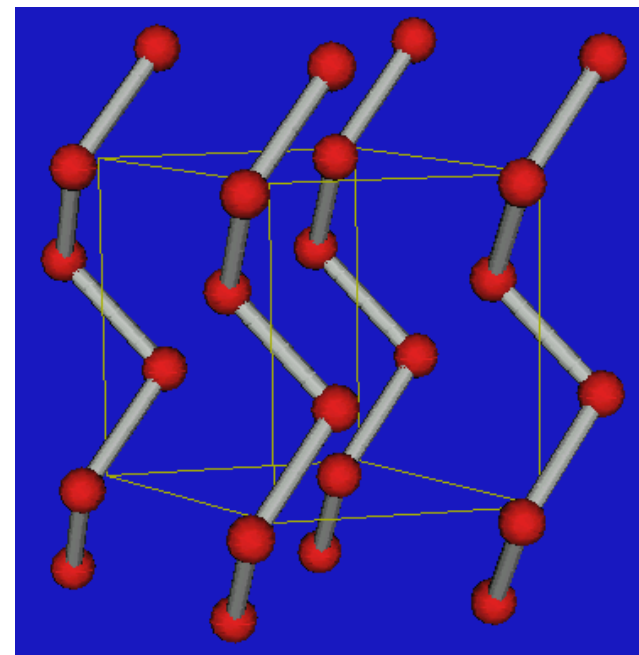
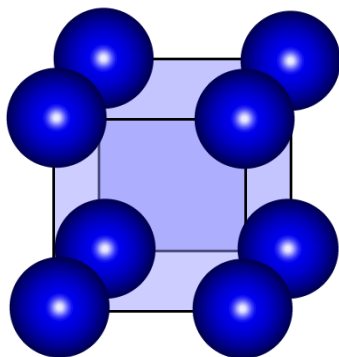
Russlands Agenten lassen grüßen ...



Selen, Tellur, Polonium



- graues (oder α) **Se** enthält 3_1 Schrauben-ketten mit Se-Se Abständen von 237 pm (Daneben sind drei metastabile Formen mit Se_8 -Ringern bekannt, rotes Se, monoklin)
- elementares **Tellur** ist isotyp zu grauem Selen
- Die α -Form von **Polonium** eine kubisch primitive Packung.



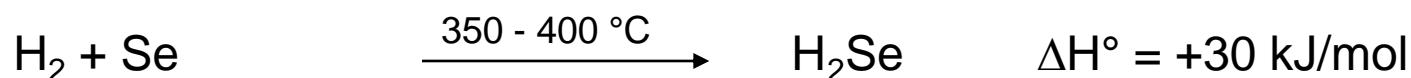
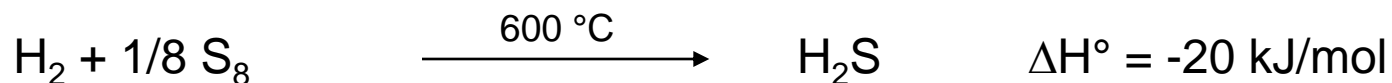
Hexagonale Anordnung der Ketten

*Im Gegensatz zu Sauerstoff bevorzugen S, Se, Te und Po die Ausbildung von Ketten bzw. Ring-Strukturen → **Doppelbindungsregel***

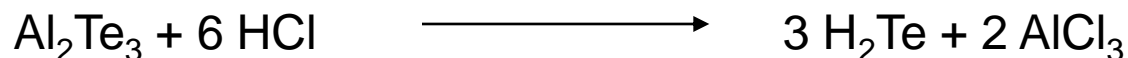


Chalkogenwasserstoffe: H_2E (E = S, Se, Te)

H_2S und H_2Se können aus den Elementen dargestellt werden:



H_2Te ist eine stark endotherme Verbindung:



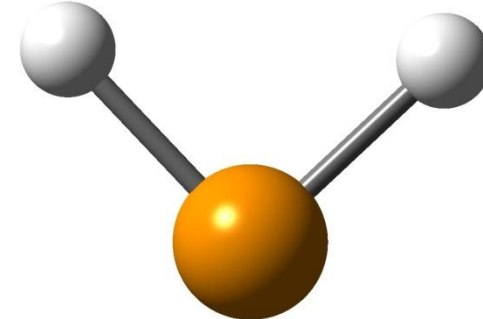
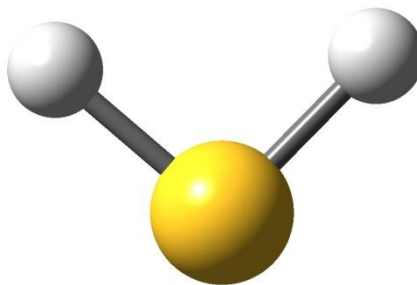
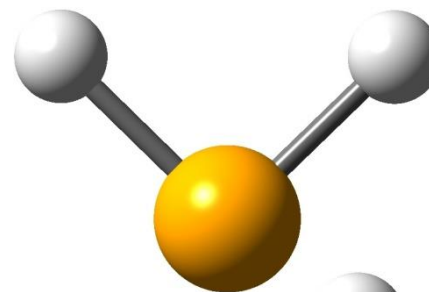
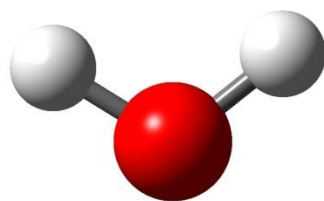
Zweibasige Säuren, giftig, übel riechend

Säurestärke: $H_2O < H_2S < H_2Se < H_2Te$



Physikalische Eigenschaften

	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te
Siedepunkt [°C]	+100	- 60,8	- 41,5	- 1,8
Bildungsenthalpie [kJ/mol]	- 285	- 20,1	+77,4	+143
MAK-Wert [mg/m ³]	-	15	0,2	0,1



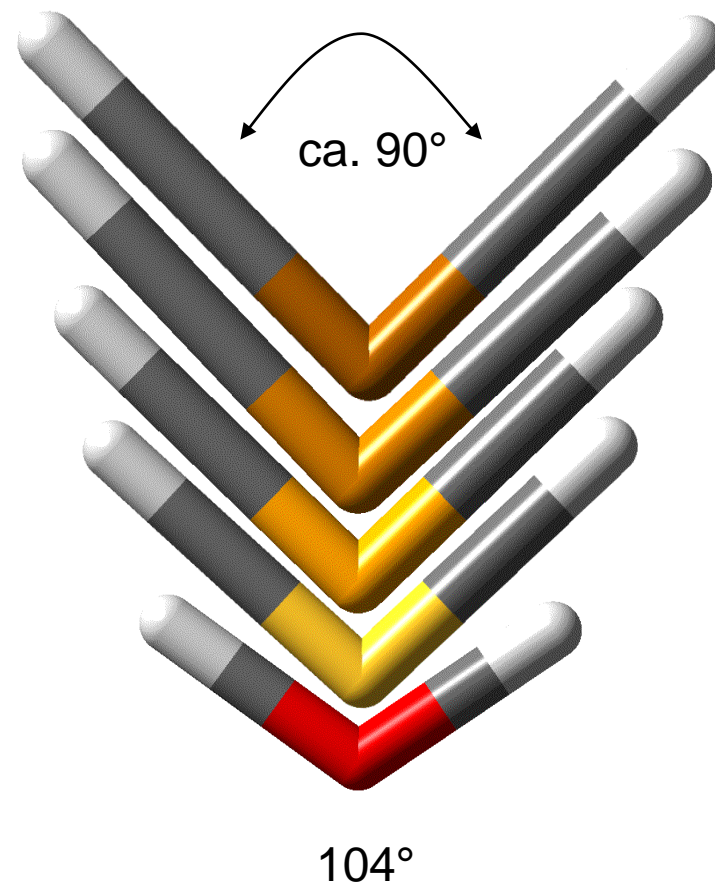
**Nur im H₂O
Wasserstoffbrücken !**



Struktur und Bindung*

	$d(\text{E-H})$	$\angle(\text{HEH})$	q_{E}
H_2Po	1.752	89.7	+0.109
H_2Te	1.664	90.5	+0.085
H_2Se	1.493	91.7	-0.135
H_2S	1.373	94.1	-0.305
H_2O	0.977	110.0	-0.962

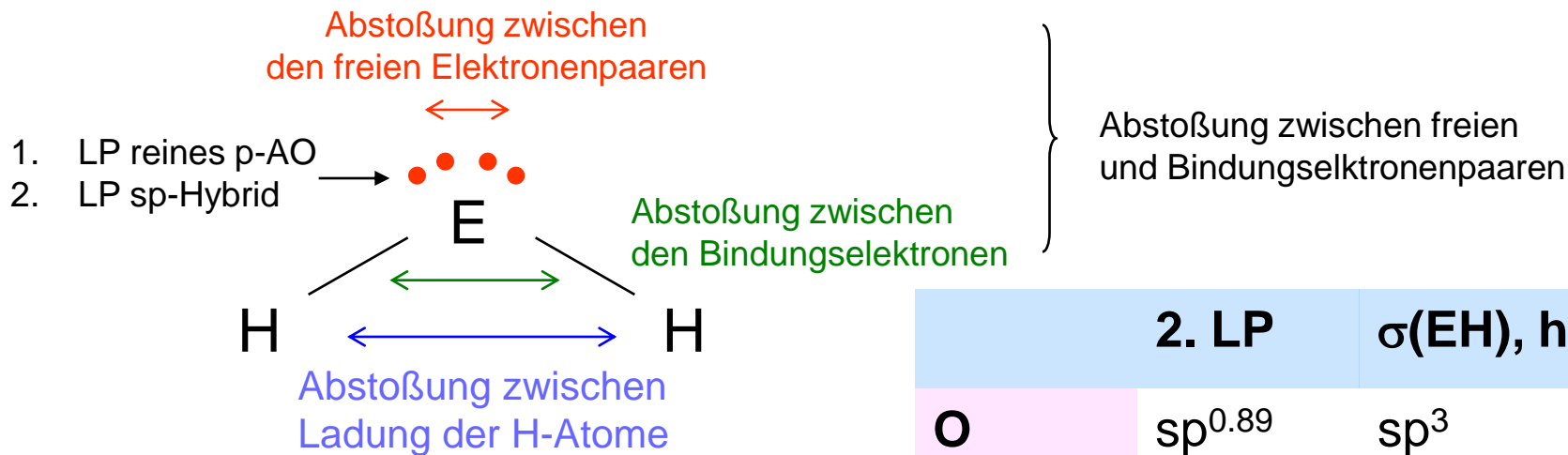
An upward-pointing black arrow is positioned to the left of the $d(\text{E-H})$ column, and a downward-pointing green arrow is positioned to the right of the $\angle(\text{HEH})$ column.



*B3LYP/SDD-Rechnungen



VB, Hybridisierung, Struktur ?



Elektrostatik, Ladungsverteilung,
Hybridisierungsdefekte, relativistische Effekte,



Struktur

	2. LP	$\sigma(\text{EH}), h_{\text{O}}$
O	$sp^{0.89}$	sp^3
S	$sp^{0.37}$	sp^6
Se	$sp^{0.27}$	sp^8
Te	$sp^{0.24}$	sp^9
Po	$sp^{0.17}$	sp^{13}



Schwefelwasserstoff

Eigenschaften

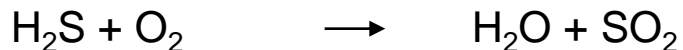
farbloses, brennbares Gas (Fp: -86 °C, Kp: -60,2 °C),
geringfügig schwerer als Luft, faulig riechend, Atemgift
letale Dosis: **0,5 mg/kg**

in Wasser schwach löslich ist; pH = 4.5

Wäßrige Lösungen sind nicht beständig:



Verbrennt mit Sauerstoff:



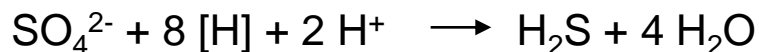
} **Vulkane**



H₂S-Austritt verbunden mit Schwefelablagerung bei Vulkanen

Natürliches Vorkommen

Vulkanismus, Anaerobe Fäulnisprozesse,
Reduktion von Sulfaten durch anaerobe Bakterien



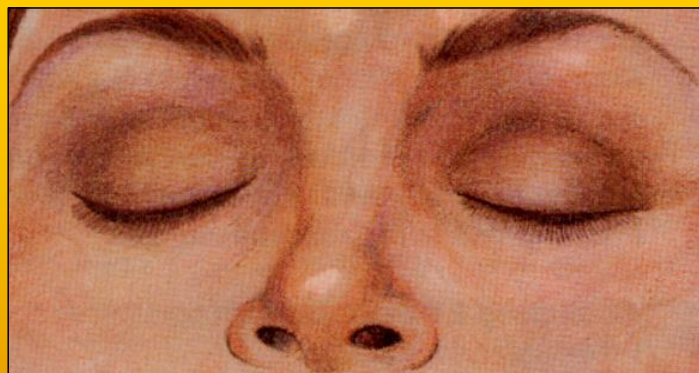
Technisch bedingte Emission

Entschwefelung von Erdöl, Erdgas



Gefährdungspotential

Geruchsschwellen

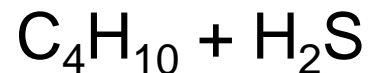
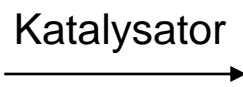
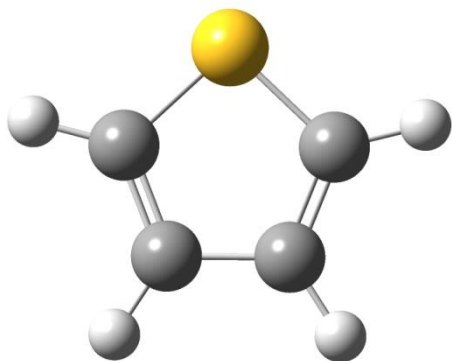


Stoff	Konzentration in $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$
Trimethylamin	0,0005
Buttersäure	0,004
Schwefelwasserstoff	0,007
Blausäure	0,65
Stickstoffdioxid	0,75
Chlor	0,88
Essigsäure	2,5
Phosgen	3,7
Benzol	16,0
Ammoniak	33,0
Methanol	133,0
Aceton	278,0



Verringerung der H₂S-Emission: Druckentschwefelung

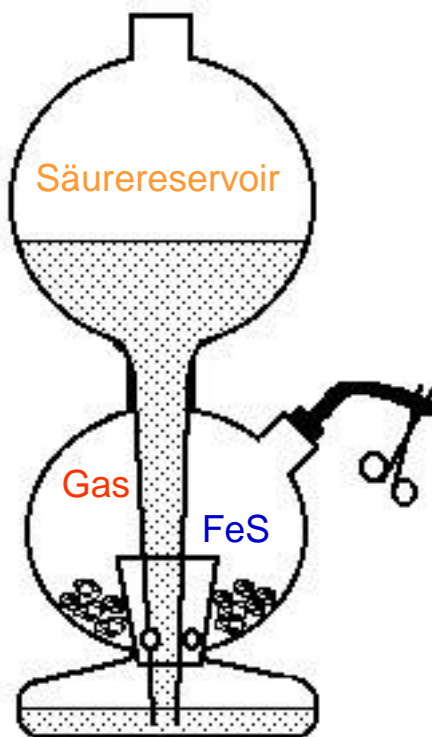
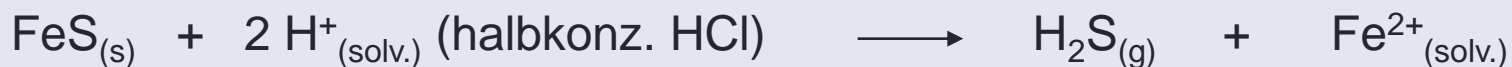
- Entfernung von Schwefel aus Brennstoffen durch *Druckentschwefelung*,
- z.B. aus Thiophen wird so Butan:





Darstellung von H₂S im Labor

im Labor { im Kippschen Gasentwickler aus säurezersetzbarem Sulfid, meist FeS (in Stangen oder Stücken) und Salzsäure (c = 5 mol/l)}



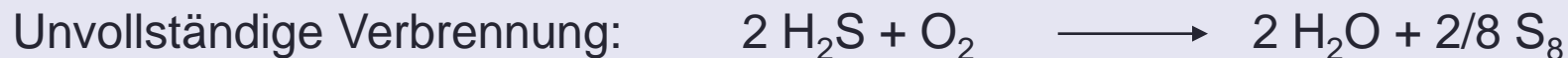
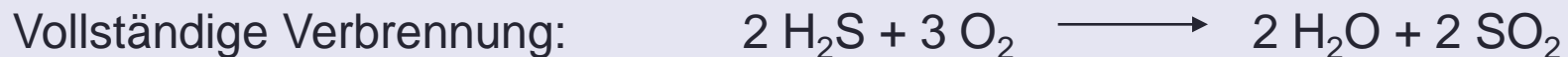
P. J. Kipp
(1808 – 1864)



H₂S als Reduktionsmittel

Mittelstarkes Reduktionsmittel (in Gasphase und Lösung)

An der Luft entzündet brennt H₂S je nach der Luftzufuhr mit **blauer Flamme**:





Reduktion von Iod

- Oxidation des H_2S mit Iod
- Es tritt Entfärbung ein, und Schwefel wird frei, der in sehr feiner Verteilung als milchige Trübung zu erkennen ist.



Oxidation von Silber (durch Ag_2S -Bildung)



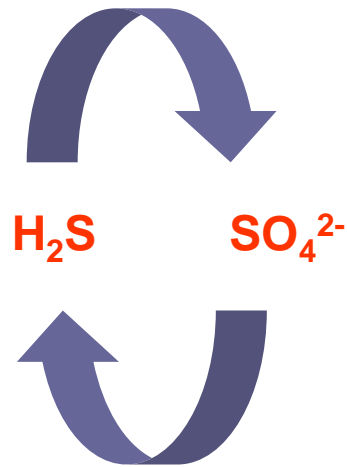


Schwefelbakterien



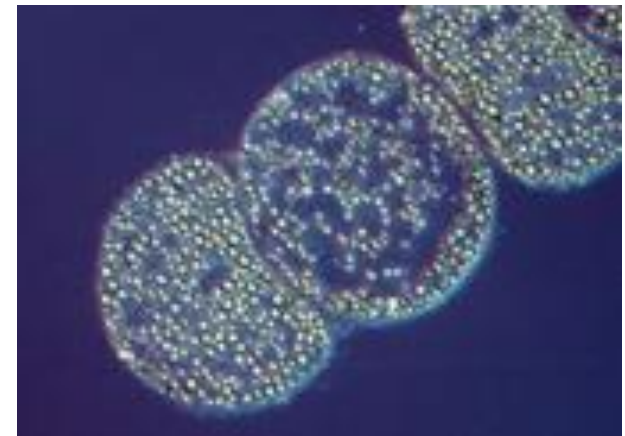
Thioploca
fadenförmigen
Schwefelbakterien

Die **Schwefelbakterien** leben von Schwefelwasserstoff, den sie in Sulfat umwandeln. Gleichzeitig atmen sie mit Sauerstoff. Dadurch gewinnen sie Energie für ihren ganzen Stoffwechsel und ihr Wachstum.



