

6. Chalkogene

Gliederung

6.1 Vorkommen

6.2 Gruppeneigenschaften

6.3 Physikalische Eigenschaften

6.4 Darstellung und Gewinnung

6.5 Verwendung

6.6 Chalkogenkationen

6.7 Chalkogenwasserstoffe

6.8 Chalkogenoxide

6.9 Sauerstoffsäuren der Chalkogene

6.10 Chalkogenhalogenide

6.11 Schwefelstickstoffverbindungen

6.12 Biologische Aspekte

*Gruppe
16 bzw. VIA*

8 O	1772
16 S	<i>prähist.</i>
34 Se	1817
52 Te	1782
84 <i>Po</i>	1898
116 <i>Lv</i>	2000

*Chalkogene
„Erzbildner“*

6.1 Vorkommen

Die Chalkogene kommen elementar vor, sind aber auch Bestandteil vieler Erze

Sauerstoff (Oxygenium)

lat.: Säurebildner



20,95% in Luft



Quarz

u.v.a.m.

Silicate, Aluminate, ...

Schwefel (Sulfur)

Suel = Indoger.: schwelen



elementar



Pyrit



Bleiglanz



Zinkblende



Kupferkies



Zinnober

Selen (Selena)

griech.: Mond



seltene Mineralien

Begleiter von Schwefel in sulfidischen Erzen

Tellur (Tellus)

lat.: Erde



elementar

Begleiter von Schwefel in sulfidischen Erzen



6.2 Gruppeneigenschaften

Die leichten Chalkogene (Schwefel und Sauerstoff) sind ausgeprägte Nichtmetalle, während graues Selen und Tellur Halbleiter sind

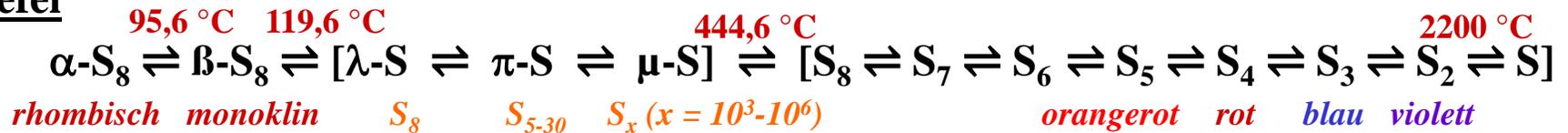
	O ₂	S ₈	Se (grau)	Te
Ordnungszahl	8	16	34	52
Elektronen- konfiguration	[He] 2s ² 2p ⁴	[Ne] 3s ² 3p ⁴	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴
Elektronegativität	3,5	2,5	2,4	2,0
Ionisierungsenergie [eV]	17,5	13,0	11,8	1,0
Oxidationsstufen	-1, -2, +1, +2	-2, +2, +4, +6	-2, +4, +6	-2, +4, +6
Nichtmetallcharakter	nimmt ab			
Bildung von Doppelbindungen	Tendenz nimmt ab			
σ-Bindungsenth. [kJ/mol]	142	265	216	
π-Bindungsenth. [kJ/mol]	356	160	117	
Bei S, Se und Te sind σ-Bindungen stabiler als π-Bindungen ⇒ Bildung von Ketten + Ringen				

6.3 Physikalische Eigenschaften

Schwefel und Selen kommen in mehreren Modifikationen vor

	O ₂	S ₈		Se (grau)	Te
Farbe	hellblau	gelb		grau/rot	braun
Schmelzpunkt [°C]	-219	120		220	450
Siedepunkt [°C]	-183	445		685	1390
Diss.-energie [kJ/mol]	499	430		308	225
Bindungslänge X-X [pm]	132	208		430	486
X ²⁻ -Ionenradius [pm]	132	184		198	221

Schwefel



Selen (6 Modifikationen)

Grau hexagonal, metallisch, Se_∞
Schwarz glasartig, große bis sehr große Se-Ringe
Rot monoklin, α-Se₈, β-Se₈, γ-Se₈
Rot amorph, Se_n

Tellur (1 Modifikation)

hexagonal, metallisch, Te_∞ (helikal)

6.3 Physikalische Eigenschaften

Allotropie und Polymorphie

Allotropie (griech.: Umwandlung in etwas anderes) ist die Erscheinung, dass Elemente in verschiedenen Molekülgrößen vorkommen

O_2 , O_3

S_{20} , S_{18} , S_{12} , S_8 , S_7 , S_6

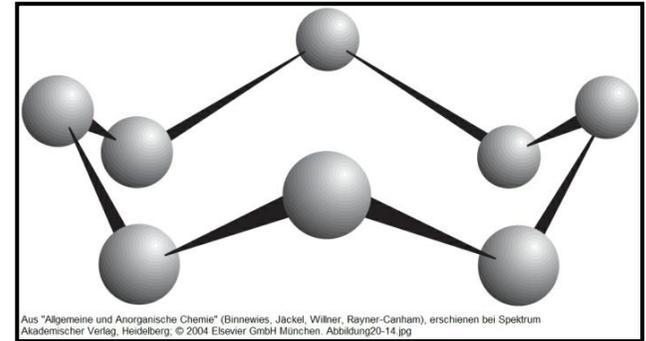
Se_8 , Se_7 , Se_6

Polymorphie (griech.: Vielgestaltigkeit) ist die Erscheinung, dass eine chemische Spezies je nach den physikalischen Bedingungen (p, T) verschiedene Strukturen annehmen kann

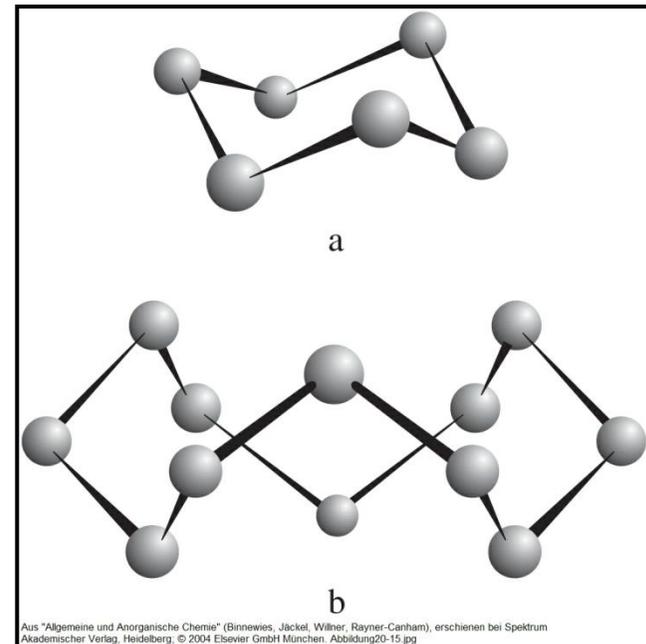
α - S_8 rhombisch

β - S_8 monoklin

S_8 -Ring



S_6 -Ring (oben), S_{12} -Ring (unten)



6.4 Darstellung und Gewinnung

Technische Gewinnung

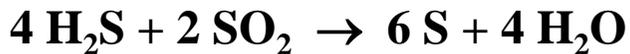
Sauerstoff

Linde-Verfahren (→ Allgemeine Chemie)

Schwefel

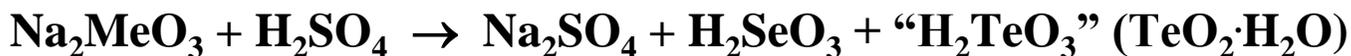
a) Frasch-Verfahren (→ Abbildung)

b) Claus-Prozess (aus H_2S im Erdgas)