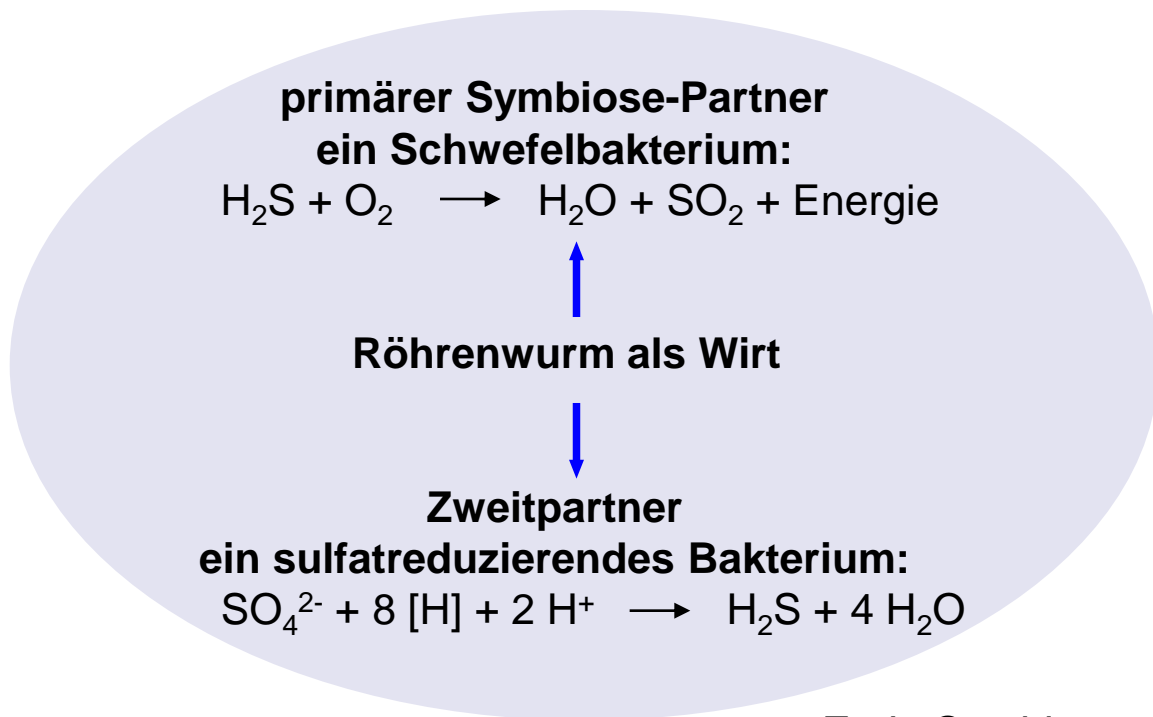
Andere Bakterien atmen mit Sulfat, das dabei in Schwefelwasserstoff umgesetzt wird.

Die kugelförmigen Riesenbakterien mit Schwefelkügelchen:
Thiomargarita namibiensis:





Ménage à trois



Nature, 17. Mai 2001

Mikroskopische Aufnahme eines darmlosen oligochaeten Wurms.

Diese Würmer sind sehr dünn (0,2 mm Durchmesser), im Verhältnis dazu aber sehr lang (1 - 2 cm).

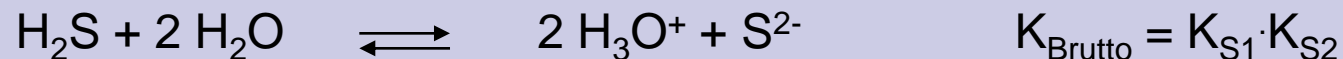
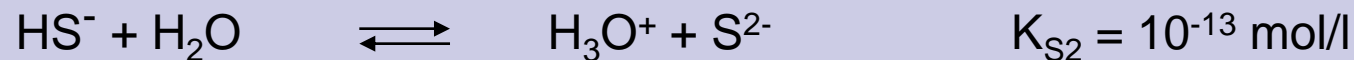
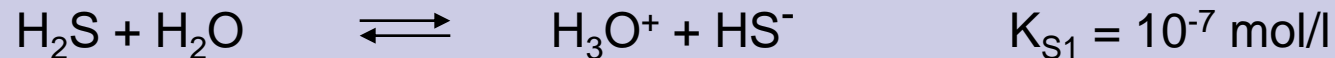
Die Tiere sind durch Schwefelkügelchen weiß gefärbt, die in den symbiontischen Bakterien sitzen.

Foto: Max-Planck-Institut für marine Mikrobiologie



H₂S: Eine schwache zweibasige Säure

- Der Schwefelwasserstoff hat in wässriger Lösung den Charakter einer sehr schwachen zweibasigen Säure:



pH-Wert einer gesättigten H₂S-Lösung {c₀(H₂S) = 0,1 mol/l}:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{1}{2} [\text{p}K_{\text{S}}(1) - \lg c_0(\text{H}_2\text{S})] \\ &= \frac{1}{2} (7 + 1) = 4 \end{aligned}$$

→ schwach sauer



pH-Wert einer Na₂S-Lösung

pH-Wert einer Na₂S-Lösung $c_0(\text{Na}_2\text{S}) = 0,1 \text{ mol/l}$:

$$\begin{aligned} \text{pK}_S(\text{HS}^-) + \text{pK}_B(\text{S}^{2-}) &= 14 \\ \text{pK}_B(\text{S}^{2-}) &= 14 - 13 \\ &= 1 \end{aligned}$$

$$c_0 \approx [\text{HS}^-], [\text{OH}^-] \approx [\text{HS}^-]$$

$$\text{pOH} \approx -\lg[c_0], \quad 14 = \text{pH} + \text{pOH}$$

$$\text{pH} = 14 + \lg[c_0]$$

$$\text{pOH} + \text{pH} = 14$$

$$1 + \text{pH} = 14$$

$$\text{pH} = 13$$

stark basisch



pH-Wert einer NaHS-Lösung

pH-Wert einer NaHS-Lösung $c_0(\text{NaHS}) = 0,1 \text{ mol/l}$:

Das Hydrogensulfidion ist ein Ampholyt

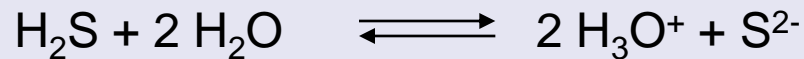
$$\text{pH} \approx \frac{\text{pK}_S(\text{HS}^-) + \text{pK}_S(\text{H}_2\text{S})}{2} \approx \frac{13 + 7}{2} \approx 10$$



schwach basisch



Berechnung der $c(\text{S}^{2-})$ eines Schwefelwasserstoffwassers



$$K_{\text{Brutto}} = K_{\text{S1}} \cdot K_{\text{S2}} = 10^{-20} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

$c_0(\text{H}_2\text{S}) = 0,1 \text{ mol/l}$, bei **pH = 0**:

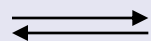
$$K_{\text{Brutto}} = \frac{c^2(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{S}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{S})}$$

$c(\text{H}_2\text{S}) \approx c_0(\text{H}_2\text{S})$

$$c(\text{S}^{2-}) = \frac{K_{\text{Brutto}} \cdot c_0(\text{H}_2\text{S})}{c^2(\text{H}_3\text{O}^+)} = \frac{10^{-20} \text{ mol}^2/\text{l}^2 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l}}{1^2 \text{ mol}^2/\text{l}^2}$$

$$= 10^{-21} \text{ mol/l}$$

MS



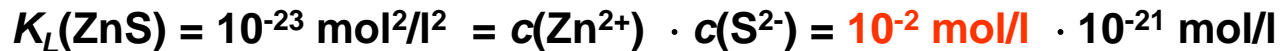
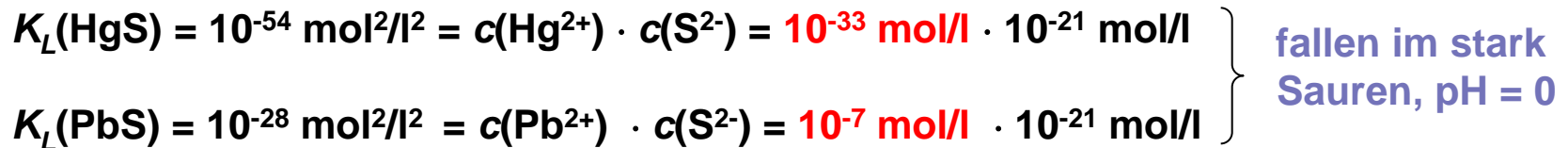
$\text{M}^{2+} + \text{S}^{2-}$

$$K_{\text{L}} = [\text{M}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}]$$

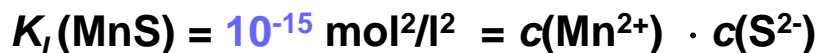


pH-abhängige Fällung

Restkonzentration an M^{2+}



fällt im stark sauren nicht quantitativ (sehr schwach saures Milieu notwendig)

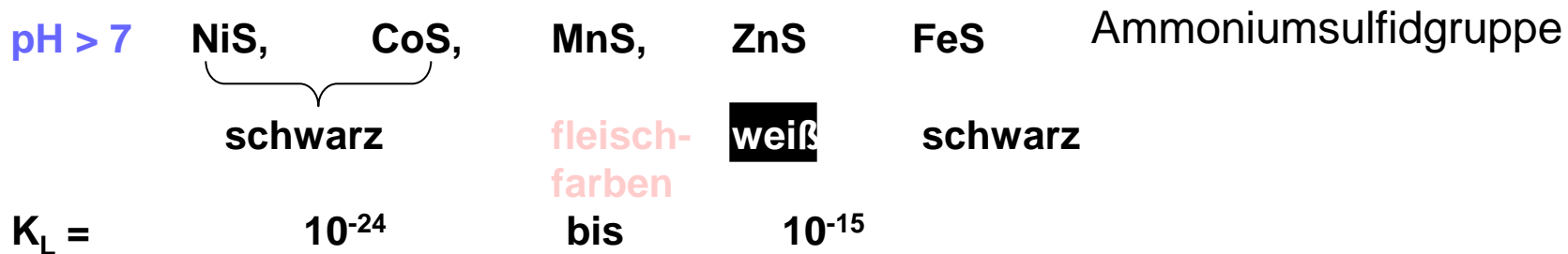
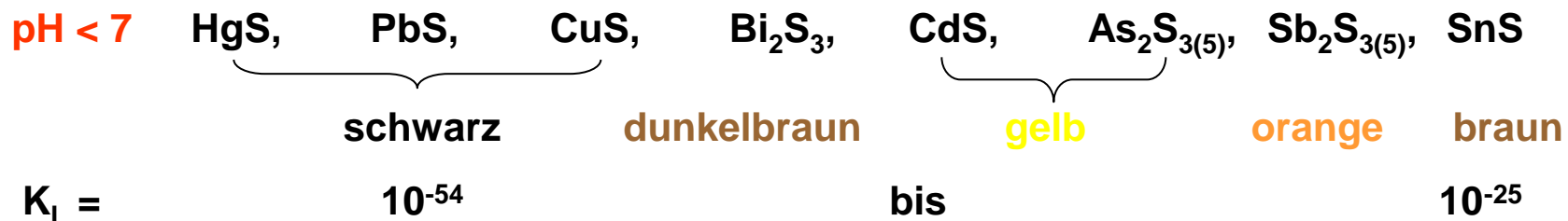


fällt nur im alkalischen Medium



Quantitative Fällung in Abhängigkeit vom pH

Schwefelwasserstoffgruppe-Gruppe





Experimente

■ Fällung von Sulfiden

Lösungen von Cd^{2+} , Sb^{3+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} und Zn^{2+} werden mit einer 1%igen Na_2S Lösung versetzt, es fallen die Sulfide der Verbindungen aus:

CdS (gelb)

Sb_2S_3 (orange)

PbS (schwarz)

MnS (fleischfarben)

NiS (schwarz)

ZnS (weiß)



Kationentrennungsgang: Die H₂S-Gruppe

- in salzsaure Lösung Schwefelwasserstoff einleiten

⇒ Niederschlagsbildung:



Zinnober, HgS

As ₂ S ₃	gelb
SnS ₂	hellgelb
Sb ₂ S ₃	orange
HgS	schwarz
PbS	schwarz
CuS	schwarz
SnS	schwarz
Bi ₂ S ₃	braun



Auripigment As₂S₃



Bleiglanz, PbS



Cadmiumgelb CdS,
Greenockit



Schwefelwasserstoff ist sehr giftig !!! Nur unter dem Abzug !!!

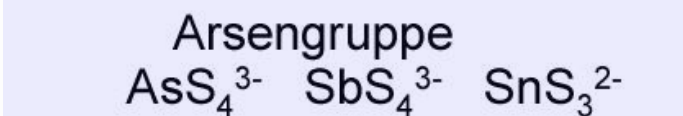
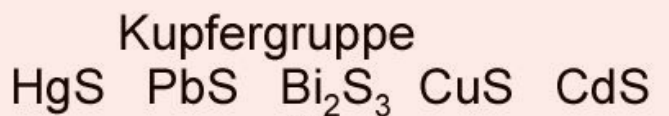


Trennungsgang: H₂S-Gruppe

in salzsaure Lösung Schwefelwasserstoff einleiten



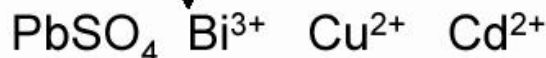
mit gelbem Ammoniumpolysulfid digerieren



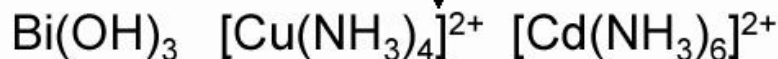
in Salpetersäure lösen bei mäßiger Wärme



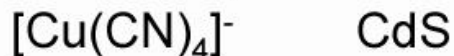
mit konz. Schwefelsäure eindampfen,
lösen in verd. Schwefelsäure



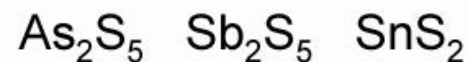
konz. Ammoniak im Überschuß



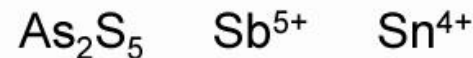
mit Kaliumcyanid versetzen, H₂S einleiten



mit Salzsäure versetzen



mit halbkonz. Salzsäure versetzen

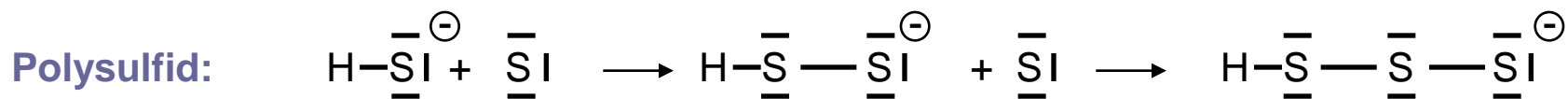
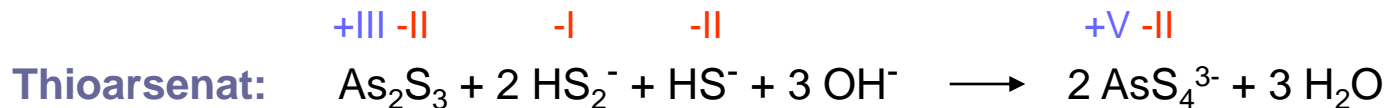


mit Eisen reduzieren

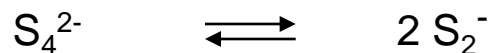




Schwefel-Anionen, Polysulfane

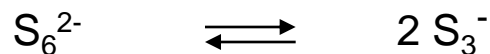


- Monosulfid, S^{2-} : farblos. Dianionen (Polysulfide), S_n^{2-} : hell- bis dunkelgelb
- Alkalimetallpolysulfide in polaren Medien wie Aceton oder Dimethylformamid formen **farbige Lösungen** durch Bildung von Polysulfiden (1-), S_n^{1-} . Die Monoanionen entstehen u.a. in Gleichgewichtsreaktionen durch Spaltung von Dianionen:



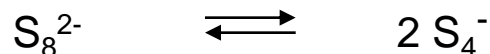
Disulfid(1-)

gelbgrün



Trisulfid(1-)

blau



Tetrasulfid(1-)

rot

Radikalanionen



"squadra azzurra"



Das Wort *Lasurit* stammt aus dem Persischen oder Arabischen *lazuward*.
Dies ist der Ursprung des Wortes *azur* für *himmelblau*.
Bei der Entlehnung des Wortes durch die Europäer wurde das *l* als vermeintlicher Artikel weggelassen.



Der blaue Stein: Lapislazuli (Lasurit)

Lapislazuli
mit
goldglänzenden
Pyritadern

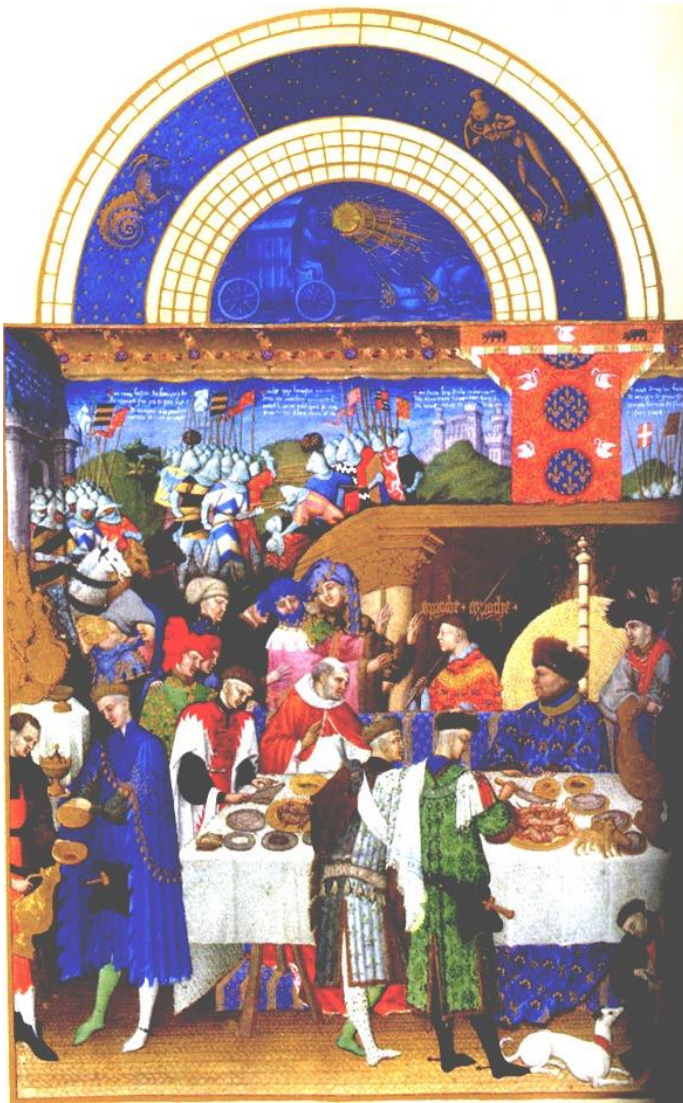


Lapislazuli auf Kalkstein



Farbpigmente: Lapislazuli, Ultramarin

Les Très Riches Heures du Duc de Berry
Musée Condé, Chantilly
15 Jhd. Limbourg Brüder



Schmuckstein





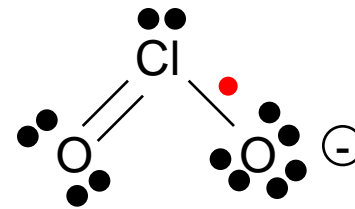
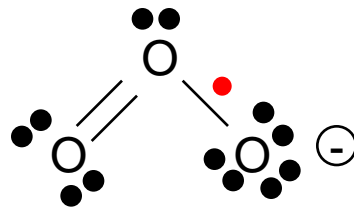
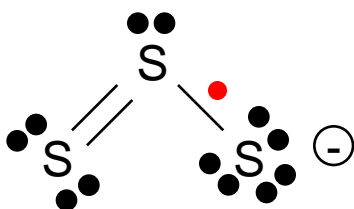
Warum ist S_3^- blau ?

Und was verbirgt sich hinter der *Ultramarinkrankheit*?

- Radikal-Anion nicht stabil ABER im Kristallgitter des Alumosilicats gefangen
- Durch sichtbares Licht anregbar. Da dies den mittleren Spektralbereich betrifft, erscheint der Rest als "Eigenfarbe" des Lazurits blau.
- Bei Säurezugabe wird der Kristallverband zerstört, die Schwefelradikale dimerisieren zu diamagnetischen S_6^{2-} (Polysulfide), die wiederum zu S_8 und S^{2-} disproportionieren (Gegenwart von Wasser oder Säuren):



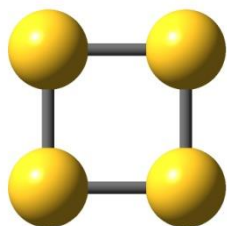
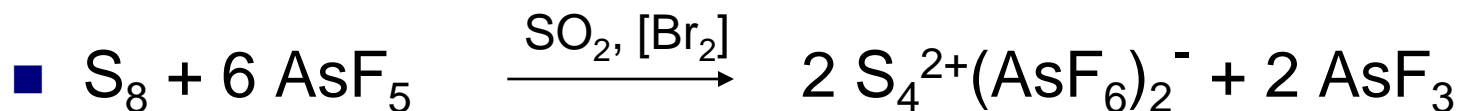
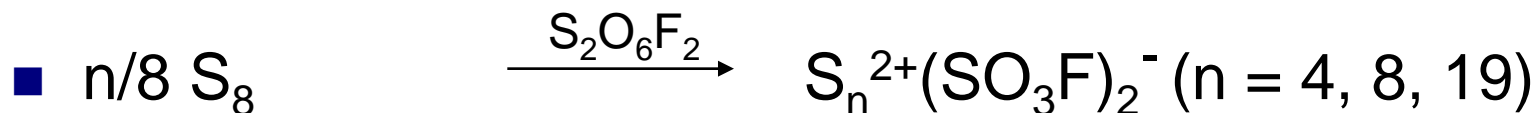
- S_3^- -Ion paramagnetisch und gewinkel (isoelektronisch zu O_3^- und ClO_2^-)





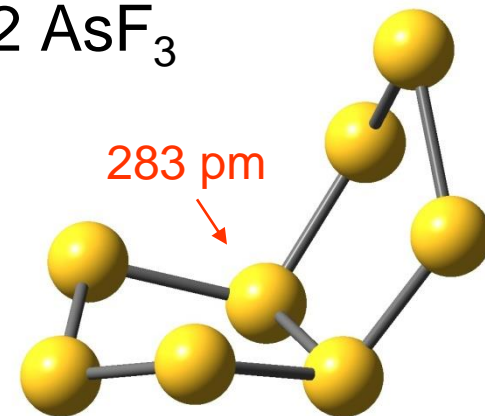
Schwefel-Kationen

- Erstmals beobachtet im Oleum: S_4^{2+} , S_8^{2+} , S_{19}^{2+}
- Starke Oxidationsmittel wie AsF_5 , SbF_5 oder $S_2O_6F_2$



S_4^{2+} ,
quadratisch planar

S_8^{2+} ,
endo/exo-Struktur





Experimente

- **Oleum (mit 30 % SO_3) und S**

Beobachtung: Blaufärbung

Im kleinen Reagenzglas. werden ~10 ml Oleum vorgelegt. Zum Versuch ~10 mg S zugeben und evtl. leicht erhitzen.

- **Oleum + Se (grau)**

Beobachtung: Grünfärbung

Durchführung wie oben beschrieben

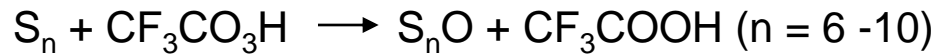
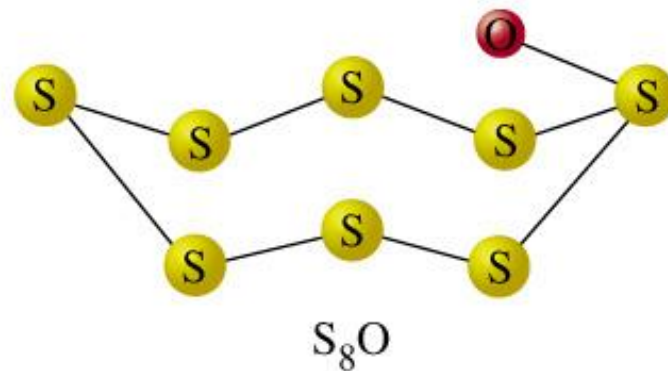
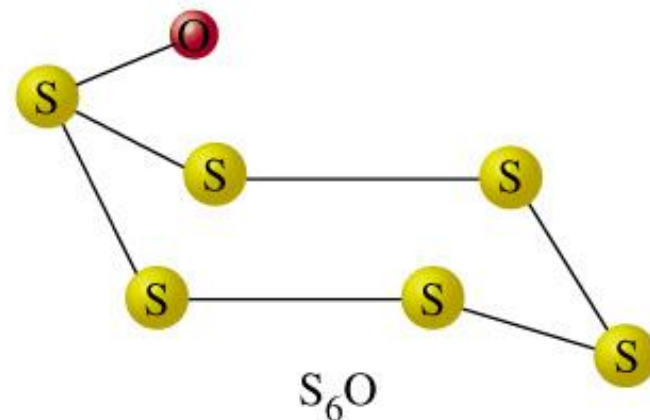
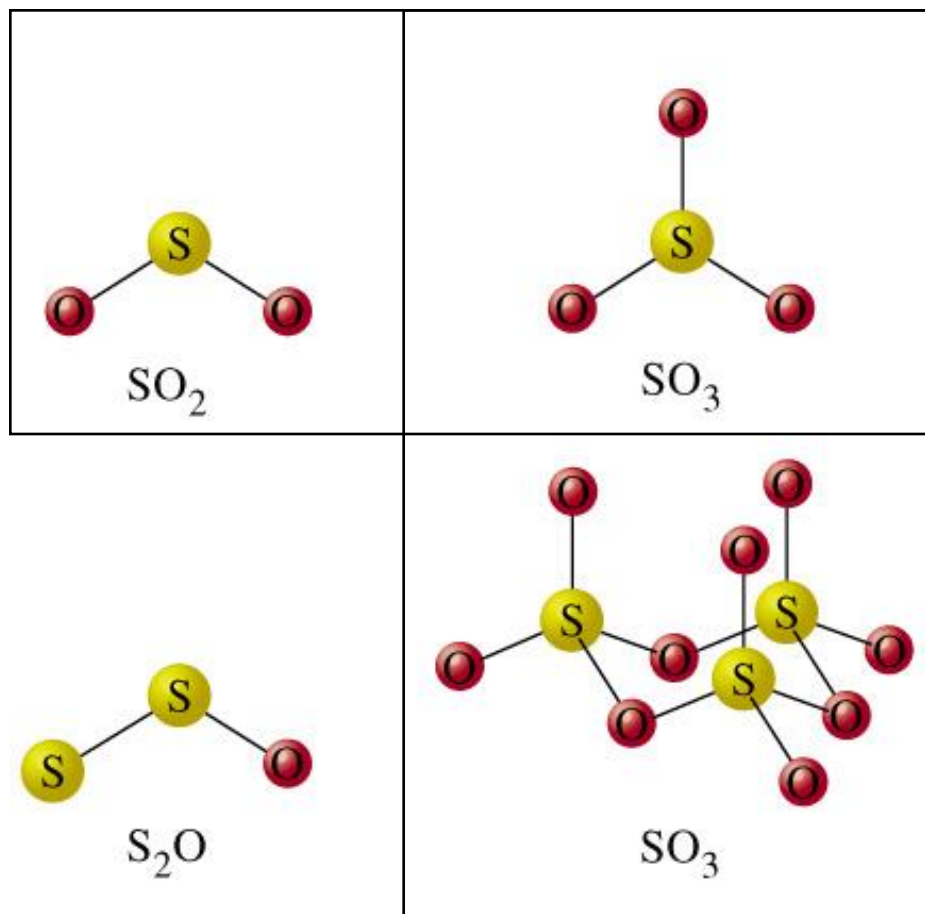


Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen

Oxidationszahl Schwefel	Oxide	Säure	Anionen
II	„SO“	„H ₂ S ₂ O ₃ “ <i>Thioschwefelsäure</i>	S ₂ O ₃ ²⁻ <i>Thiosulfat</i>
IV	SO ₂	„H ₂ SO ₃ “ <i>Schweflige Säure</i>	HSO ₃ ⁻ <i>Hydrogensulfit</i> SO ₃ ²⁻ <i>Sulfit</i>
VI	SO ₃	H ₂ SO ₄ <i>Schwefelsäure</i>	HSO ₄ ⁻ <i>Hydrogensulfat</i> SO ₄ ²⁻ <i>Sulfat</i>

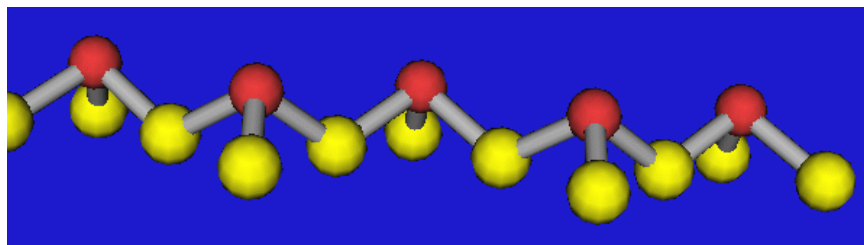


Bekannte Schwefeloxide: Struktur

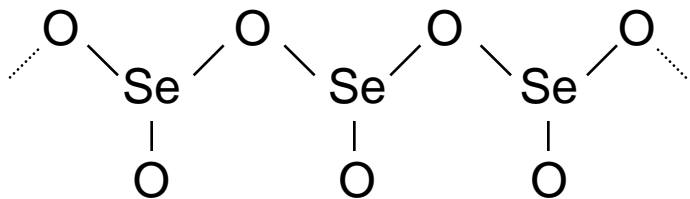




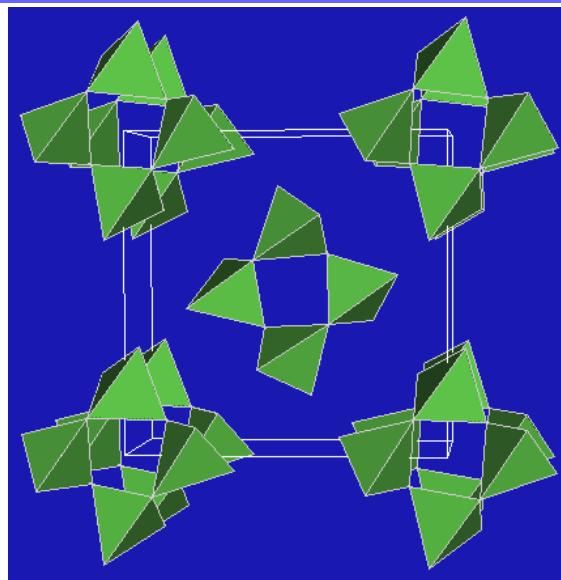
Selenoxide: SeO_2 vs SeO_3



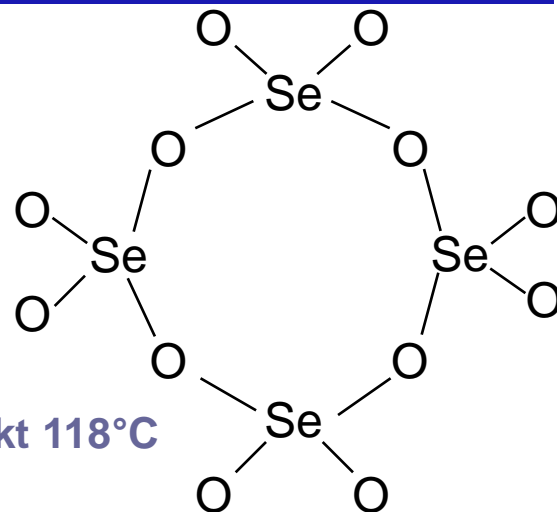
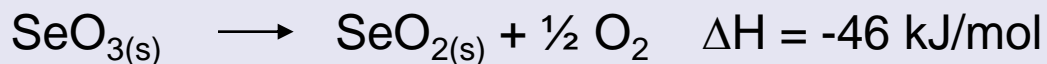
KZ = 3



Schmelzpunkt 340°C



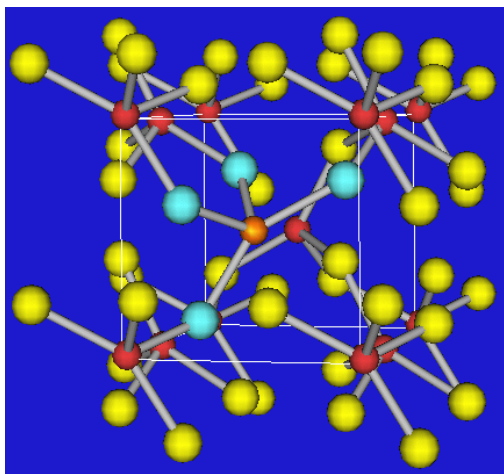
KZ = 4



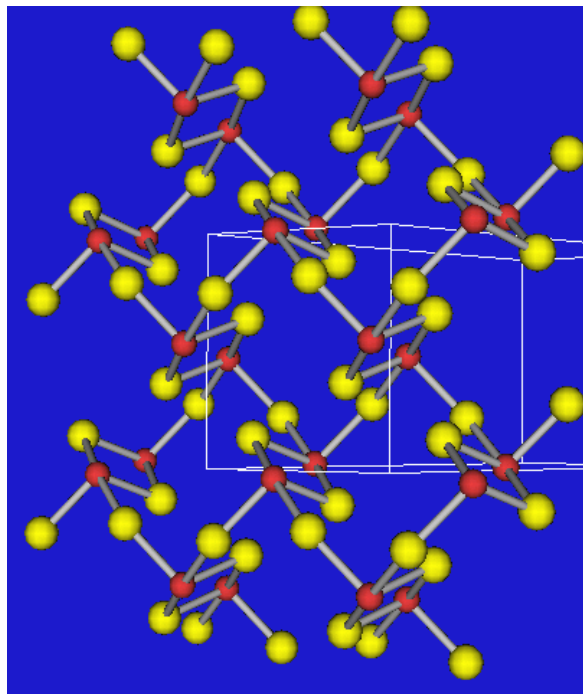
Schmelzpunkt 118°C



Telluroxide



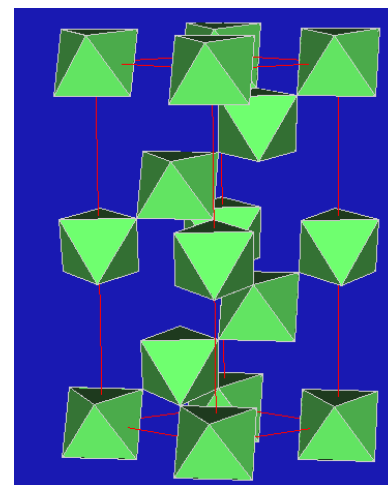
α - TeO_2 (farblos) mit KZ = 4
Schmelzpunkt 733 °C



β - TeO_2 mit KZ = 4
Schichtenstruktur



gelber Tellurit (Tellurocker)



TeO_3
KZ = 6





Darstellung von SO₂

An der Luft verbrennt Schwefel in einer mit **bläulicher Flamme** zu dem giftigen und stechend riechenden Gas (SO₂), das auch mit geringen Mengen Schwefeltrioxid (SO₃) vermischt sein kann:



Oder Rösten sulfidischer Erze:

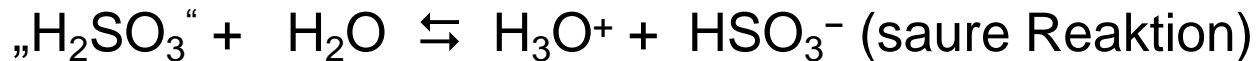




Experiment

■ Verbrennen von Schwefel in O₂

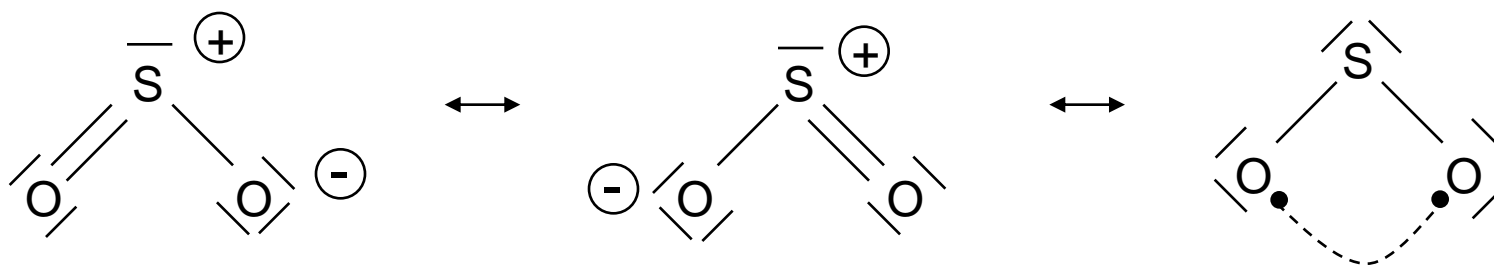
In einem Kolben, gefüllt mit Sauerstoff, wird Schwefel auf einem Verbrennungslöffel verbrannt. Es entsteht Schwefeldioxid. Nun wird Wasser zugegeben und kräftig geschüttelt.





Schwefeldioxid

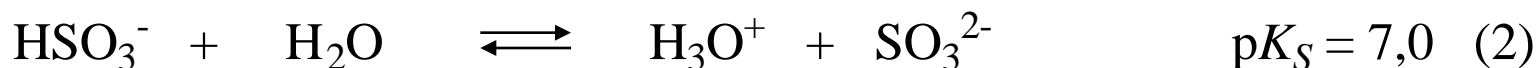
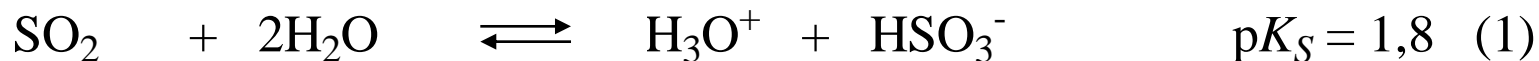
- SO_2 (H_2SO_3 , HSO_3^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ -Disulfit)
- farbloses, stechend riechendes, giftiges, nicht brennbares Gas
- Sdp. = -10°C (lässt sich leicht zu einer farblosen Flüssigkeit verdichten, **ausgezeichnetes Lösungsmittel** für viele anorganische und organische Stoffe)





Chemische Eigenschaften von SO₂

- sehr gut, 40l SO₂ lösen sich in einem Liter H₂O bei 20°C
- SO₂ wirkt reduzierend, Bestreben sich zur Oxidationsstufe der Schwefelsäure zu oxidieren
- die zu SO₃ führende Reaktion mit Sauerstoff ist gehemmt und erfolgt nur in Anwesenheit von Katalysatoren
- wässrige Lösungen von SO₂ reagieren ausgesprochen sauer, leiten den elektrischen Strom und wirken ebenfalls reduzierend
- Die sauren Eigenschaften beruhen auf der Reaktion von SO₂ mit H₂O:



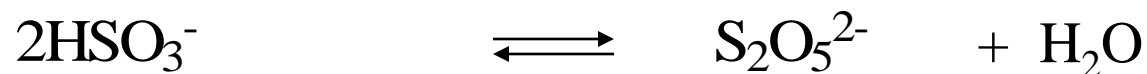


SO₂ in Wasser

- Der größte Teil des gelösten Schwefeldioxids liegt als unverändertes bzw. hydratisiertes SO₂ in Wasser vor. Die hypothetische *Schweflige Säure* H₂SO₃ kann nicht isoliert werden. Auch in wässriger Lösung existiert keine nichtprotolysierte H₂SO₃.