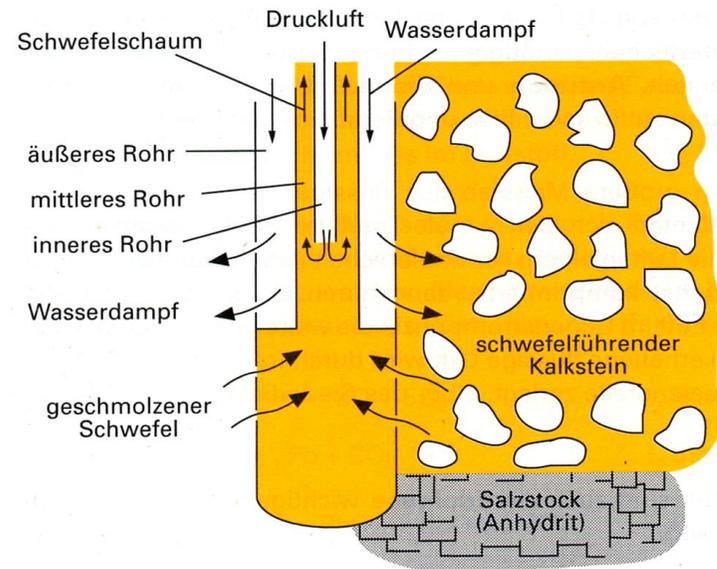
Selen/Tellur

Aus Anodenschlämmen der elektrolytischen Raffination von Cu:



$\text{TeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Te}$ durch elektrolytische Reduktion

Gewinnung von elementarem Schwefel durch das Frasch-Verfahren



6.5 Verwendung

Schwefel und seine Verbindungen

- H_2SO_4 -Herstellung (\rightarrow Vorträge)
- Vulkanisieren von Kautschuk
- Herstellung von Zündhölzern, Schwarzpulver und Feuerwerkskörpern

- Na-S-Batterien

Minuspole: $2 \text{Na} \rightarrow 2 \text{Na}^+ + 2 \text{e}^-$

Pluspole: $5/8 \text{S}_8 + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{S}_5^{2-}$

Festelektrolyt: $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ (β -Alumina)

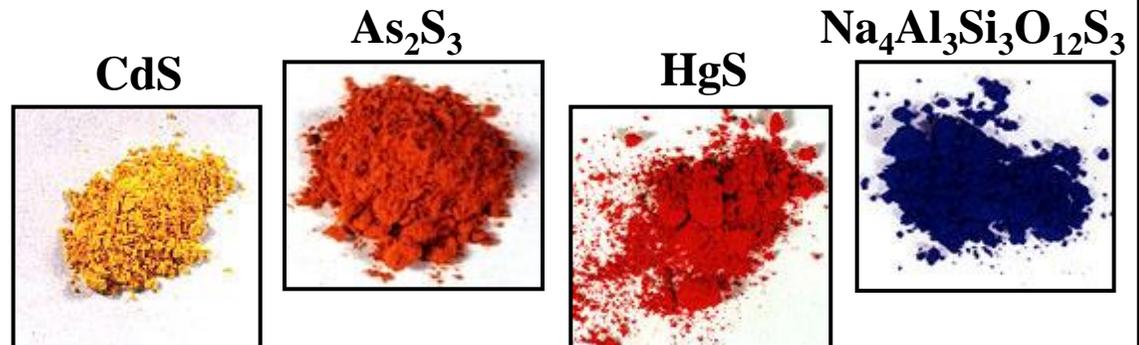
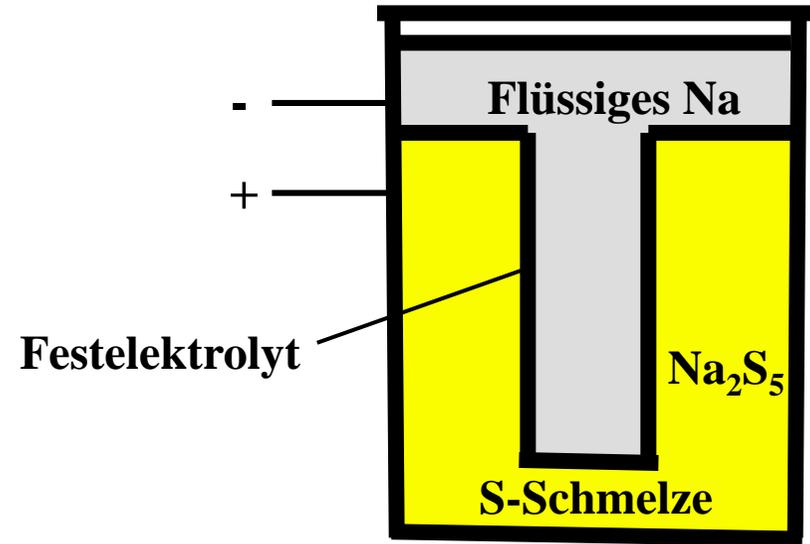
- Herstellung von Farbpigmenten

Cadmiumgelb CdS

Realgar As_2S_3

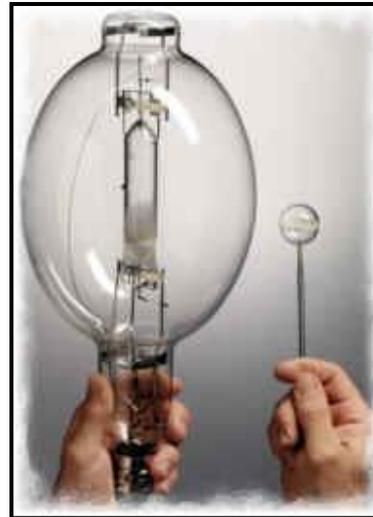
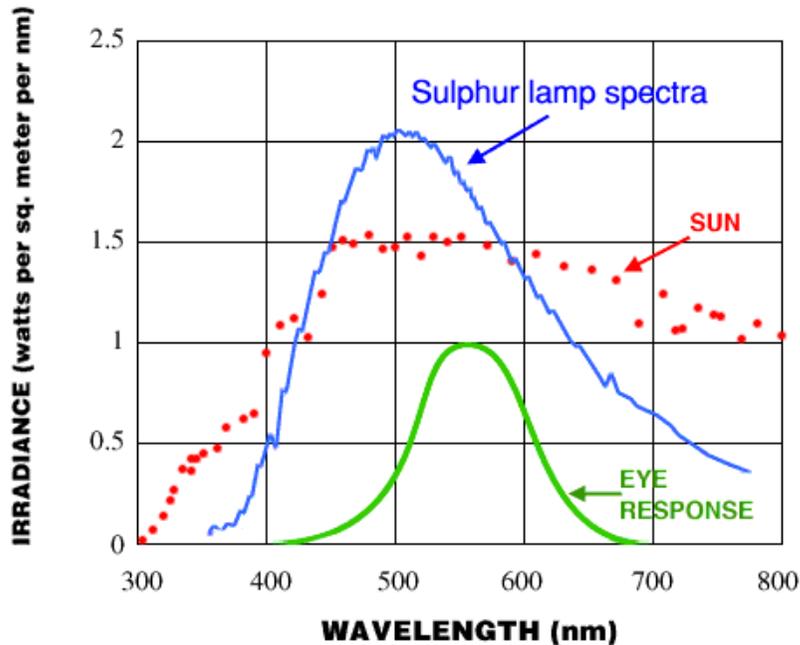
Zinnober HgS

Ultramarin $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{S}_3$



6.5 Exkurs: Die Schwefellampe

1990 gelang es der Firma Fusion lighting erstmalig eine Entladungslampe auf der Basis einer molekularen Argon/Schwefelentladung ($\text{Ar} / \text{S}_4 - \text{S}_8$) zu entwickeln



Lichtquelle mit extrem großen Lichtstrom 140000 lm (~ 40 Leuchtstoffröhren mit $P_{el} = 36 \text{ W}$) und (fast) rein-weißem Licht (Bandenemission von $\text{S}_8, \text{S}_7, \text{S}_6, \text{S}_5, \dots$ -Molekülen)

Effizienz: Vergleichbar mit Leuchtstoffröhren (also 100 lm/W)