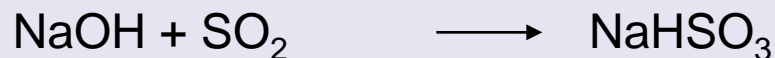
- Bei höheren Konzentrationen von SO₂ in Wasser entstehen Disulfit-Ionen, S₂O₅²⁻.



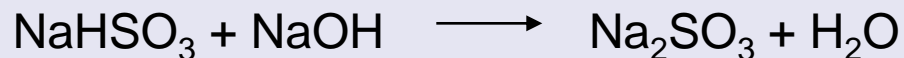


Die Salze der schwefeligen Säure

- von der hypothetischen Säure H_2SO_3 leiten sich zwei Reihen von Salzen ab: Hydrogensulfite, HSO_3^- und Sulfite, SO_3^{2-}
- Herstellung durch Einleiten von SO_2 in Laugen:



Löslich in H_2O



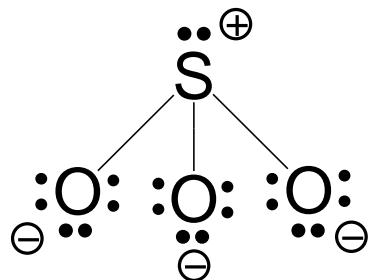
**Außer Alkalisulfite
schwerlöslich in H_2O**

Disulfite, $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ entstehen bei der Aufkonzentrierung von HSO_3^- -Lösungen:

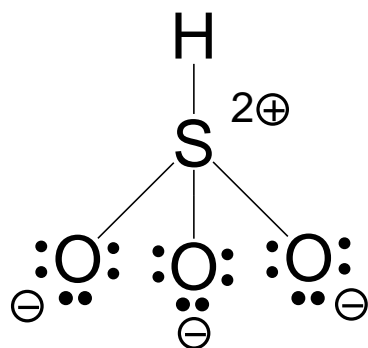




Struktur, Bindung und Isomerie bei HSO_3^{2-} , SO_3^{2-} und $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$

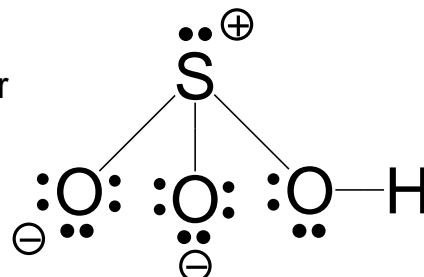


Sulfit



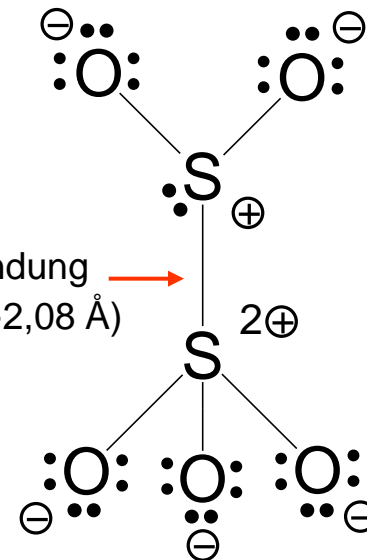
Sulfonat
(Salz der Sulfonsäure)

Tautomerie in Wasser
 \longleftrightarrow



Hydrogensulfit
(Bisulfit)

anomal lange S-S-Bindung
 $d = 2,205 \text{ \AA}$ (normal $\sim 2,08 \text{ \AA}$)

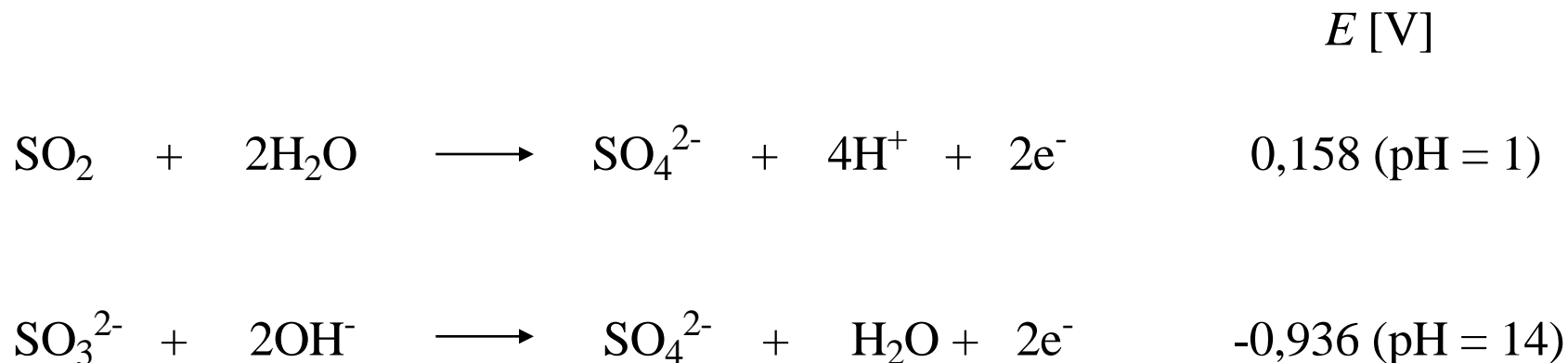


Disulfit
(Pyrosulfit)



SO₂ als Reduktionsmittel

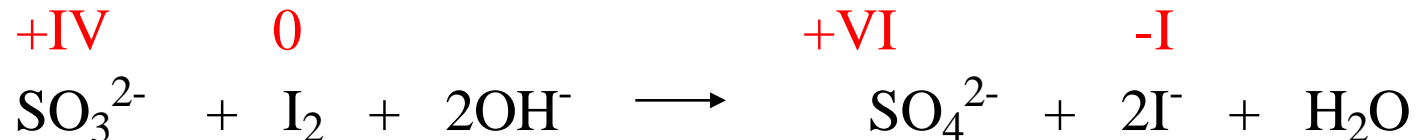
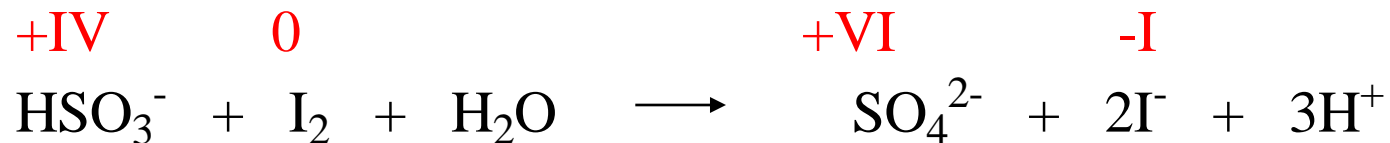
- „Schweflige Säure“ und ihre Salze wirken stark **reduzierend**, die Reduktionswirkung ist im **alkalischen stärker** als im sauren Milieu:



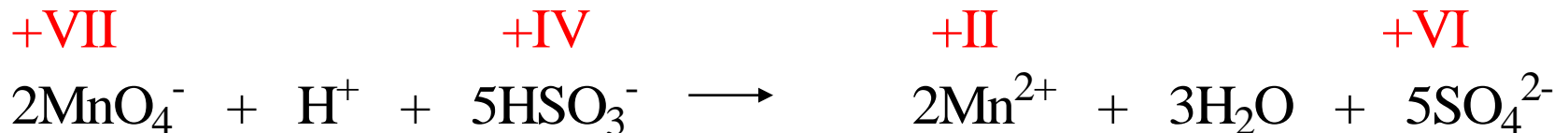


SO₂/SO₃²⁻ als Reduktionsmittel

- Nachweis von SO₃²⁻ bzw. HSO₃⁻ durch Reduktion von I₂



- Permanganat-Reste können mit einer Sulfit-Lösung reduzierend vernichtet werden





Experimente

■ „H₂SO₃“ = SO₂ Wasser als Reduktionsmittel

Es werden 10ml einer verdünnten Iodlösung mit 10ml schwefliger Säure versetzt. Die Lösung wird entfärbt.

10ml einer verdünnten KMnO₄ - Lösung werden mit 10ml schwefliger Säure versetzt. Die Lösung wird ebenfalls entfärbt.

■ Landolt – Zeitreaktion

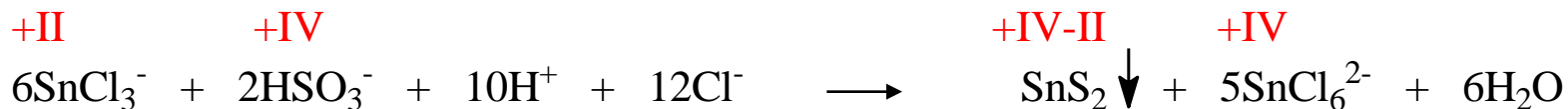
In ein 1500ml Becherglas werden nacheinander 1250ml destilliertes Wasser, 50ml 1%ige Stärkelösung und 5ml Schweflige Säure (5-6 % SO₂) gegeben. In einem zweitem 1500ml Becherglas befinden sich 50ml gesättigte Kaliumiodatlösung. Nach der Zugabe von Lösung 1 in das zweite Becherglas erfolgt nach 25-30 Sekunden eine Blaufärbung. Die Reaktionszeit ist abhängig von der Sulfitionenkonzentration.





SO₂/SO₃²⁻ als Oxidationsmittel

- durch stärkere Reduktionsmittel wird HSO₃⁻ reduziert

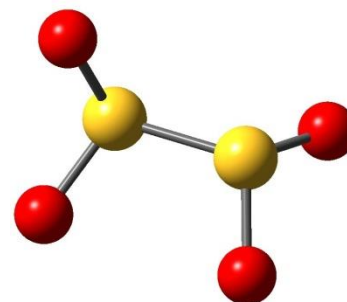
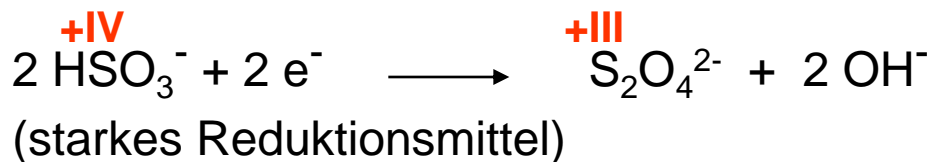


Trichloro-
stannat(II)

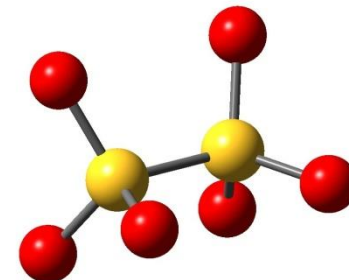
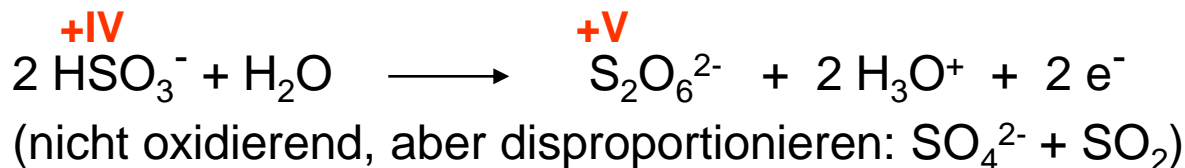
gelbbraun

Hexachloro-
stannat(IV)

- Dithionige Säure**, Dithionite: H₂S₂O₄



- Dithionsäure**, Dithionate H₂S₂O₆

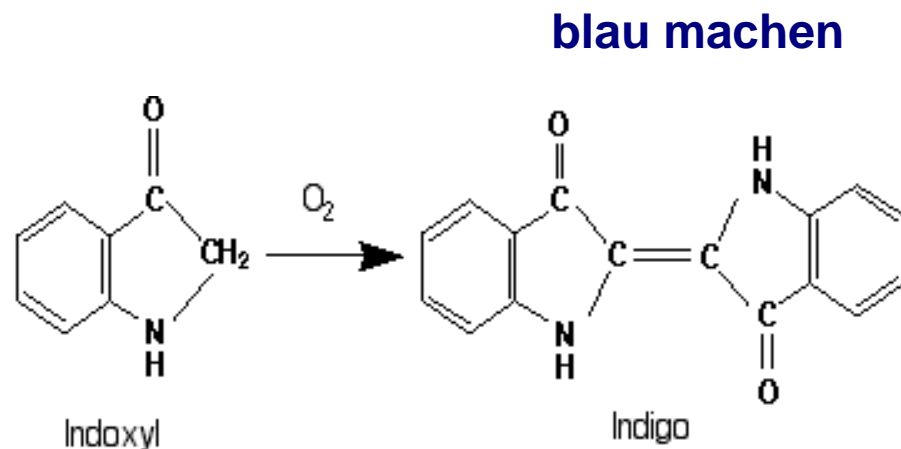
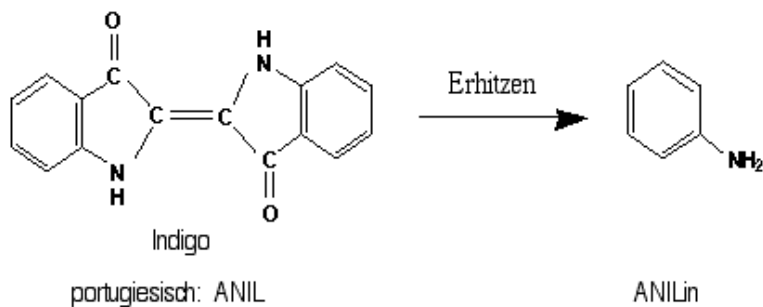




Experimente

■ Bleichung mit Dithionit

- a) p-Fuchsin + Dithionit sofortige Bleichung
- b) Entfärbung von Indigocarmin (Bildung der „Küpe“)



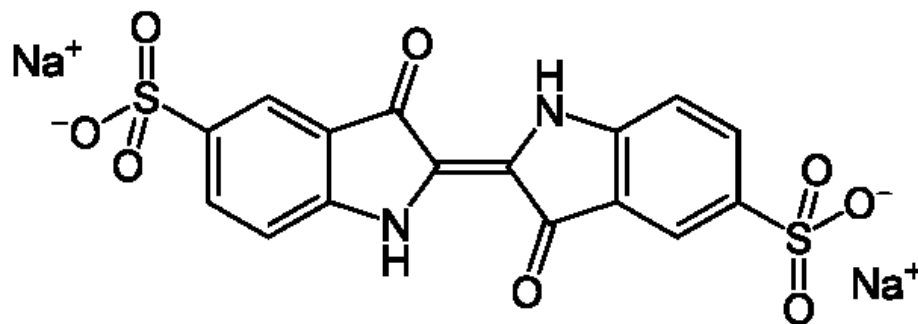


Indigocarmin: Lebensmittelzusatzstoff E 132

Zusammensetzung: 5,0 ml Saft enthalten:

Wirkstoffe: 1,25 mg Doxylaminhydrogensuccinat, 1,335 mg Ephedrin hemisulfat, 2,5 mg Dextromethorphan hydrobromid, 100,0 mg

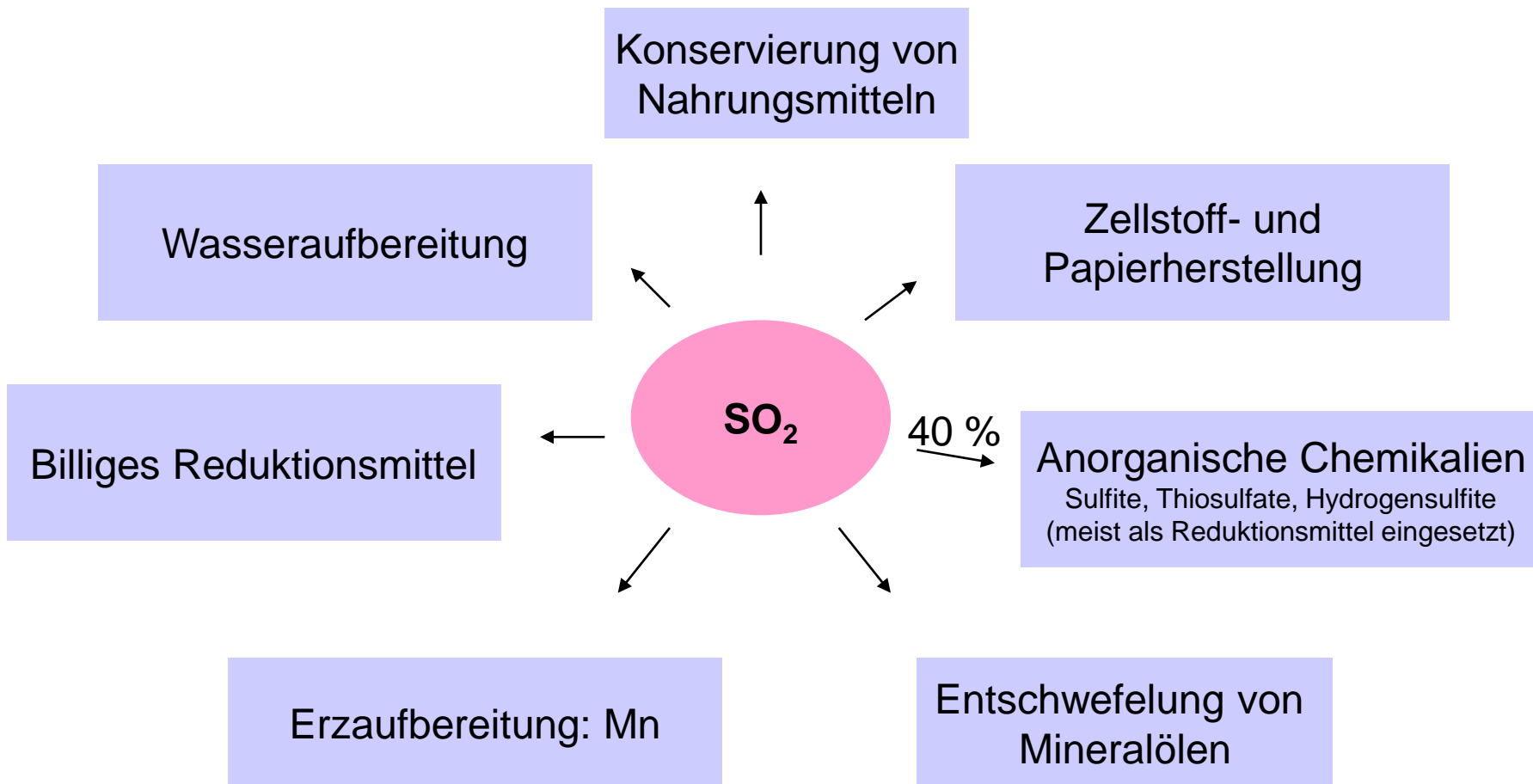
Hilfsstoffe: wasserfreie Citronensäure, Ethanol, Natriumbenzoat, Chinolingelb Macrogol 6000, Natrium citrat, Glycerol, Saccharose, Anetho, **Indigocarmin**
Enthält 12 Vol-% Alkohol.



Indigocarmin ist ein wasserlöslicher, blauer Indigo-Farbstoff. Er ist als Lebensmittelzusatzstoff E 132 zugelassen und wird als blaue Lebensmittelfarbe oder in Kombination mit gelben Farbstoffen zur Grünfärbung verwendet.



Schwefeldioxid - Verwendung

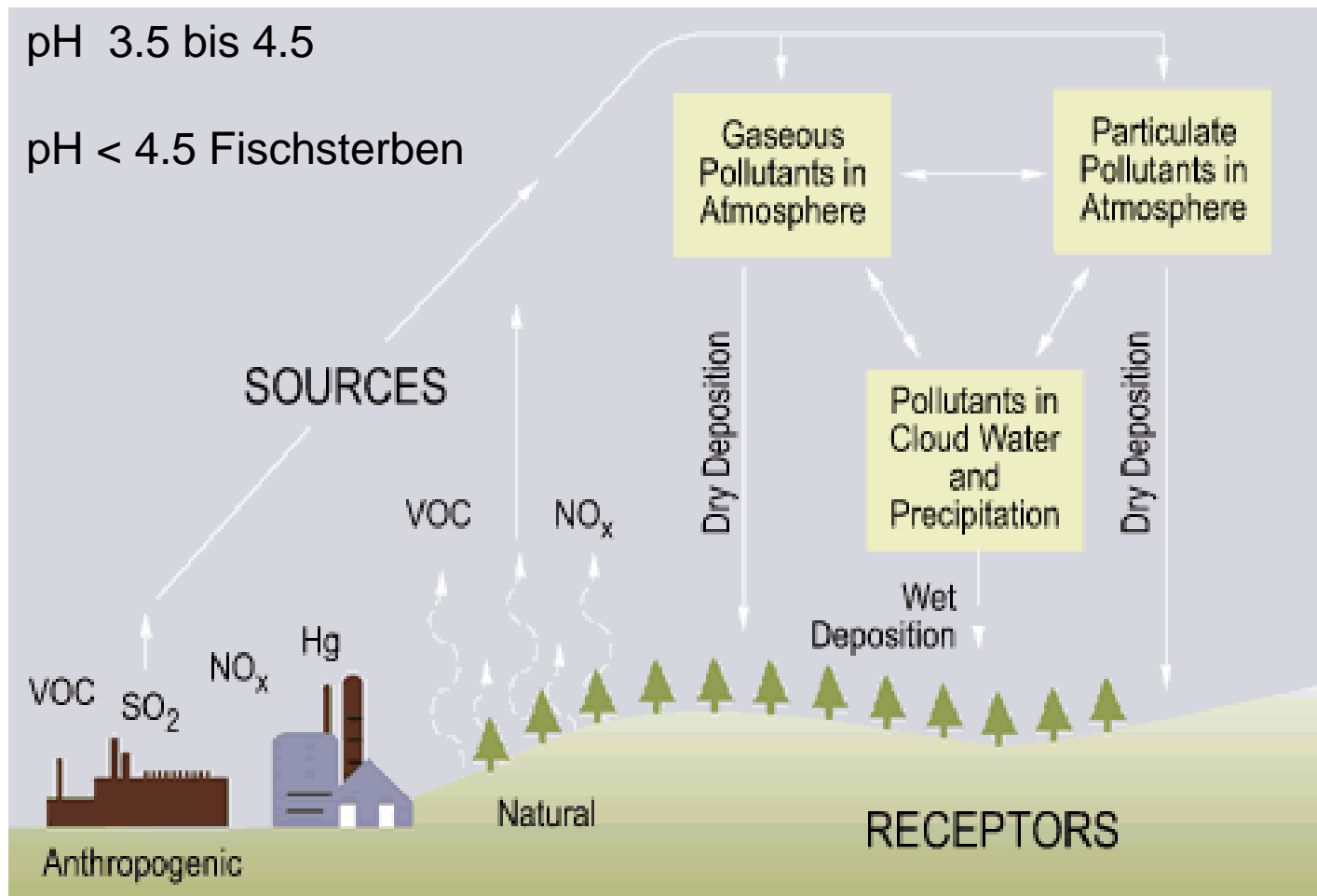




Saurer Regen - Überblick

pH 3.5 bis 4.5

pH < 4.5 Fischsterben



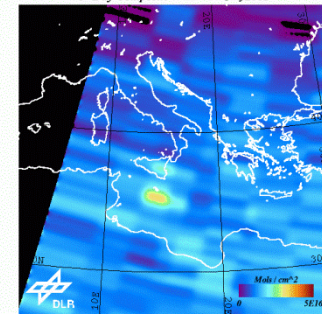


SO₂-Ausstoß durch Vulkanismus

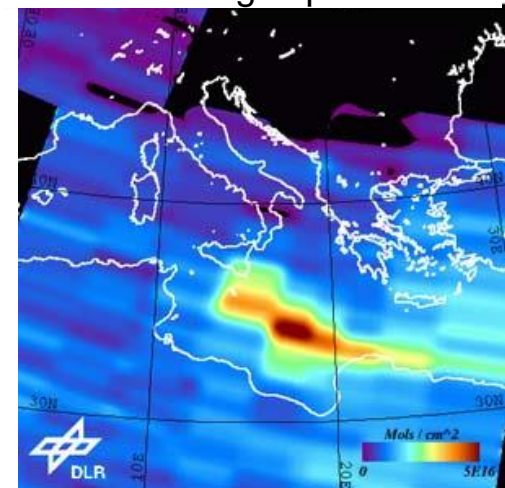
- Zehnfache Erhöhung der Schwefeldioxid-Konzentration durch Ätna-Ausbrüche
- Giftige Schwefeldioxid-Wolke so groß wie Deutschland



GOME SO₂ Retrieval
3-Day Composite 12-14 July 2001



Verteilung von SO₂
zehn Tage später.





Saurer Regen - Ursachen

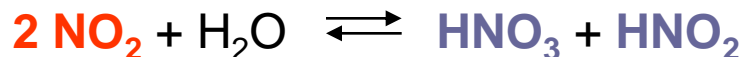
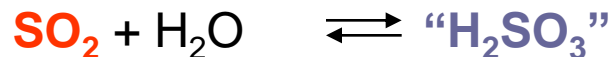
1948 Donora, PA
Am Mittag!



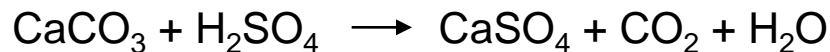
Industrielle Verbrennung von Kohle



Saurer Regen - Chemie

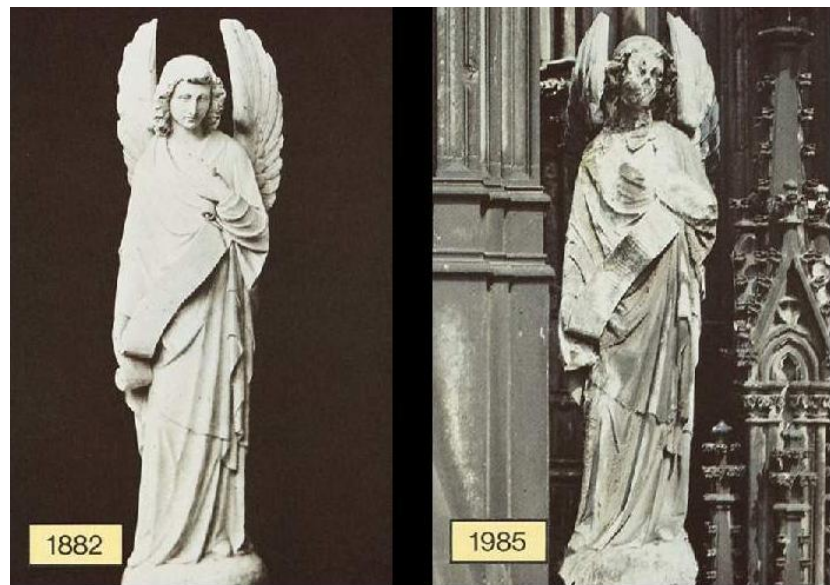


Anhydrit + Wasser \rightleftharpoons **Säure**



Anteil an der Acidität
des Niederschlages
in %

SO ₂	83
NO _x	12
HCl	5



Saurer Regen greift Sandstein an (Kölner Dom)



Die Wirkung von SO₂ auf Menschen

Normale Konzentration in der Luft: 0.001 – 0.01 ppm

Konzentration [ppm]	Effekt
0.2	Kleinste Konzentration, die eine Reaktion bewirkt
0.3	Grenze für Geschmackserkennung
0.5	Grenze für Geruchserkennung
8 - 12	Sofortige Halsreizung
10	Reizung der Augen
20	Sofortiges Husten



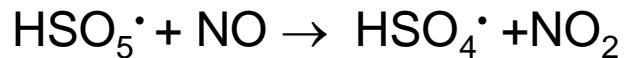
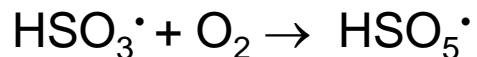
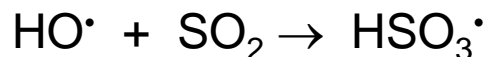
Entstehung von SMOG

- Definition: Luftverschmutzung durch Nebel, der aus festen Teilchen (Ruß) und flüssigen Aerosolen (Wasser, Säuren) besteht und mit SO_2 , NO_x , CO vermischt ist.
- 1911: SMOG = **smoke + fog**
- Klassisch (London): SO_2 , Asche, KW, Feuchtigkeit
- Auch bekannt als: **Reduzierender SMOG** aufgrund der Gegenwart von SO_2



Mechanismus der SO₂-Umwandlung in H₂SO₄

- Sekundäre Bildung neuer reaktiver Species in der Atmosphäre:



- Führt zur Reizung von Lunge, Bronchen, Hals, Augen



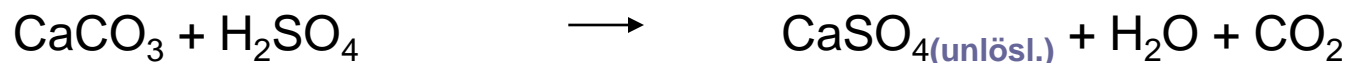
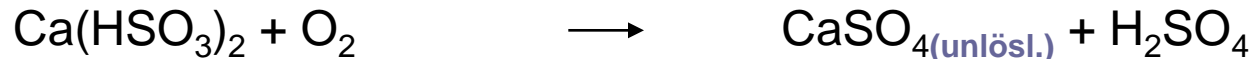
Nach diesen drei Ereignissen wurde umgedacht ...

	Meuse Valley, 1930 (Oct. 1-5)	Donora, 1948 (Oct. 26-31)	London, 1952 (Dec. 5-9) <i>black fog</i>
Population	No data	12,300	8,000,000
Weather	Anticyclone, inversion, fog	Anticyclone, inversion, fog	Anticyclone, inversion, fog
Topography	River valley	River valley	River plain
Most probable source of pollution	Industry (steel and zinc plants)	Industry (steel and zinc plants)	Household coal burning
Nature of illnesses	Chemical irritation of exposed membrane surfaces	Chemical irritation of exposed membrane surfaces	Chemical irritation of exposed membrane surfaces
No. of deaths	63	17	4,000
Time of deaths	Began after second day of episode	Began after second day of episode	Began on first day of episode
Suspected proximate cause of irritation	Sulfur oxides with particulates	Sulfur oxides with particulates	Sulfur oxides with particulates

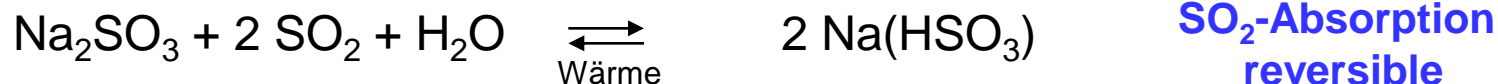


Rauschgasentschwefelung

■ Kalkwäsche der Rauchgase



■ Wellman-Lord-Verfahren



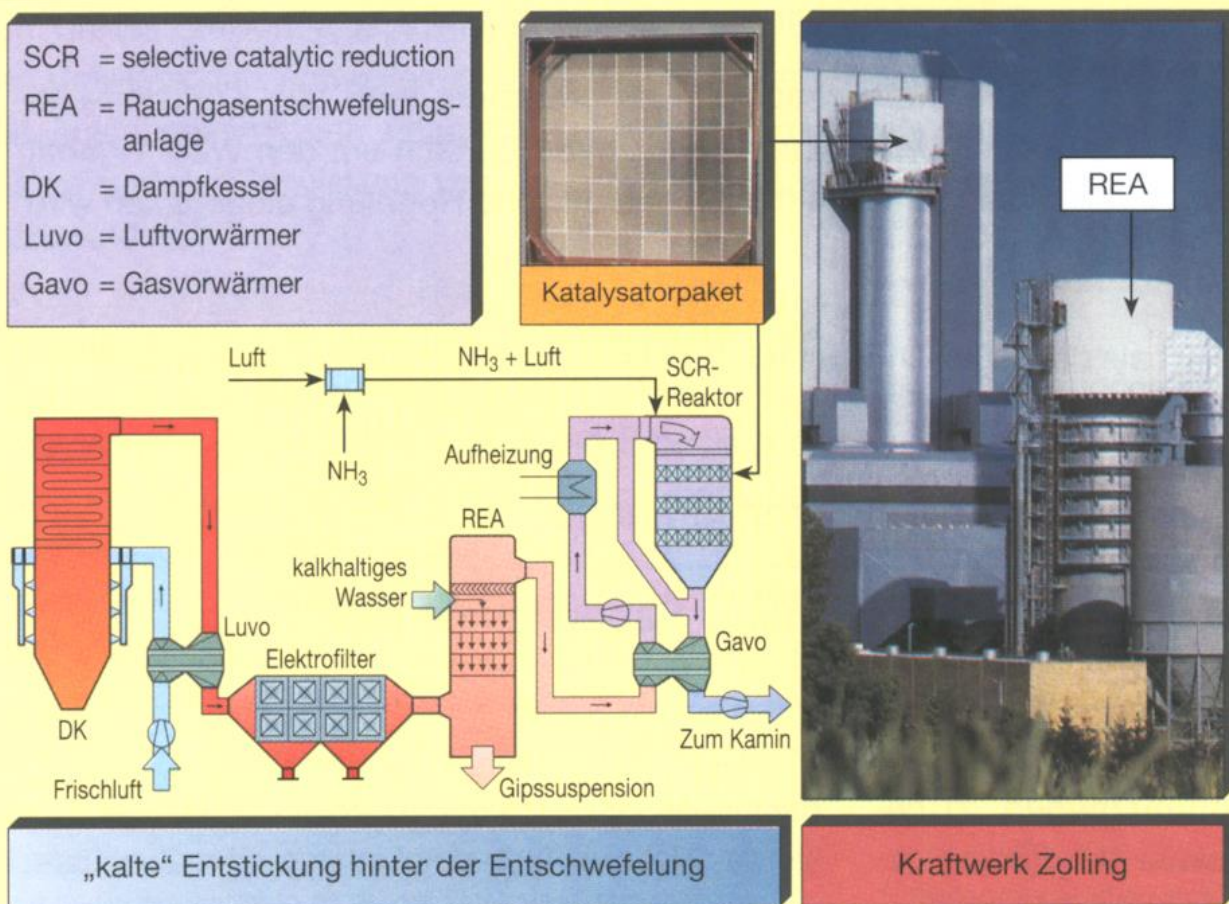
Claus-Prozeß





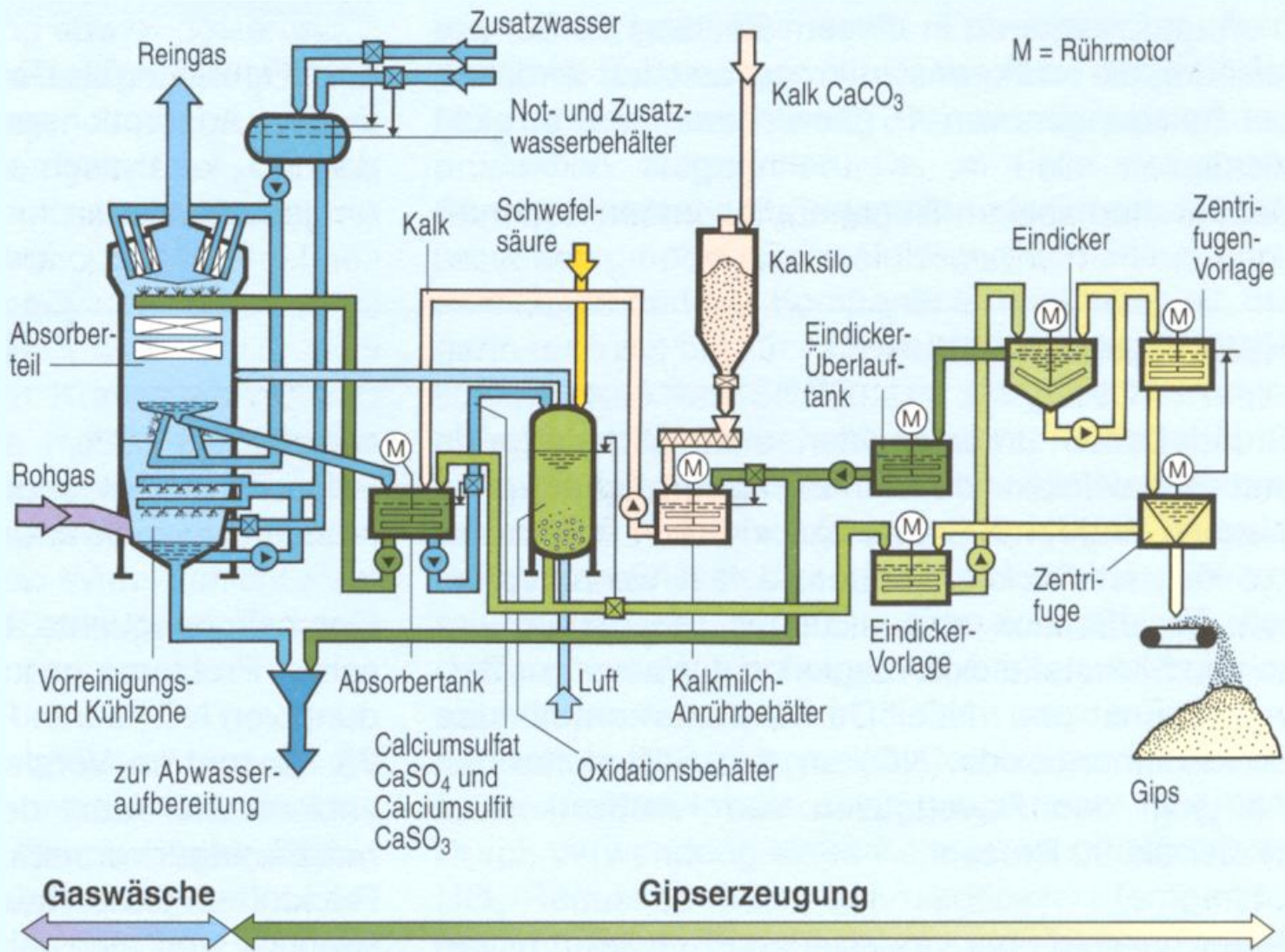
Industrielle Rauchgasentschwefelung

Abluftreinigung: Rauchgasentschwefelung und Entstickung





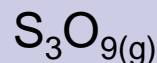
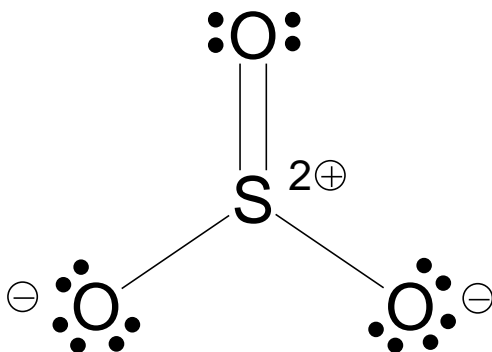
Abluftreinigung: Rauchgasentschwefelung und Gipsaufbereitung