Problem: Energieeinkopplung → Elektrodenlose Lampe → Mikrowellengenerator (2,45 GHz)

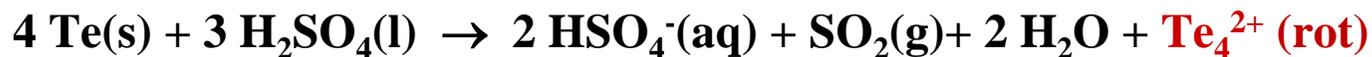
6.5 Verwendung

Selen und Tellur

- **Graues Selen und Tellur sind Halbleiter**
 - **Dioden: Gleichrichter**
 - **Photoleitfähigkeit: Photodioden, Solarzellen**
 - **Graues Se: Keine Dunkelleitfähigkeit \Rightarrow Xerografie (Fotokopierverfahren)**
- **S, Se und Te bilden eine lückenlose Mischkristallreihe mit $Zn^{2+} \Rightarrow Zn(S,Se,Te)$ bzw. $Cd(S,Se,Te) \Rightarrow$ II/VI-Halbleiter in**
 - **NIR-Detektoren**
 - **NIR-Leuchtdioden**
- **Selenide finden Verwendung als Farb- und Leuchtpigmente**
 - **Zusatz von CdSe zu Glas: Rubinrote Färbung**
 - **$Zn(S,Se):Cu \Rightarrow$ Farbige Leuchtpigmente in Kathodenstrahlröhren und Elektrolumineszenzlichtquellen**
- **Tellur findet in der Metallurgie Anwendung**

6.6 Chalkogenkationen

Erwärmen von Schwefel, Selen oder Tellur in konz. Schwefelsäure bzw. Oleum liefert stark gefärbte Lösungen durch Bildung von Kationen



⇒ Selen- und Tellurnachweis

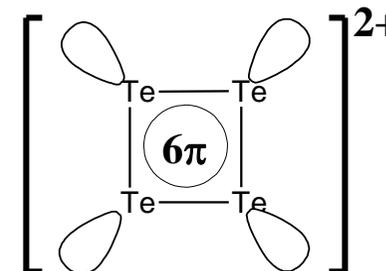
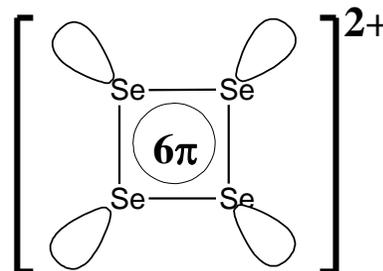
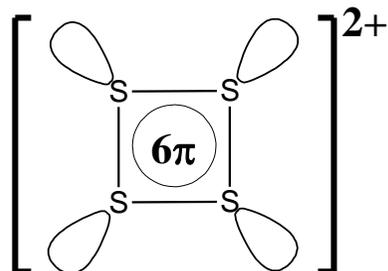
Bekannte zyklische Chalkogenkationen

S_4^{2+} Se_4^{2+} Te_4^{2+} ⇒ alle aromatisch mit $(4n+2)\pi$ -Elektronen: 2, 6, 10, 14, ... π -Elektr.
(farblos)

S_8^{2+} Se_8^{2+} Te_8^{2+}

Se_{10}^{2+}

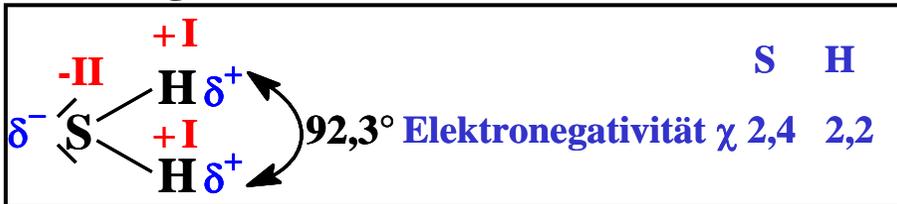
S_{19}^{2+}



6.7 Chalkogenwasserstoffe

H₂S, H₂Se und H₂Te sind hochgiftige, übel riechende (faule Eier: H₂S, fauler Rettich: H₂Se) Gase. Die Toxizität von H₂S beruht auf der Blockierung des Fe im Hämoglobin

	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te	
Schmelzpunkt [°C]	0	-86	-64	-51	keine H-Brücken
Siedepunkt [°C]	100	-61	-42	-2	
Bildungsenthalpie [kJ/mol]	-285	-20	78	143	
MAK-Wert [mg/m ³]	-	15	0,2	0,1	
Bindungswinkel	104,5°	92°	91°	90°	fast reine p-Orbitale



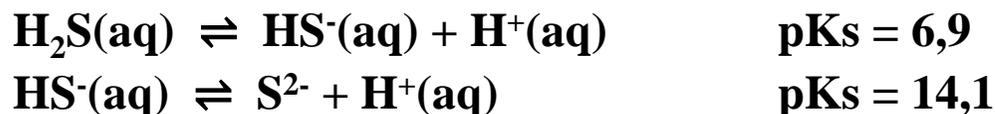
Technische Darstellung: aus den Elementen (sehr reines H₂S): $\text{H}_2 + 1/8 \text{S}_8 \xrightarrow[\text{Katalysator}]{600 \text{ °C}} \text{H}_2\text{S}$

Labordarstellung:

- Kippscher Apparat: $\text{FeS (in Stangen oder Stücken)} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$
- Hydrolyse von Thioacetamid: $\text{H}_3\text{C-CS-NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{C-CO-NH}_2 + \text{H}_2\text{S}$
- Hydrolyse von Thioharnstoff bei 90 °C: $\text{H}_2\text{N-CS-NH}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} + 2 \text{NH}_3$

6.7 Chalkogenwasserstoffe

H₂S bildet Hydrogensulfide und Sulfide mit einer Reihe von Kationen



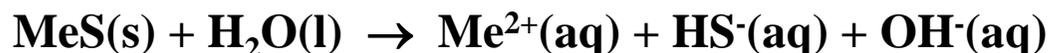
Schwerlösliche Metallsulfide fallen schon in saurer Lösung aus
→ As₂S₃, Sb₂S₃, SnS, HgS, PbS, Bi₂S₃, CuS, **CdS** (→ H₂S-Gruppe)

Weniger schwerlösliche Metallsulfide fallen erst in ammoniakalischer Lösung aus:
→ MnS, **FeS**, CoS, NiS, ZnS (→ (NH₄)₂S-Gruppe)

Leichtlösliche Metallsulfide lassen sich durch Festkörperreaktionen darstellen:



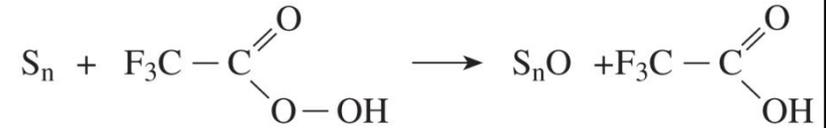
Alkalimetall- und Erdalkalimetallsulfide reagieren mit Wasser spontan gemäß:



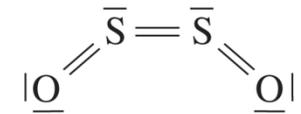
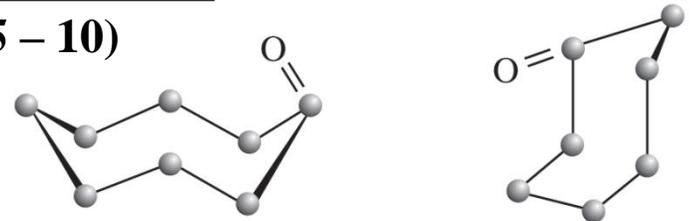
6.8 Chalkogenoxide