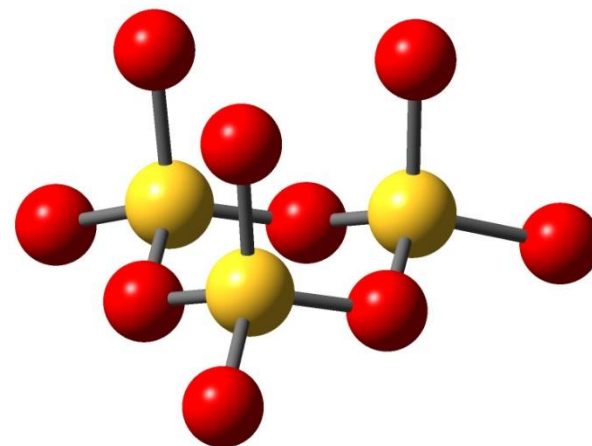
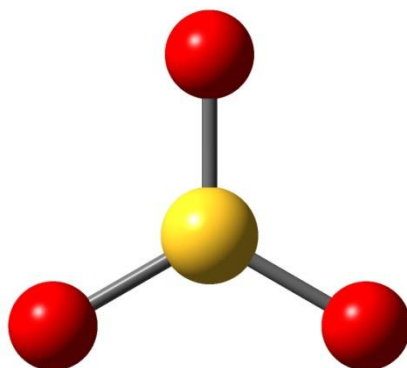


Schwefeltrioxid: SO₃

- SO₃ ist unter Normalbedingungen eine *Festsubstanz*.
- Es kommt in mehreren *Modifikationen* vor: Das Monomere existiert nur in Gaszustand im Gleichgewicht mit S₃O₉-Molekülen (Trimeres des SO₃):



$$\Delta H = -126 \text{ kJ/mol}$$



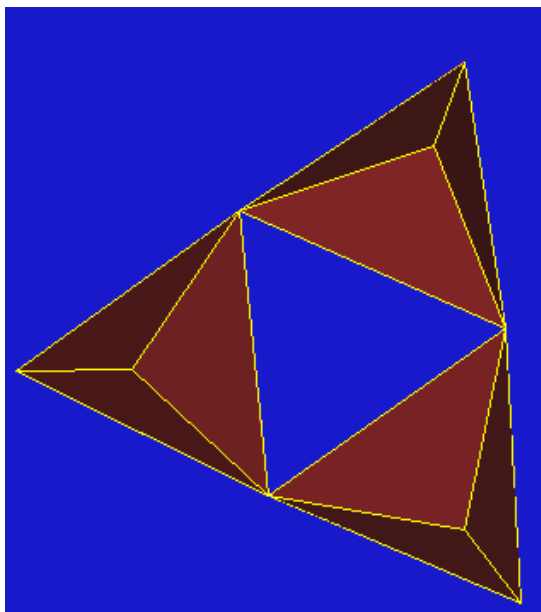
festes "eisartiges" $\gamma\text{-SO}_3$

Fp: 17°C

KP: 44.5°C

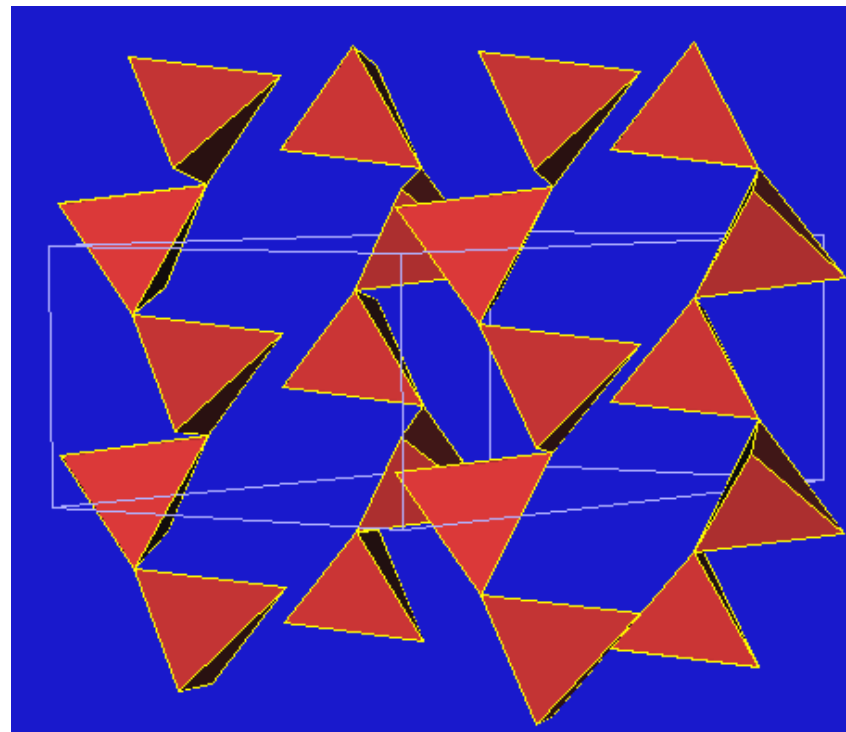


α - vs β - vs γ -SO₃

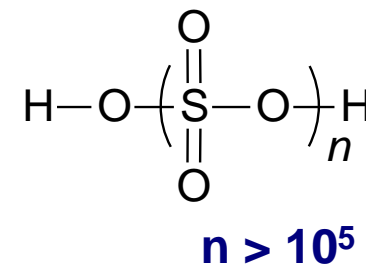


“eisartiges” γ -SO₃
 Fp: 17°C
 $\Delta H_B = -447$ kJ/mol

α -SO₃ Ketten mit Quervernetzungen
 Fp: 62°C
 $\Delta H_B = -462$ kJ/mol



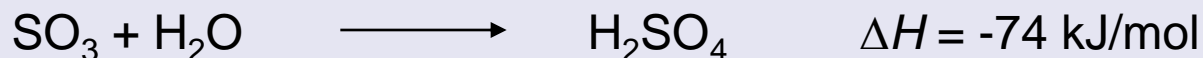
“asbestartiges” β -SO₃
 Fp: 32°C
 $\Delta H_B = -450$ kJ/mol



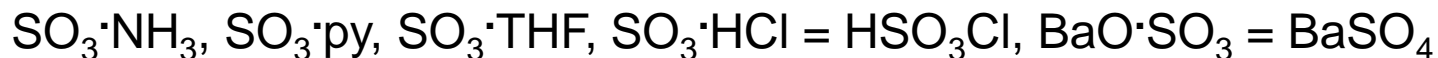


Chemische Eigenschaften

- SO_3 ist eine sehr reaktive Verbindung, ein starkes Oxidationsmittel und reagiert im Gegensatz zu SO_2 vollständig mit H_2O unter starker Wärmeentwicklung, wobei die wichtigste Chemikalie der chemischen Industrie, die **Schwefelsäure** gebildet wird:

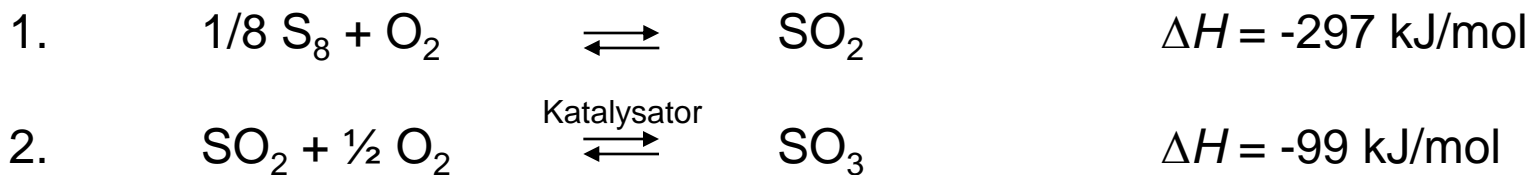


- Als Starke Lewis-Säure (Ansolvosäure) bildet es leicht Addukte mit Lewis-Basen:

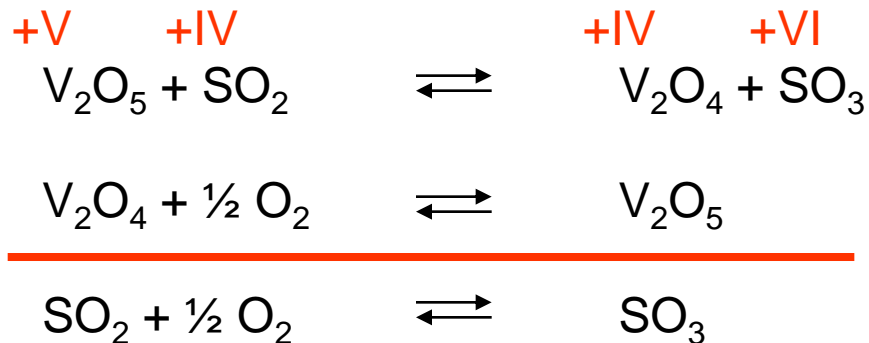




Schwefelsäure-Darstellung

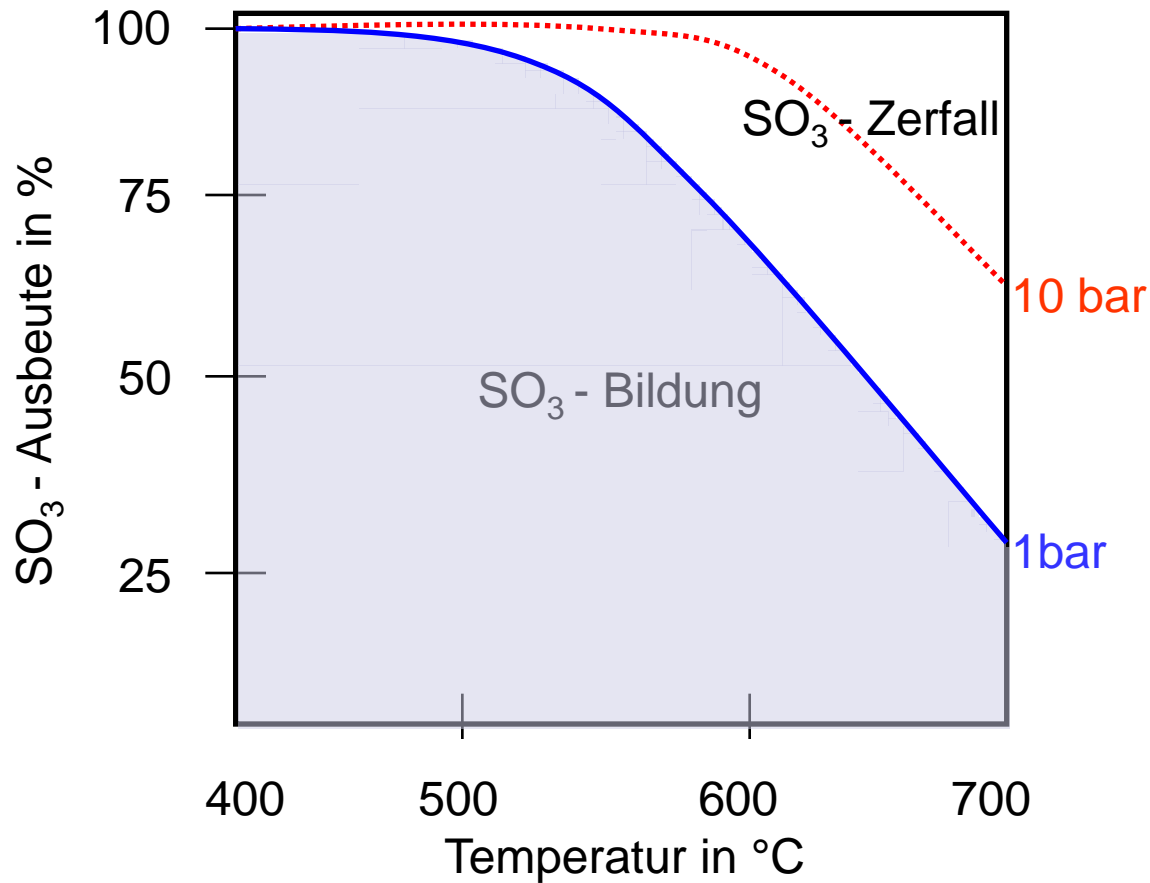


Katalyse



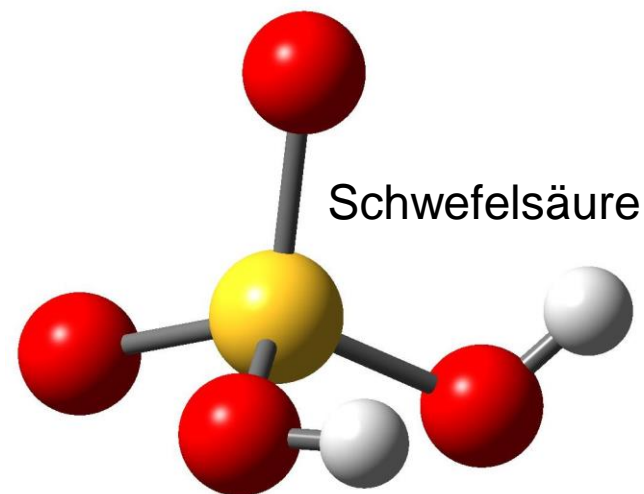
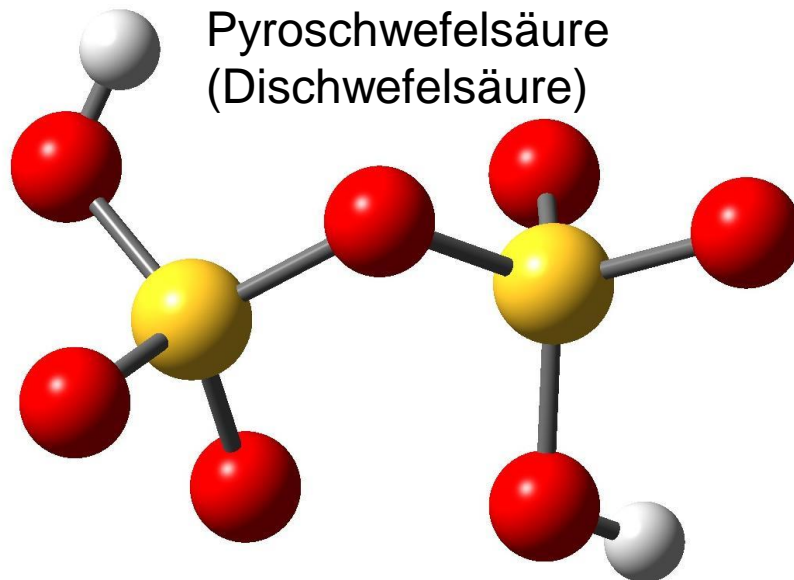
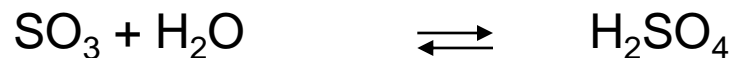


SO₃-Ausbeute in Abhängigkeit von T und p

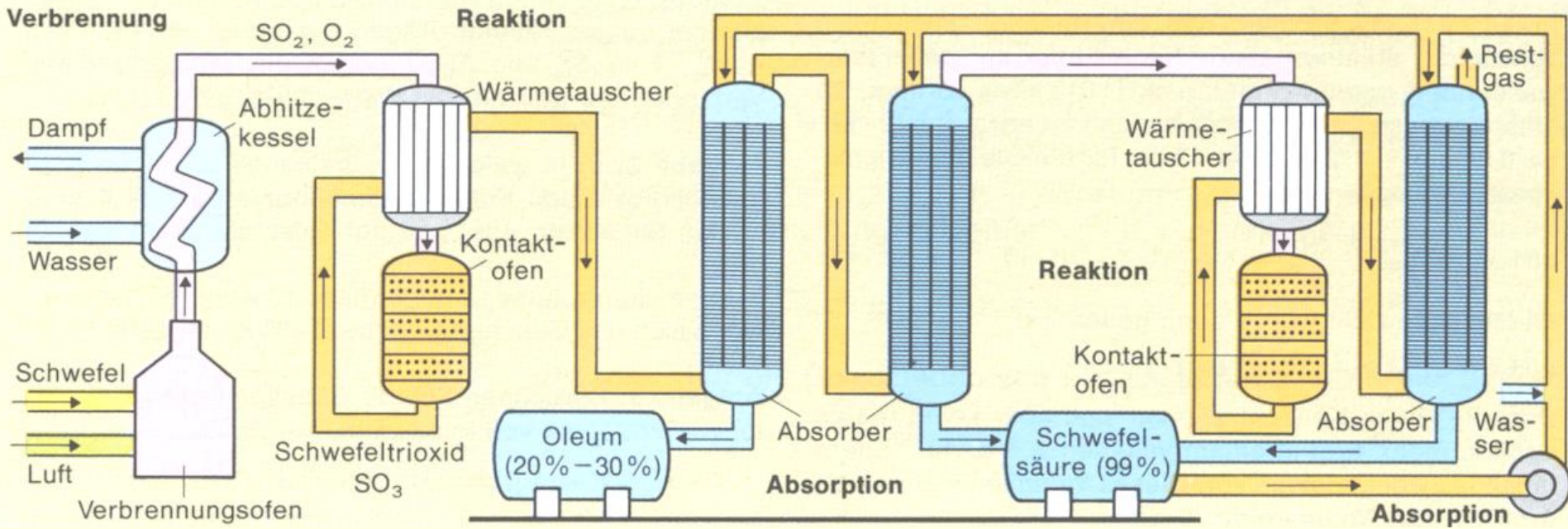




Schwefelsäure aus Pyroschwefelsäure



Kontaktverfahren





Konzentrierte Schwefelsäuren

Kontaktsäure 98%-ig (Sdp. 338°C)

+ berechnete
Menge SO_3

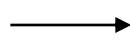
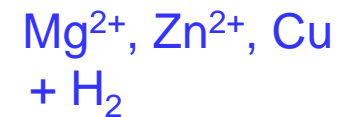
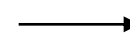
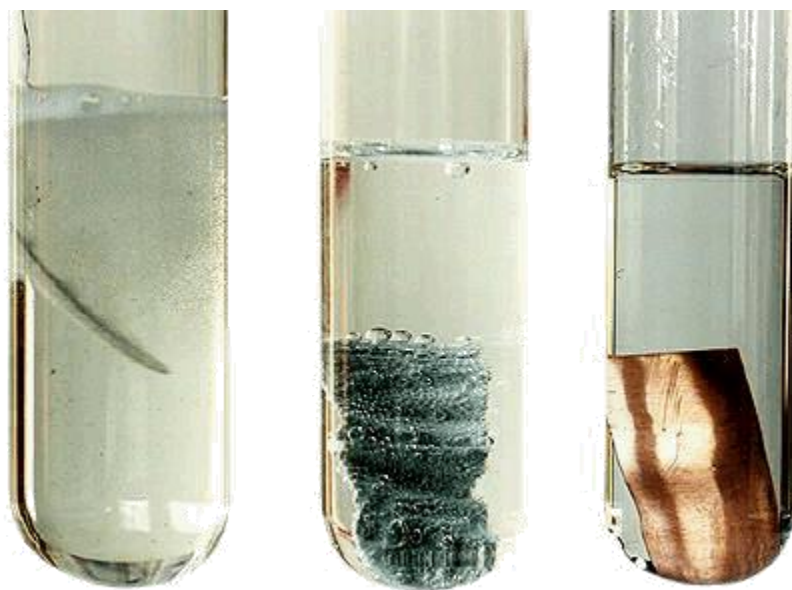
+ 20 – 25%
 SO_3 -Überschuß

100%-ige wasserfreie Schwefelsäure

Rauchende Schwefelsäure "Oleum"



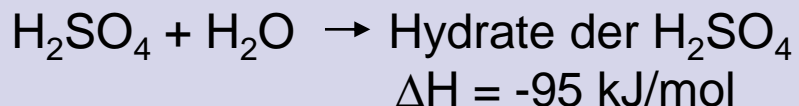
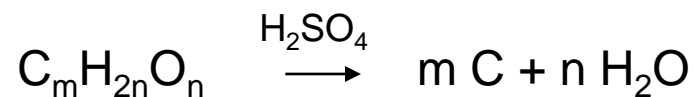
Die oxidierende Wirkung der Schwefelsäure





Schwefelsäure - Eigenschaften

Schwefelsäure und rauchende Schwefelsäure zerstören organisches Gewebe und verursachen auf der Haut schmerzende, schwer heilende Wunden.



- große Affinität zum Wasser
- stark exotherme Reaktion



Konz. H_2SO_4
+
Zucker, Gewebe



H_2O -Entzug,
 Kohlung



Experiment

■ **Reaktion von konzentrierter Schwefelsäure mit Kohlenhydraten**

In einem 100ml Becherglas werden 60ml Puderzucker mit 15ml konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Es entsteht Zuckerkohle, die durch die entstehenden Gase aufgebläht wird und sich langsam im Becherglas nach oben schiebt. Konzentrierte Schwefelsäure entzieht den Kohlenhydraten Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnis 2 : 1 (H_2O). Es bleibt das Kohlenstoffgerüst der Verbindungen zurück.



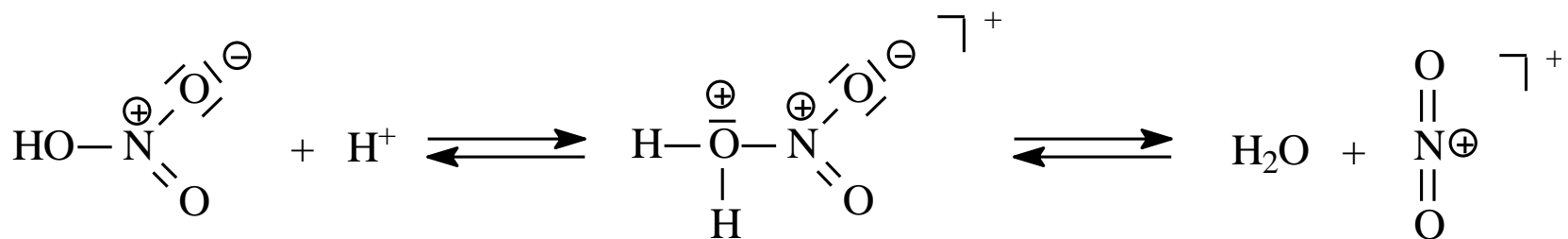
Experimente

- **Falsch vorführen:** Wasser in konz. H_2SO_4 spritzen 250 ml Becherglas mit H_2SO_4 , hörbares Prasseln,
- **Wärmeentwicklung beim Verdünnen** von konzentrierter Schwefelsäure. In ein Becherglas werden 100ml Wasser gegeben und die Temperatur mit Hilfe eines Thermometers gemessen. Nun fügt man 10ml konzentrierte Schwefelsäure zu. Die Lösung erwärmt sich stark. Die Hydratation der Schwefelsäure ist exotherm.
- **Zellstofftaschentuch** mit konz. Schwefelsäure versetzen.
- Auflösen von Filterpapier in **Piranha Säure ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$)**



Die wasserentziehende Wirkung: Nitriersäure

- Die konz. Schwefelsäure protoniert die Salpetersäure und bewirkt durch seine wasserentziehende Wirkung die Bildung des **Nitryl-Kations**.
- Solche Salpetersäure-Schwefelsäure-Gemische „**Nitriersäure**“ werden in der organischen Chemie zur Nitrierung von Aromaten verwendet.

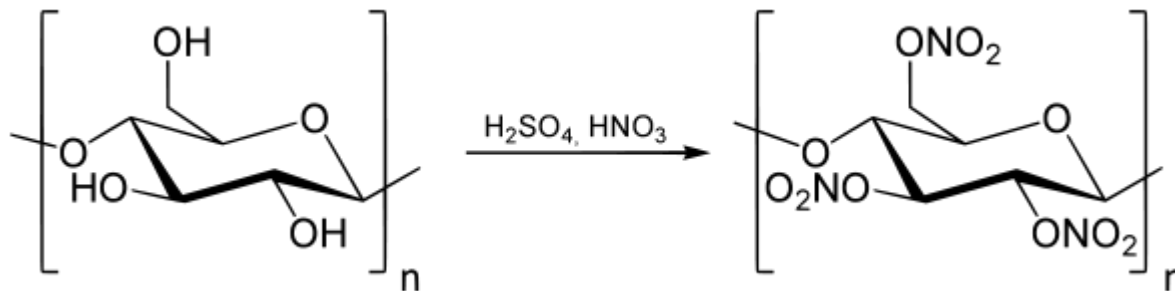




Experiment

■ Schießbaumwolle-Nitrocellulose

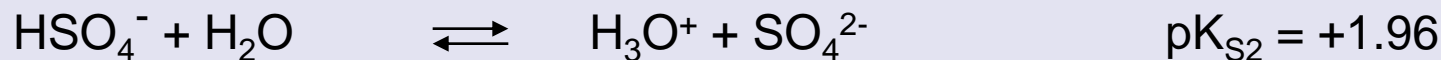
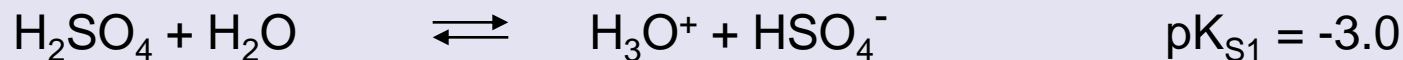
Baumwollwatte wird in einer Lösung aus 200ml konz. H_2SO_4 und 80 ml konz. HNO_3 ca. 3 Stunden eingelegt, danach mit H_2O neutral gewaschen und getrocknet. Die Watte verbrennt blitzartig mit heller, gelber Flamme ohne einen Rückstand zu hinterlassen





Schwefelsäure: Eine zweibasige Säure

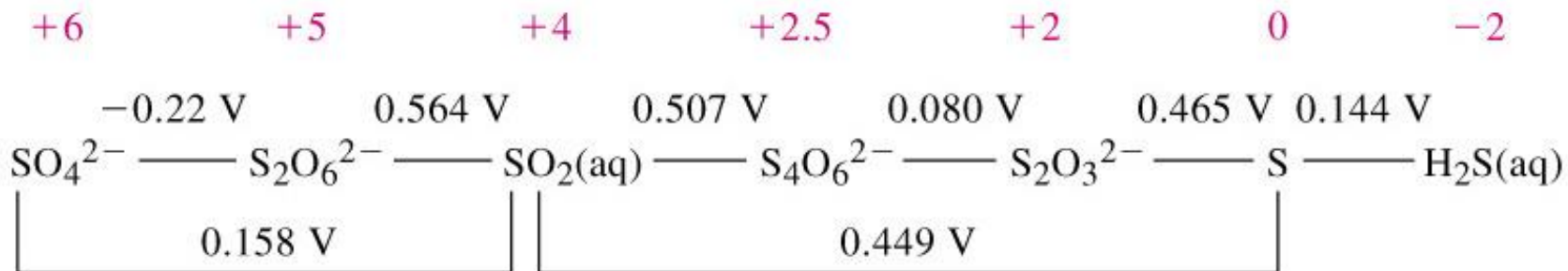
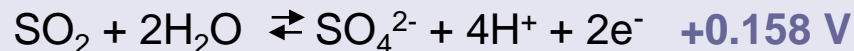
- Die Schwefelsäure ist in Wasser eine **starke, zweibasige Säure** und ist praktisch vollständig in H_3O^+ und HSO_4^- protolysiert:
- Das erste Proton ist in wässriger Lösung zu praktisch 100 % abgespalten, die Dissoziation in **zweiter Stufe beträgt dem gegenüber nur 1.3 %**.



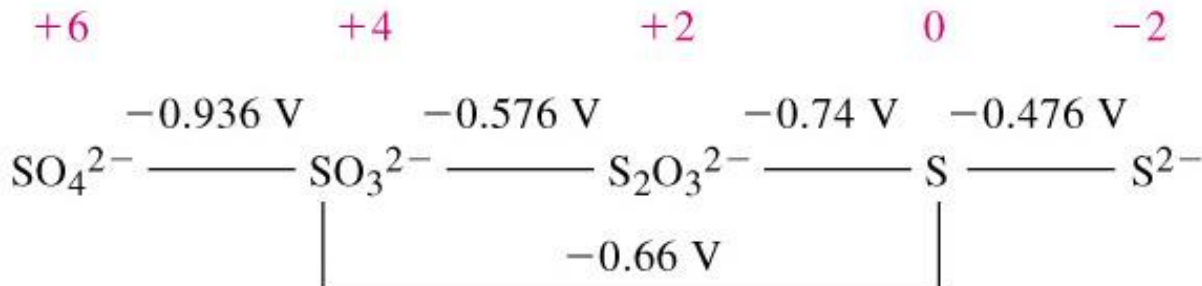
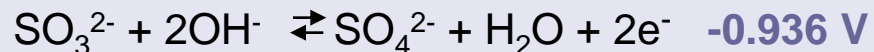


Redoxpotential im Sauren und Basischen

Sauere Lösung: $[H^+] = 1 \text{ M}$



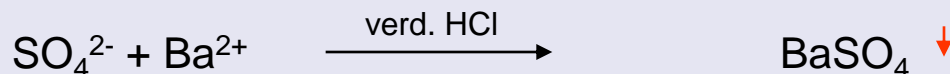
Basische Lösung: $[\text{OH}^-] = 1 \text{ M}$





Die Salze der Schwefelsäure: Sulfate

- zwei Reihen von Salzen: *Hydrogensulfate*, HSO_4^- und *Sulfate*, SO_4^{2-} (meist wasserlöslich, Ausnahmen: BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 , PbSO_4)
- Nachweis von SO_4^{2-} -Ionen mit einer BaCl_2 -Lösung als schwerlösliches BaSO_4 :



- Hydrogensulfate sind in Wasser sehr leicht löslich. Sie gehen beim Erhitzen auf 150-200 °C unter H_2O -Abspaltung in die Disulfate und bei höherem Erhitzen unter SO_3 -Abspaltung dann in normale Sulfate über:

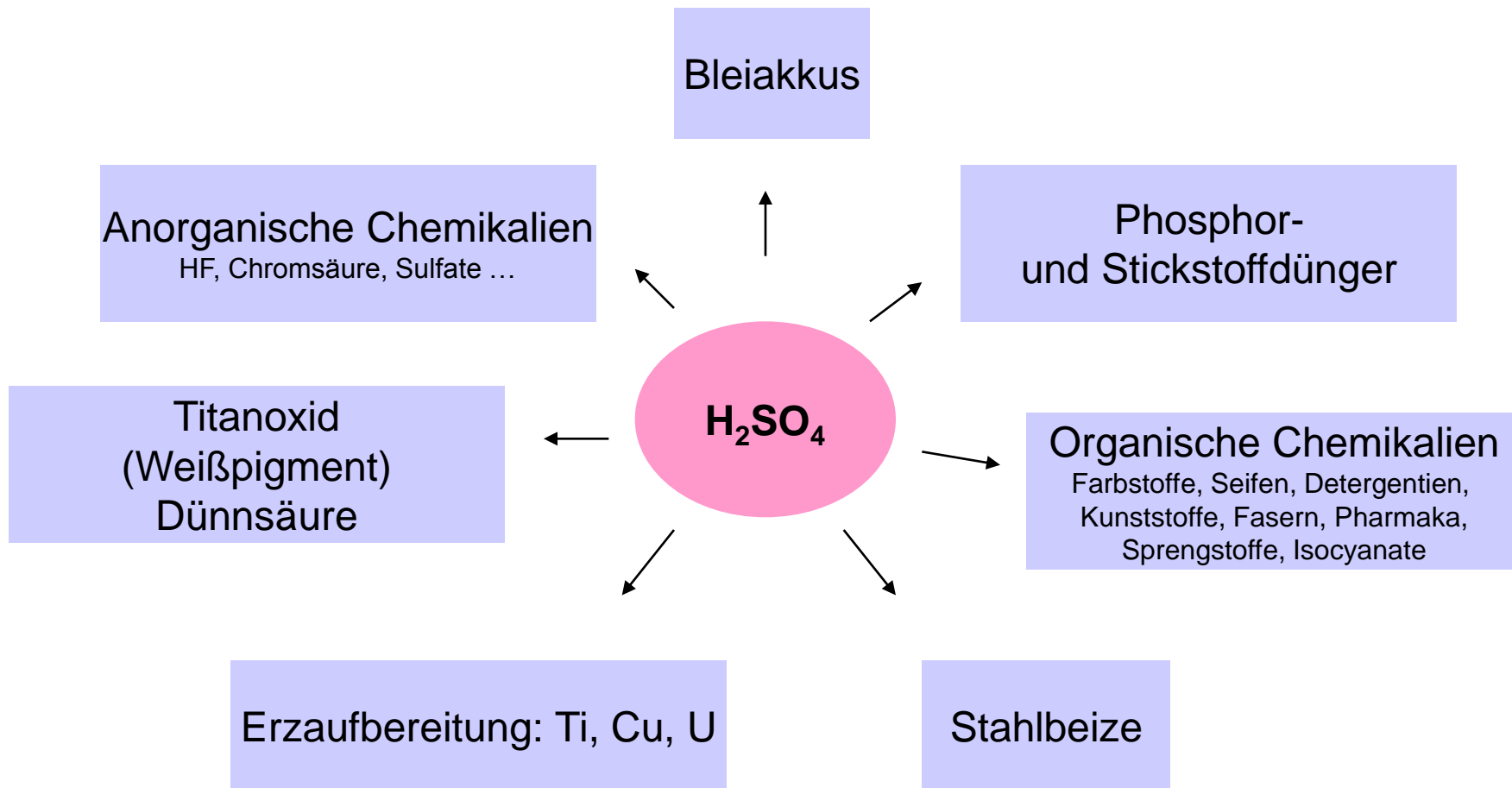


- Die Abgabe der starken Lewis-Säure SO_3 bei höheren Temperaturen aus Disulfaten wird beim sogenannten *sauren Aufschluss* von geglühten Oxiden (Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 - nicht löslich in konz. Säuren und Königswasser) in der Schmelze genutzt. Aus den Oxid-Ionen und SO_3 bildet sich SO_4^{2-} :



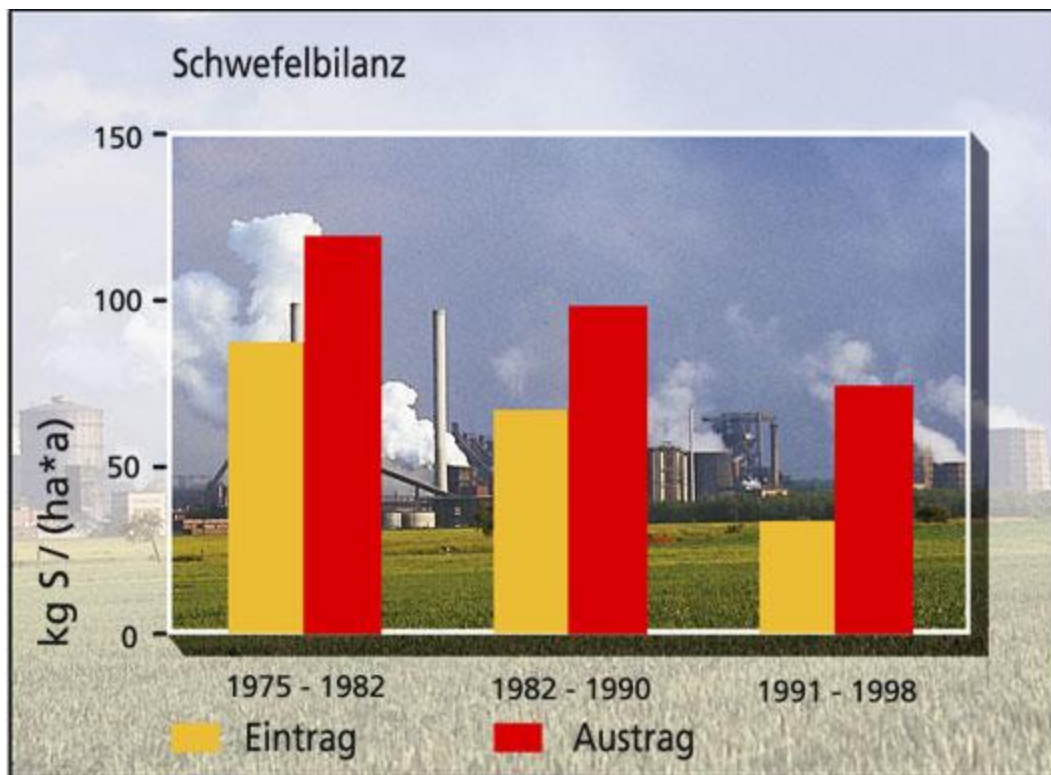


Schwefelsäure - Verwendung





Düngemittel





Schwefel-haltige Düngermittel

- Schwefel wird von Pflanzen, vor allem von Raps, in größeren Mengen zum Aufbau von Eiweiß, Fetten und Ölen benötigt.
- Bedingt durch die rückläufigen Schwefeleinträge aus der Luft ist der Düngung mit Schwefel deshalb stärkere Beachtung zu schenken.



Bei Schwefelmangel vergilben die Blätter vom Rand her und verformen sich löffelartig.