Oxide des Schwefels

Übersicht



Oxidationszahl	Name	Summenformel
< +1	<i>Suboxide</i> Polyschwefelmonoxide	$S_n\text{O}$ (n = 5 – 10)
< +1	Heptaschwefeldioxid	$S_7\text{O}_2$
+1	Dischwefelmonoxid	$S_2\text{O}$
+2	Schwefelmonoxid	SO
+2	Dischwefeldioxid	$S_2\text{O}_2$
+4	Schwefeldioxid	SO₂
+6	Schwefeltrioxid	SO₃
+6	Schwefeltetraoxid	SO ₄
+6	Polyschwefelperoxid	(SO ₃₋₄) _n



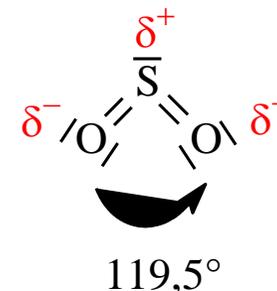
6.8 Chalkogenoxide

Schwefeldioxid SO₂

Darstellung

- **Verbrennen von Schwefel**
 $1/8 \text{ S}_8(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_2(\text{g}) \quad \Delta H^0 = - 297 \text{ kJ/mol}$
- **Abrösten sulfidischer Erze**
 $4 \text{ FeS}_2(\text{s}) + 11 \text{ O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{ Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 8 \text{ SO}_2(\text{g})$

gewinkelt



polares Molekül

Eigenschaften

- **MAK-Wert 5 ppm**
- **Sehr hohe Löslichkeit in Wasser: 40 l SO₂ in 1 l H₂O bei RT**
- **Lösung reagiert sauer:** $\text{SO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \quad \text{pKs} = 1,8$
 $\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \quad \text{pKs} = 7,0$
- **Die hypothetische schweflige Säure H₂SO₃ kann nicht isoliert werden**
- **In konz. SO₂-Lösungen bilden sich Disulfit-Ionen durch Kondensation:**
 $2 \text{ HSO}_3^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_5^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- **Wirkt in wässriger Lösung reduzierend:**
 $\text{SO}_2(\text{g}) + 2 \text{ H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^-$
- **Salze: Hydrogensulfite HSO₃⁻ und Sulfite SO₃²⁻**

6.8 Chalkogenoxide

Schwefeldioxid SO₂

Verwendung als Konservierungsmittel

SO₂ ist akut zelltoxisch

- ⇒ Zum Abtöten von Mikroorganismen
- ⇒ 100 ppm SO₂ reichen um die Vermehrung unerwünschter Hefen zu stoppen (Weinschwefelung)

SO₂ wirkt oxidationshemmend

- ⇒ Bewahrt die Farbe von Obst und Gemüse
- ⇒ Hält geschälte Kartoffeln weiß

Rolle als Umweltgift

ca. 300 Millionen Tonnen SO₂ gelangen jährlich in die Erdatmosphäre und bilden dort Schwefelsäure(tröpfchen)
ca. 30% anthropogen (Rest: Vulkane)

Zugelassene Konservierungsmittel

E220	Schwefeldioxid
E221	Natriumsulfit
E222	Natriumhydrogensulfit
E223	Natriumdisulfit
E224	Kaliumdisulfit
E226	Calciumdisulfit
E227	Calciumhydrogensulfit
E228	Kaliumhydrogensulfit

Anorganische Stoffe

Anteil an der Acidität des Niederschlags [in %]

SO ₂ → H ₂ SO ₃ , H ₂ SO ₄	83
NO, NO ₂ → HNO ₃	12
HCl	5

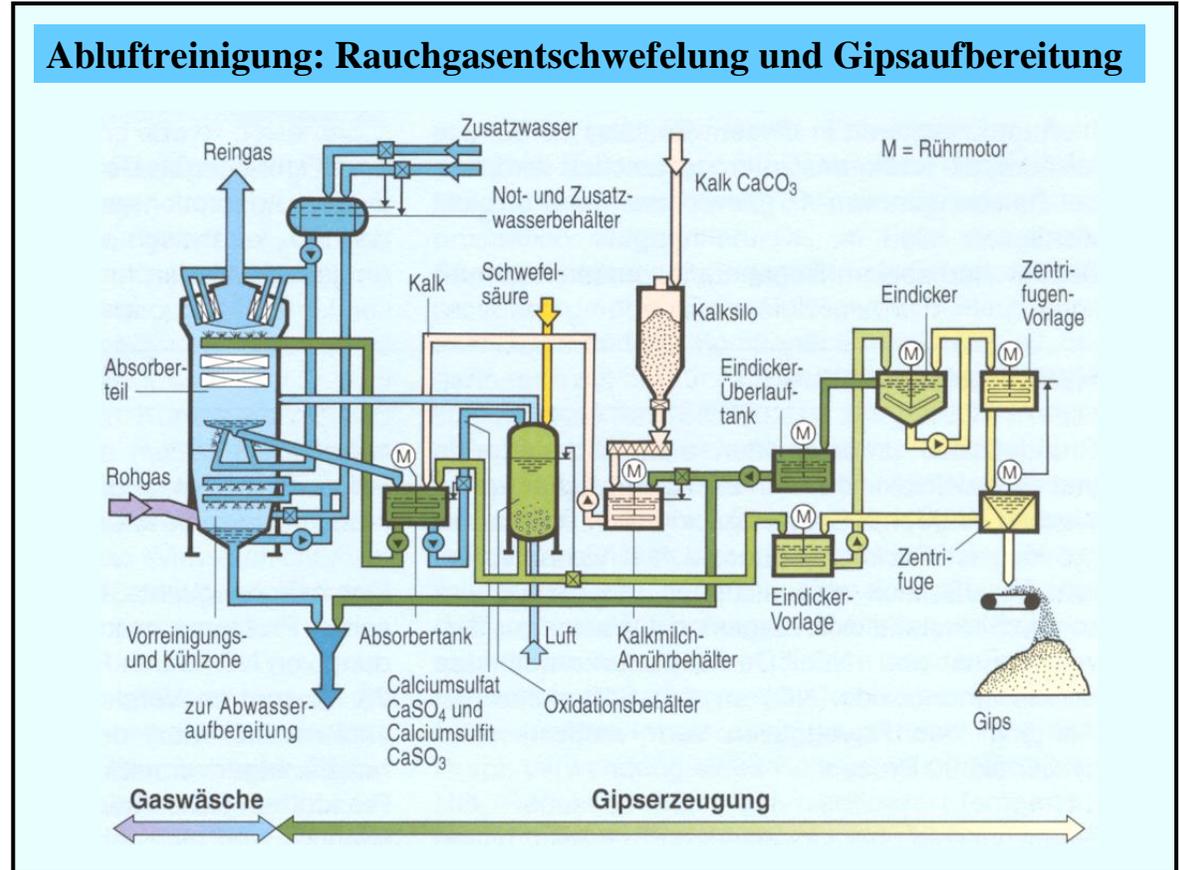
6.8 Chalkogenoxide

Schwefeldioxid SO_2

Rauchgasentschwefelung

(1) Beim Kalksteinverfahren wird CaCO_3 (Kalk) mit dem SO_2 der Rauchgase umgesetzt.

(2) In der Oxidationszone, d.h. im Oxidationsbehälter bildet sich mit eingblasener Luft Gips.

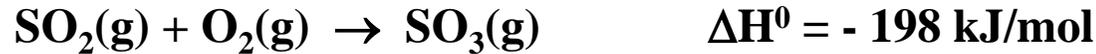


6.8 Chalkogenoxide

Schwefeltrioxid SO_3

Darstellung

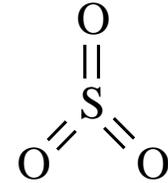
- **Katalytische Oxidation von SO_2**



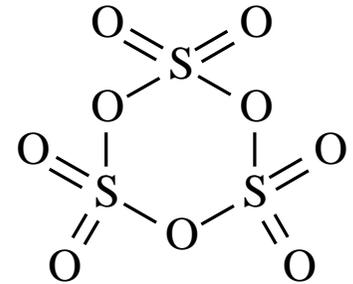
(→ Vorträge)

Eigenschaften

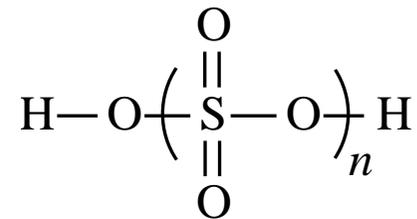
- SO_3 ist unter Normalbedingungen eine *Festsubstanz*
- Es kommt in mehreren polymorphen *Modifikationen* vor:
Das Monomer existiert nur in der Gasphase im Gleichgewicht mit S_3O_9 -Molekülen (Trimeres des SO_3): $3 \text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{S}_3\text{O}_9(\text{g})$
- Unterhalb RT wandelt es sich in stabilere, asbestartige Modifikationen ($\beta\text{-SO}_3$, $\alpha\text{-SO}_3$) um
- SO_3 ist sehr reaktiv und bildet mit Wasser Schwefelsäure:
 $\text{SO}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$



$\gamma\text{-SO}_3$



$\beta\text{-SO}_3$



6.9 Sauerstoffsäuren der Chalkogene

Oxosäuren des Schwefels

Säure	Name	Ox.-Stufe am S	Anion	Name
H_2SO_2	Sulfoxylsäure	+2	SO_2^{2-}	Sulfoxylat
H_2SO_3	Schweflige Säure	+4	SO_3^{2-}	Sulfit
H_2SO_4	Schwefelsäure	+6	SO_4^{2-}	Sulfat
H_2SO_5	Peroxomonoschwefelsäure	+6	HOOSO_3^-	Peroxomonosulfat
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Thioschwefelsäure	+4, 0	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Thiosulfat
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$	Dithionige Säure	+3	$\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$	Dithionit
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$	Dischweflige Säure	+3, +5	$\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$	Disulfit
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$	Dithionsäure	+5	$\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$	Dithionat
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$	Dischwefelsäure	+6	$\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$	Disulfat
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$	Peroxodischwefelsäure	+6	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	Peroxodisulfat

- Als reine Verbindungen darstellbar: Schwefelsäure, Dischwefelsäure, Peroxoschwefelsäure, Peroxodischwefelsäure, Thioschwefelsäure
- Außer Peroxomonoschwefelsäure sind alle Oxosäuren des Schwefels zweibasig

6.9 Sauerstoffsäuren der Chalkogene

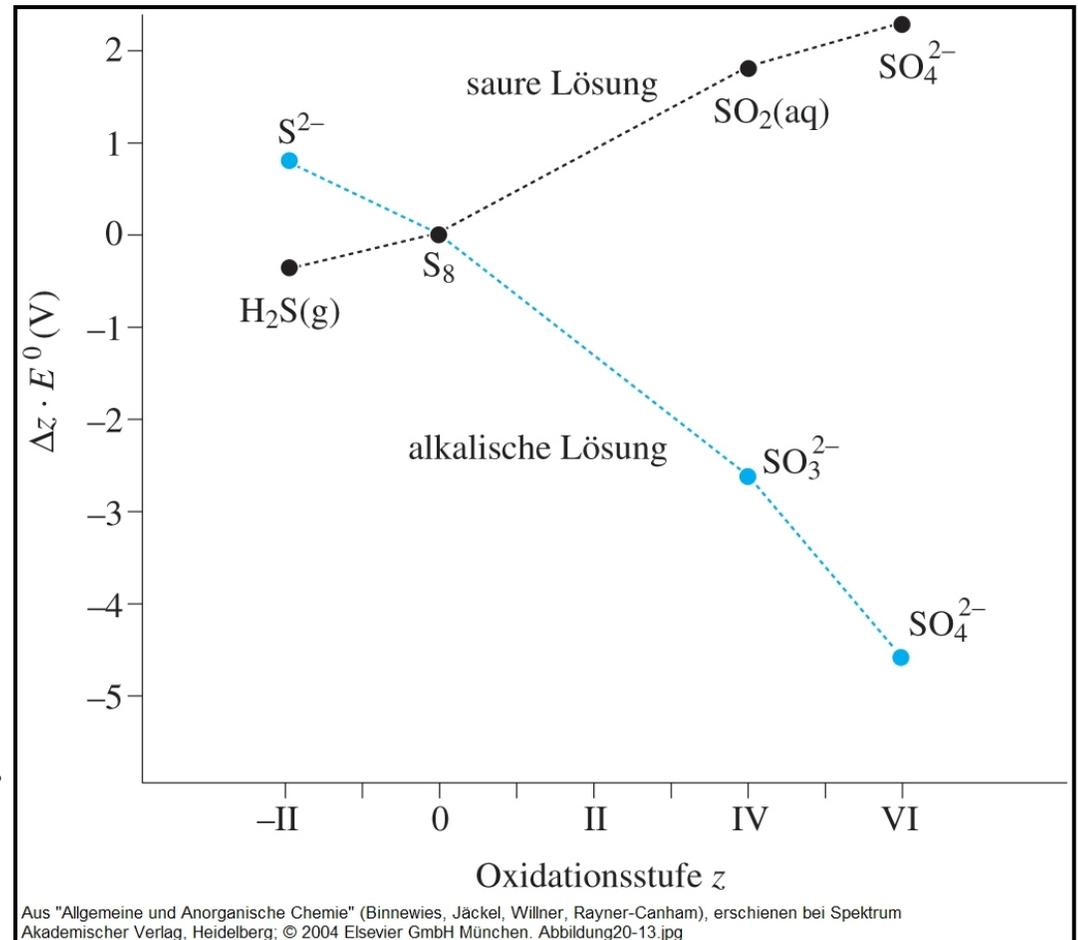
Frost Diagramm für Schwefel in saurer und alkalischer Lösung

⇒ Auftragung von $\Delta z \cdot E^0$ gegen die Oxidationsstufe nach **Arthur Frost 1951**

1. Schwacher Anstieg in saurer Lösung zeigt, dass SO_4^{2-} nur schwach oxidierend wirkt

2. In alkalischer Lösung ist SO_4^{2-} die stabilste Spezies

3. Elementarer Schwefel wird in saurer Lösung reduziert, in alkalischer oxidiert. Das Sulfidion ist in alkalischer Lösung ein starkes Reduktionsmittel



6.9 Sauerstoffsäuren der Chalkogene

Schwefelsäure H_2SO_4 und Dischwefelsäure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$