Dünger	Schwefelgehalt
--------	----------------

Schwefelsaures Ammoniak	24 %
Ammonsulfatsalpeter (ASS)	13 %
Entec	13 %
Kaliumsulfat	18 %
Kalimagnesia	17 %
40 er Kali mit MgO (Kornkali)	4 %
Kieserit granuliert	20 %
Bittersalz	13 %
Superphosphat	12 %

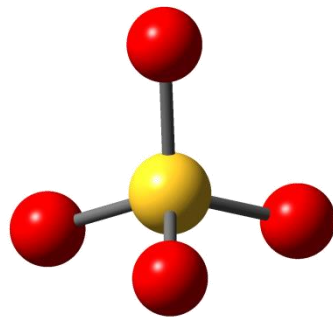
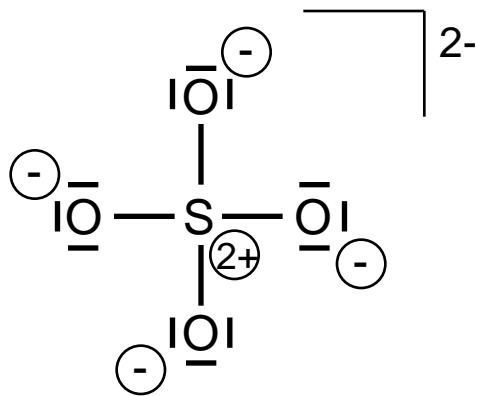
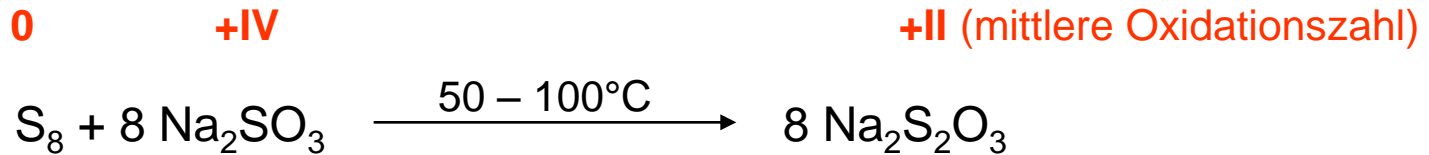
Enthält ca. 0,4 kg
überwiegend organisch
gebundenen Schwefel

1 m³ Gülle



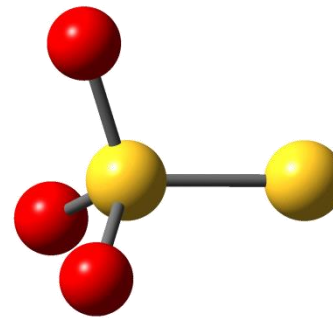
Thiosulfat: $S_2O_3^{2-}$

- Salze der Thioschwefelsäure („ $H_2S_2O_3$ “)
- Thiosulfate erhält man durch Kochen von SO_3^{2-} -Lösungen mit feingepulvertem Schwefel:

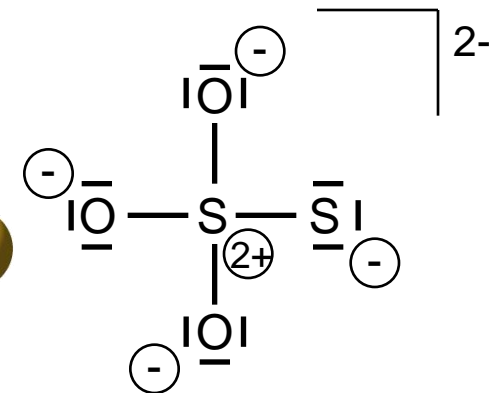


Sulfat

vs



Thiosulfat



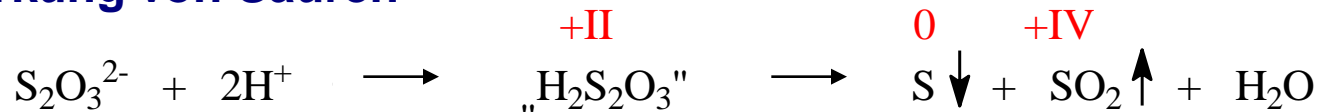
Bestimmung mittlere Oxidationszahl:
 $(+V - 1)/2 = 2$ oder $(+IV + 0)/2 = 2$



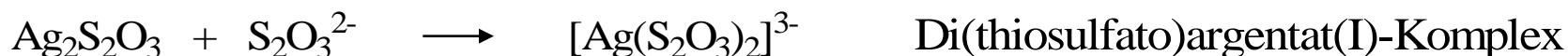
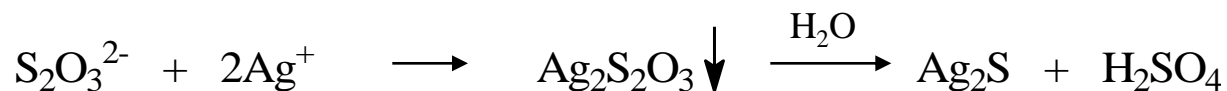
Nachweise für Thiosulfat

- Beim Aufkonzentrieren einer wässrigen Natriumthiosulfat-Lösung kristallisiert das Pentahydrat aus ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$). $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ schmilzt bei $48,5 \text{ }^\circ\text{C}$ in seinem Kristallwasser.
- Nachweise für Thiosulfat

Einwirkung von Säuren



Reaktion mit Silberionen





Experiment

■ Chemischer Sonnenuntergang

In die Mitte der Pappe wird ein Loch mit dem Durchmesser einer Petrischale geschnitten. In die Schale wird eine 2%ige Natriumthiosulfatlösung gegeben. Die Petrischale wird auf den Overheadprojektor gestellt. Nun wird 2M Salzsäure in die Lösung gegeben und umgerührt. Bei der Reaktion von Salzsäure mit Natriumthiosulfat entsteht Schwefel. Bringt man Natriumthiosulfat mit Säuren zusammen entsteht Thioschwefelsäure, die schnell in elementaren Schwefel, Schwefeldioxid und Wasser zerfällt.

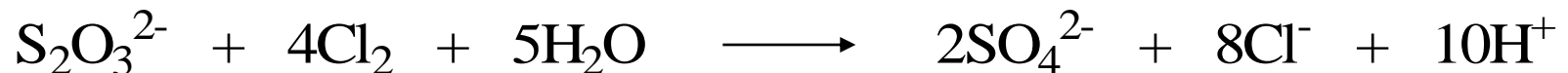
■ Fälln von Silberthiosulfat und dessen Disproportionierung

In ein Reagenzglas wird eine 5%ige Silbernitratlösung gefüllt und mit 3 Tropfen 10%iger Natriumthiosulfatlösung versetzt. Es entsteht ein weißer Niederschlag von Silberthiosulfat. Der Niederschlag färbt sich durch Silbersulfidbildung über gelb, orange und braun bis schwarz.

Thiosulfat als Reduktionsmittel



- Thiosulfate sind schwache Reduktionsmittel und werden durch starke Oxidationsmittel zu Sulfat oxidiert. Auf dieser Reaktion beruht die Verwendung von Thiosulfat als „**Antichlor**“ in der Bleicherei.



- Mit Iod verläuft dagegen die Umsetzung quantitativ zu Tetrathionat. Die Reaktion besitzt große Bedeutung für die Maßanalyse (**Iodometrie**).

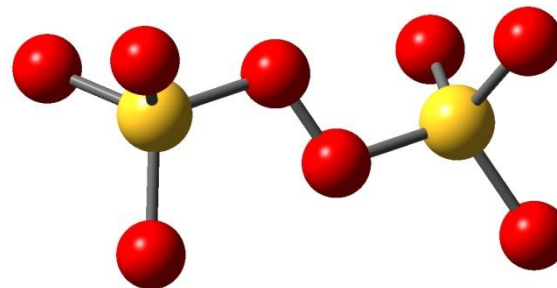
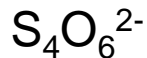
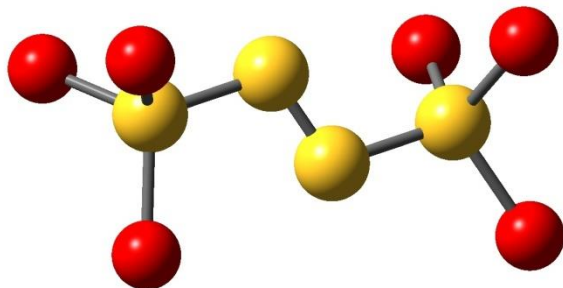


blau mit Stärke

farblos



Tetrathionat und Peroxodisulfat



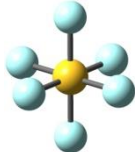
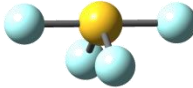
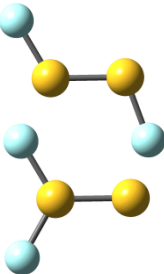
Peroxodisulfate werden in der Analyse als starke Oxidationsmittel eingesetzt. Sie oxidieren in Gegenwart von Ag^+ als Katalysator z. B. Mn^{2+} zu MnO_4^- und Cr^{3+} zu $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Peroxodisulfate werden technisch durch anodische Oxidation konzentrierter Sulfatlösungen hergestellt:





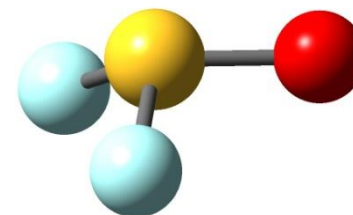
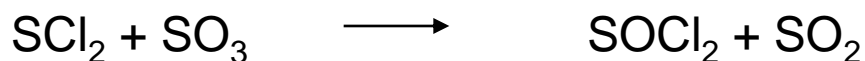
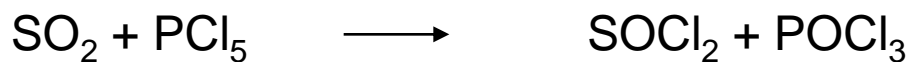
Binäre Schwefel-Halogen-Verbindungen

Oxidationszahl	Spezies	F	Cl	Br	I
+6	 SX_6	farbloses Gas	-	-	-
+5	X_5SSX_5	farblose Flüssigkeit	-	-	-
+4	 SX_4	farbloses Gas	farbloser Feststoff	-	-
+3	SX_2	farbloses Gas	rote Flüssigkeit	-	-
+2	 $XSSX$ oder SSX_2	beides farblose Gase	gelbe Flüssigkeit	tiefrote Flüssigkeit	dunkelbraune Substanz
+1	S_nX ($n > 2$)	-	gelbrote Öle (bis $n = 8$)	tiefrote Öle (bis $n = 8$)	-

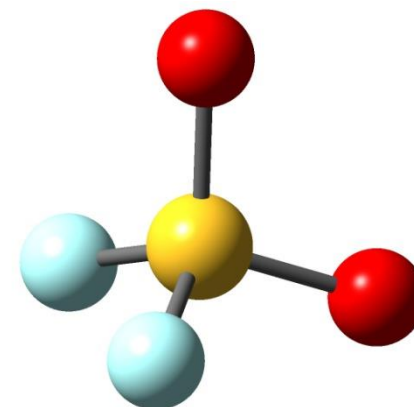
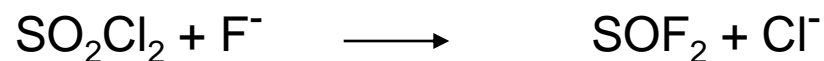
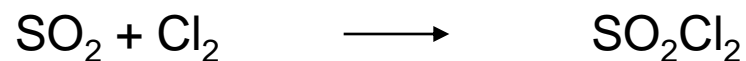


Schwefelhalogenidoxide

■ Thionylhalogenide SOX_2 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$)

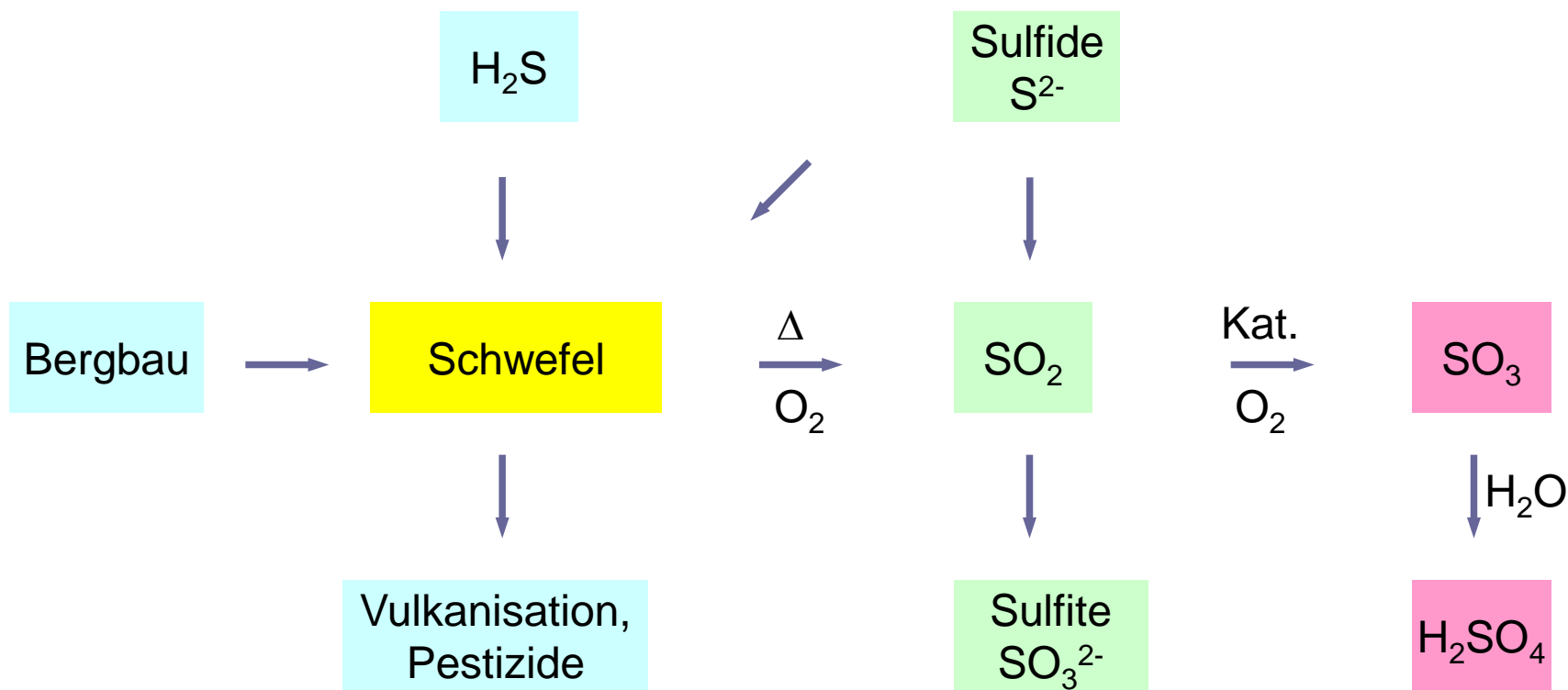


■ Sulfurylhalogenide SO_2X_2 ($X = \text{F}, \text{Cl}$)





Übersicht über Schwefelchemie



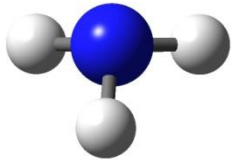
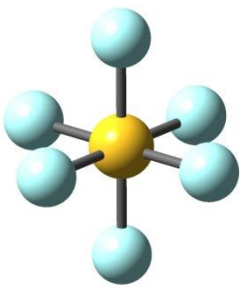


Vergleich VI. Hauptgruppe

		Elementares Vorkommen	Schmp.[°C]	Farbe	
Sauerstoff	O	O₂	-219	hellblau	} Nichtmetalle
Schwefel	S	S₈	120	gelb	
Selen	Se	Se_x	220	grau	} Halbmetalle
Tellur	Te	Te_x	450	braun	
Polonium	Po		254		Metall (radioaktiv)



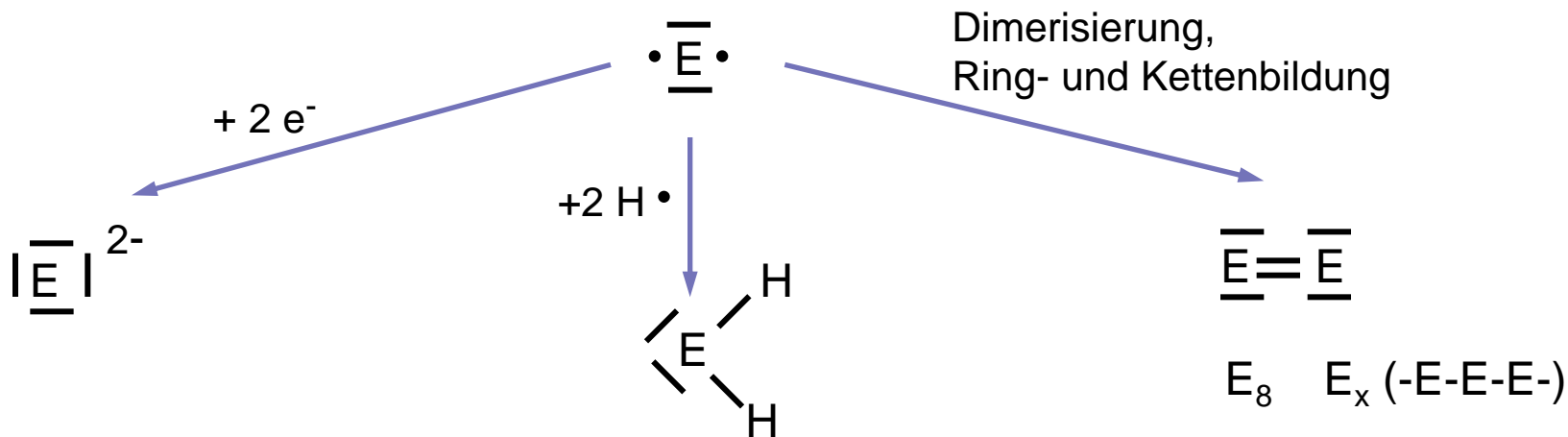
Kovalente Verbindungen (Sonderstellung des Sauerstoffs)

	Elektronegativität		Valenzorbitale	Maximale Bindigkeit	Oxidationszahlen
O	3.5		ns, np _x , np _y , np _z	drei H ₃ O ⁺	-II, -I, 0, +II
S	2.44		+ 5×3d	für Bindungs- beschreibung unwichtig	-II
Se	2.48		+ 5×4d		0
Te	2.01		+ 5×5d		sechs SF ₆

Hyperkoordination vs Hypervalenz



Valenzelektronenkonfiguration ns^2p^4 ($n = 2$ bis 6)



Alles Edelgaskonfigurationen

Chalkogenide

Oxide

Sufide

Selenide

Telluride

Chalkogenwasserstoffe

Wasser

Schwefelwasserstoff

Selenwasserstoff

Tellurwasserstoff

Elemente

$^3\text{O}_2$ Disauerstoff

S_8 Cyclooctaschwefel

Se_x (grau)

Te_x



Zusammenfassung Chalkogenoxide

E	O Gas, O ₂	S fest, S ₈ - Ringe	Se fest, Ketten und Ringe	Te fest, Ketten	Po fest, kubisch
EO	O ₂ Gas	-	-	-	PoO (als Hydrat)
EO₂	O ₃ Gas	SO ₂ Gas	SeO ₂ fest, Ketten	TeO ₂ fest, 3D	PoO ₂ fest, salzartig
EO₃	O ₄ Gas: Im MS nachgewiesen, schw. Ww	SO ₃ fest, Schichten	SeO ₃ fest, 3D	TeO ₃ fest, 3D	PoO ₃ Spuren nach- gewiesen



Ende



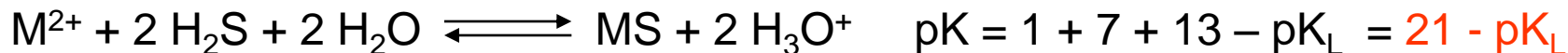
Minderung der H₂S-Emission

- Die Emission von Schwefelwasserstoff war einer der Auslöser zur Abkehr vom *Leblanc*-Verfahren zur Sodaherstellung. Zur Substitution führte man das gänzlich neue *Solvay*-Verfahren ein.
- Verbrennen zu Schwefeldioxid oder durch *Clausprozeß*
- Zur Desodorierung von Abwässern und Klärschlämmen setzt man als Oxidationsmittel besonders Wasserstoffperoxid ein.



S²⁻ als Fällungsmittel

- Die Sulfidionen-Konzentration in einer wässrigen Lösung ist pH-abhängig
- Überlagerung von Fällungs- und Säure-Base-Gleichgewichten



$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{M}^{2+}]} \rightarrow \text{pK} = 2 \text{ pH} + \lg[\text{M}^{2+}]$$

[M²⁺] umso kleiner wenn **pH groß** und **K_L klein**

$$\lg[\text{M}^{2+}] = 21 - \text{pK}_{\text{L}} - 2 \text{ pH}$$



Zusatz