Synthese

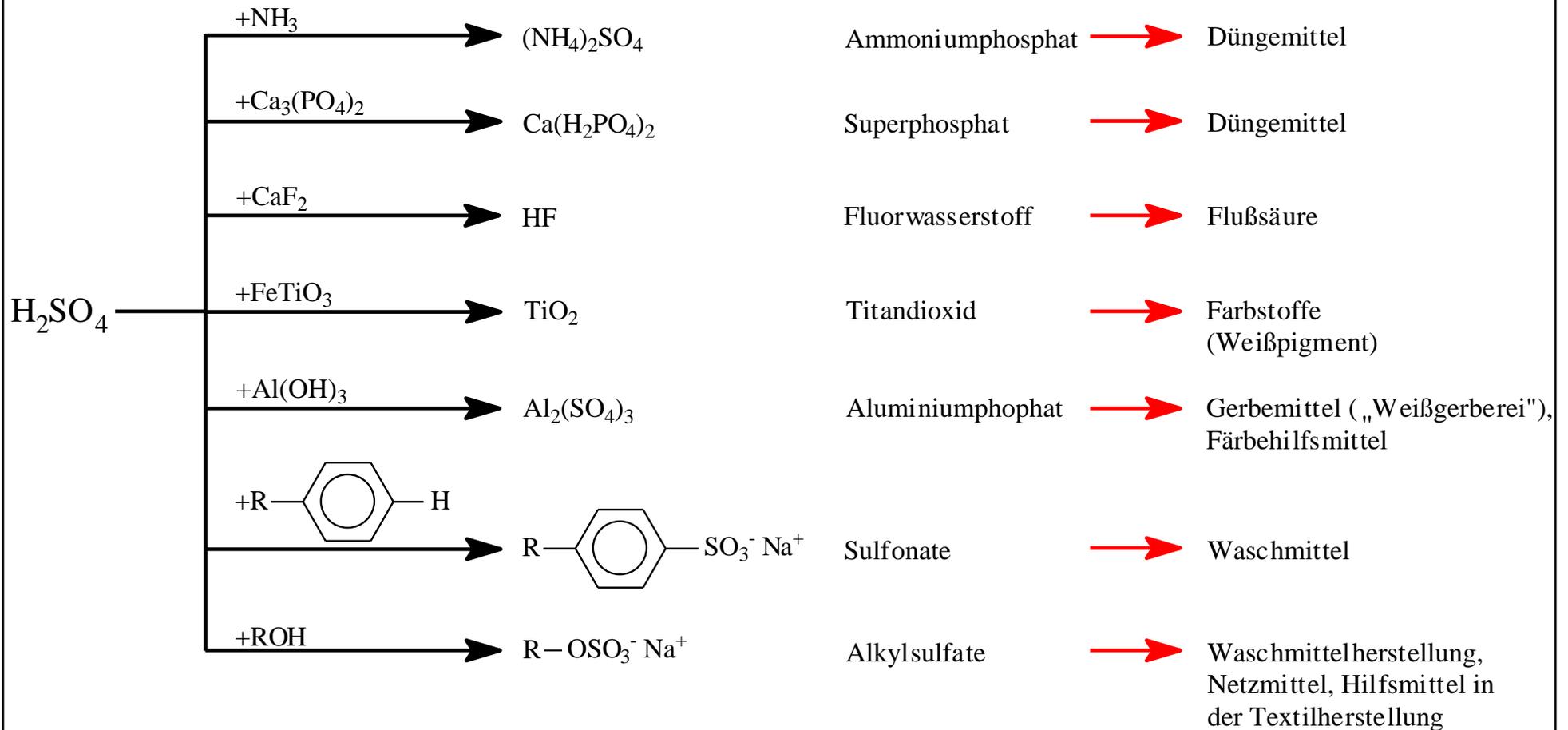
1. Bleikammerverfahren (veraltet → Vorträge)
2. (Doppel)Kontaktverfahren (→ Vorträge)

Eigenschaften

- $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ und $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{SO}_4$
- Säureeigenschaften: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$ (Hydrosulfate)
 $\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ (Sulfate)
- Dehydratisierend: $\text{C}_m\text{H}_{2n}\text{O}_n \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} m \text{C} + n \text{H}_2\text{O}$ (→ Trocknungsmittel)
 $\text{HNO}_3 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NO}_2^+ + \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{HSO}_4^-$ (→ Nitriersäure)
- Oxidationsmittel: $\text{Cu} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- Sulfonierungsreagenz: $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$
(Toluol) (Toluolsulfonsäure)

6.9 Sauerstoffsäuren der Chalkogene

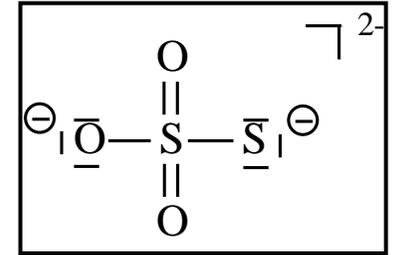
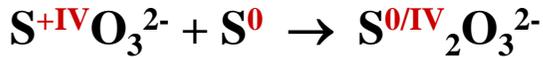
Verwendung der Schwefelsäure



6.9 Sauerstoffsäuren der Chalkogene

Thiosulfat $S_2O_3^{2-}$ und Thioschwefelsäure „ $H_2S_2O_3$ “

Synthese: Kochen von Schwefel in SO_3^{2-} -Lösungen



Nachweis von Thiosulfat:



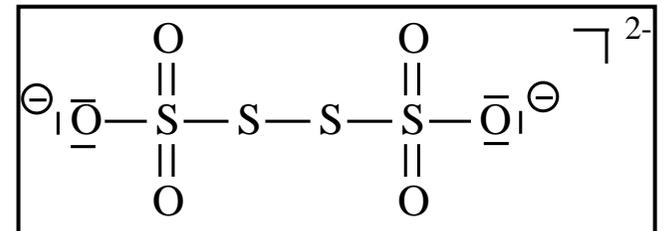
Reaktion mit Ag^+ ($Na_2S_2O_3$ als Fixiersalz in der S/W Photographie): $2 AgBr \rightarrow 2 Ag^0 + Br_2$



Reaktion als Reduktionsmittel (Antichlor in der Bleicherei):



Reaktion mit I_2 (iodometrische Analyse):



6.9 Sauerstoffsäuren der Chalkogene

Selendioxid SeO_2 und selenige Säure H_2SeO_3

Darstellung

- Verbrennen von Selen



- Oxidation von Se mit HNO_3

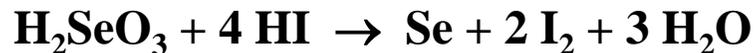


- In Wasser bildet sich selenige Säure

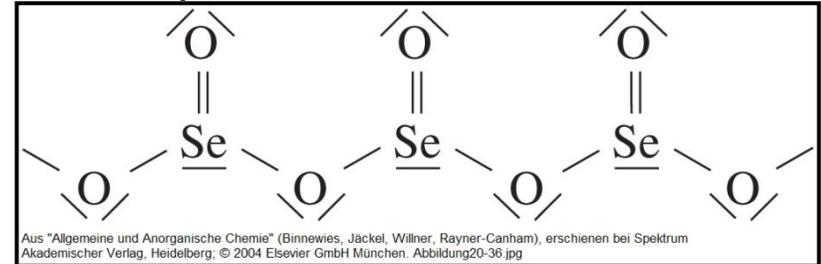


Eigenschaften

- Schmelzpunkt bei $350 \text{ }^\circ\text{C}$ „sublimiert“
- SeO_2 und H_2SeO_3 sind stärkere Oxidationsmittel als SO_2 und „ H_2SO_3 “



Polymer in der festen Phase



6.9 Sauerstoffsäuren der Chalkogene

Selentrioxid SeO_3 und Selensäure H_2SeO_4

Darstellung

- Umsetzung von seleniger Säure mit Wasserstoffperoxid
$$\text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_4 + \text{H}_2\text{O}$$
- Entwässern von H_2SeO_4 mit P_4O_{10} liefert SeO_3
$$\text{H}_2\text{SeO}_4 \rightarrow \text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$$
- In Wasser bildet sich wieder Selensäure
$$\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_4 \text{ (als farblose Kristalle isolierbar)}$$

Eigenschaften

- SeO_3 und H_2SeO_4 sind sehr starke Oxidationsmittel
$$2 \text{Au} + 6 \text{H}_2\text{SeO}_4 \rightarrow \text{Au}_2(\text{SeO}_4)_3 + 3 \text{H}_2\text{SeO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$$

(auch mit Ag, Pd und Pt)
- Ein Gemisch aus H_2SeO_4 und HCl bildet aktives Chlor (wie Königswasser)
$$\text{H}_2\text{SeO}_4 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Cl}\cdot$$

6.9 Sauerstoffsäuren der Chalkogene

Telluroxide und ortho-Tellursäure H_6TeO_6

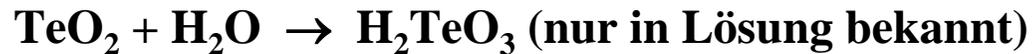
Darstellung

- Verbrennen von Tellur:



TeO_2 ist isostrukturell zu TiO_2
(Rutiltyp)

- In Wasser bildet sich tellurige Säure



- Tellursäure entsteht durch Einwirken starker Oxidationsmittel auf Tellur

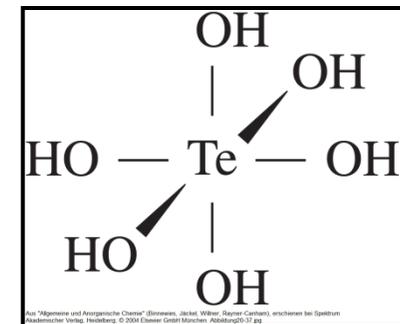


TeO_3 entsteht beim Erhitzen der Tellursäure



Eigenschaften

- In der Tellursäure ist Tellur oktaedrisch koordiniert
- Tellursäure ist eine schwache Säure!
- TeO_3 und H_6TeO_6 sind sehr starke Oxidationsmittel



6.10 Chalkogenhalogenide

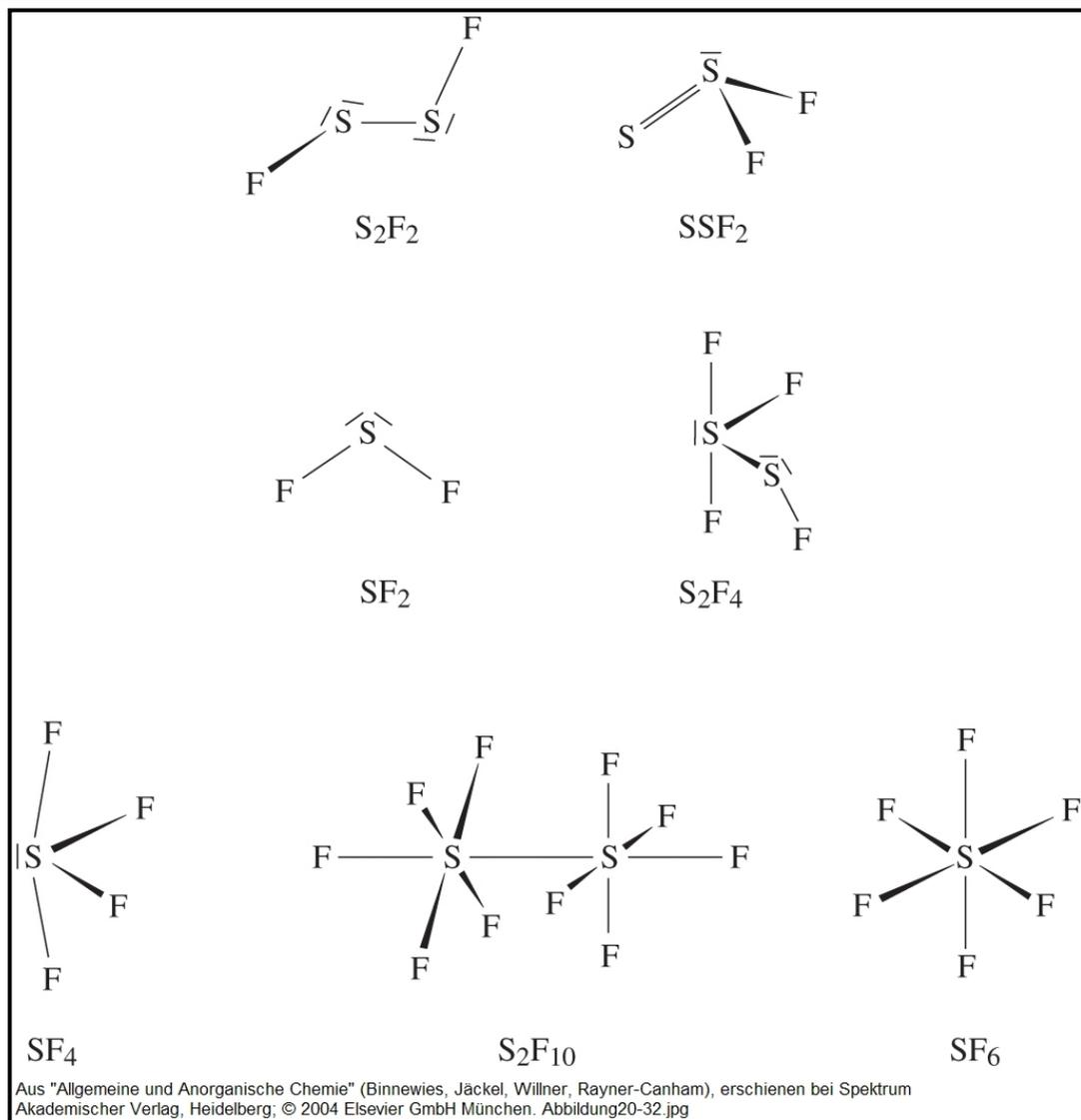
Übersicht

Oxidationsstufe	Verbindungstyp	X = F	X = Cl	X = Br
VI	SX_6	farbloses Gas	-	-
V	X_5S-SX_5	farblose Flüssigk.	-	-
IV	SX_4	farbloses Gas	farblose Flüssigk.	-
II	SX_2 S_2X_4	farbloses Gas farblose Flüssigk.	rote Flüssigk.	-
I	$XSSX$ SSX_2	farbloses Gas farbloses Gas	gelbe Flüssigk.	tiefrote Flüssigk.
< I	S_nX_2 (n > 2)	-	gelbe bis orange-rote Öle	tiefrote Öle

6.10 Chalkogenhalogenide

Strukturen der binären Schwefelhalogenide

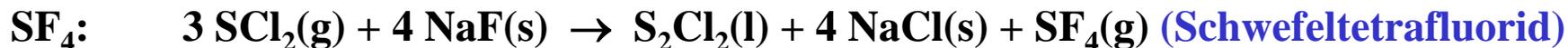
SX_6	oktaedrisch
S_2X_{10}	eckenverknüpfte Oktaeder
SX_4	wippenförmig
SX_2	gewinkelt
S_2X_4	-
S_2F_2	diederförmig
SSF_2	trigonal-pyramidal



6.10 Chalkogenhalogenide

Schwefelfluoride

Synthesen



S₂F₁₀: Entsteht als Nebenprodukt bei der SF₆ Synthese

Eigenschaften und Verwendung von SF₆

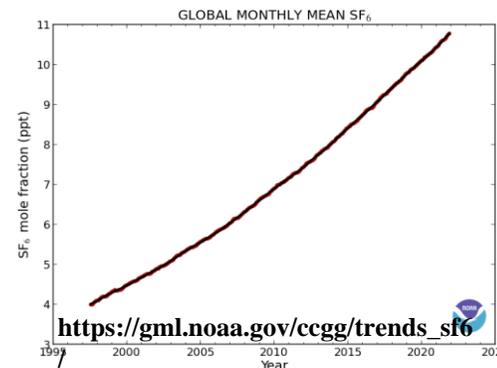
SF₆ ist sehr reaktionsträge und ein sehr guter Isolator

⇒ Isolatorgas in Hochspannungsanlagen

⇒ Füllgas für Schuhsohlen, mehrfachverglaste Fensterscheiben und Autoreifen

⇒ Atmosphärenforschung (Spurengas-Tracing)

Problem: SF₆ ist ein extrem effektives Treibhausgas, d.h. es ist 23.900mal effektiver als CO₂!
(Lebensdauer in der Atmosphäre ~ 3000 a)



6.10 Chalkogenhalogenide

Schwefelchloride

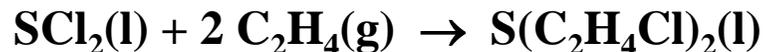
Dichlordisulfan S_2Cl_2

- $S(l) + Cl_2(g) \rightarrow S_2Cl_2(l)$
- Aufgrund seiner guten Lösungseigenschaften für Schwefel findet S_2Cl_2 Anwendung beim Vulkanisieren von Kautschuk (Charles Goodyear 1837) → Gummi



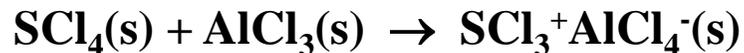
Schwefeldichlorid SCl_2

- $S_2Cl_2(l) + Cl_2(g) \rightarrow 2 SCl_2(l)$ (wird durch I_2 katalysiert)
- Es bildet mit Ethen das berüchtigte Senfgas (Kampfstoff im 1. Weltkrieg)



Schwefeltetrachlorid SCl_4

- $SCl_2(l) + 2 Cl_2(g) \rightarrow SCl_4(l)$
- Es ist nur bei tiefen Temperaturen beständig und zerfällt leicht wieder in SCl_2 und Cl_2
- Mit Lewis-Säuren bildet das im Festkörper als $SCl_3^+Cl^-$ vorliegende SCl_4 stabile Salze



6.10 Chalkogenhalogenide

Schwefelhalogenidoxide

Thionylhalogenide SOX_2 (X = F, Cl, Br)

- $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{PCl}_5(\text{s}) \rightarrow \text{SOCl}_2(\text{l}) + \text{POCl}_3(\text{l})$
- $\text{SCl}_2(\text{l}) + \text{SO}_3(\text{g}) \rightarrow \text{SOCl}_2(\text{l}) + \text{SO}_2(\text{g})$

- $\text{SOCl}_2(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + 2 \text{HCl}(\text{g})$
- $3 \text{SOCl}_2(\text{l}) + 2 \text{SbF}_3(\text{s}) \rightarrow 3 \text{SOF}_2(\text{g}) + 2 \text{SbCl}_3(\text{s})$

Sulfurylhalogenide SO_2X_2 (X = F, Cl)

- Sulfurylfluorid
 $\text{SF}_6(\text{g}) + 2 \text{SO}_3(\text{g}) \rightarrow 3 \text{SO}_2\text{F}_2(\text{l})$

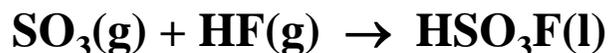
- Sulfurylchlorid
 $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{l})$

SOCl_2 und SO_2Cl_2 werden als Chlorierungsmittel eingesetzt, während SO_2F_2 recht inert ist

6.10 Chalkogenhalogenide

Halogenoschwefelsäuren: Entstehen formal durch Substitution einer OH-Gruppe in der Schwefelsäure durch ein Halogenatom

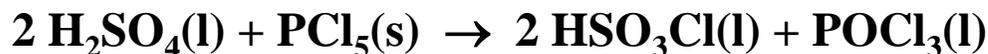
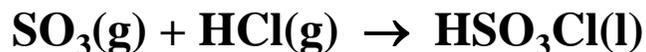
Fluoroschwefelsäure (Fluorsulfonsäure)



Anwendung als

- Fluorierungsmittel (→ org. Chemie)
- Sehr starke Säure: $\text{pK}_s = -15,0!$
- Sulfonierungsmittel (→ org. Chemie)
- Supersäure: Gemisch aus $\text{SbF}_5 + \text{HSO}_3\text{F}$ $\text{pK}_s = -26,5$ (für ein Gemisch mit 90% SbF_5)

Chloroschwefelsäure (Chlorsulfonsäure)



Anwendung als

- Starkes Sulfonierungsmittel (→ organische Chemie)

6.11 Schwefel/Stickstoff-Verbindungen

Tetraschwefeltetranitrid

Darstellung



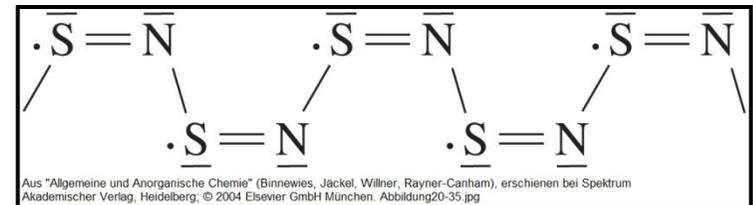
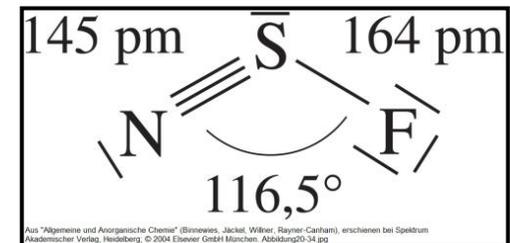
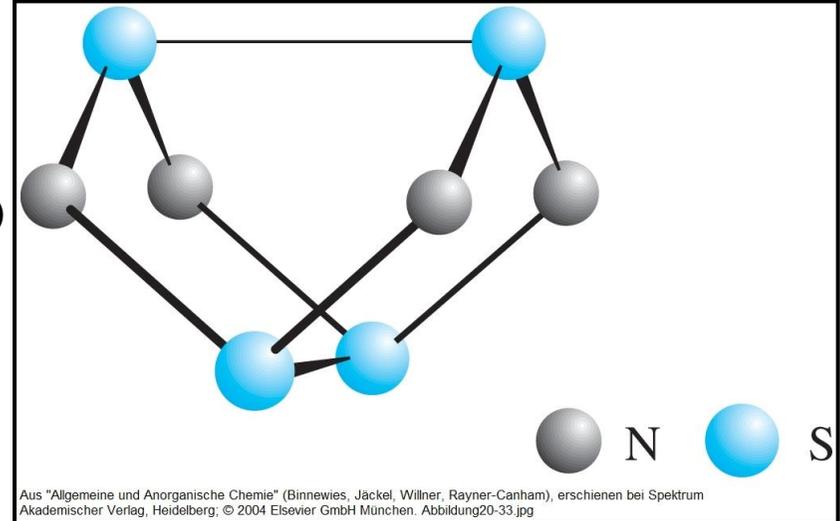
Eigenschaften

- **Orangefarbene Kristalle**
(delokalisierte π -Bindungen)
- **Explosiv auf Schlag oder beim Erhitzen**



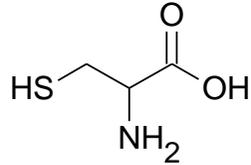
Reaktionen

- $\text{S}_4\text{N}_4 + 4 \text{HgF}_2 \xrightarrow{\text{CCl}_4} 2 \text{Hg}_2\text{F}_2 + 4 \text{N}\equiv\text{S-F}$ (**Thiazylfluorid**)
- $\text{S}_4\text{N}_4 + 6 \text{AgF}_2 \xrightarrow{\text{CCl}_4} 6 \text{Ag} + 4 \text{N}\equiv\text{SF}_3$ (**Thiazyltrifluorid**)
Ag-Wolle
- $\text{S}_4\text{N}_4 \rightarrow (\text{SN})_n$ (**Polyschwefelpolynitrid**)
 \Rightarrow zeigt anisotrope elektrische Leitfähigkeit (1-Dim.)

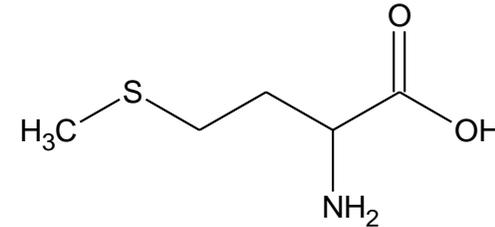


6.12 Biologische Aspekte

Schwefel

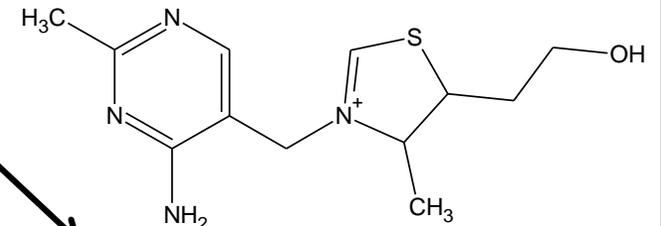
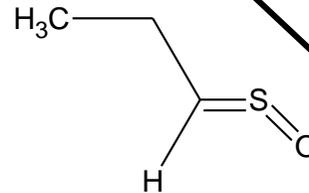


Cystein



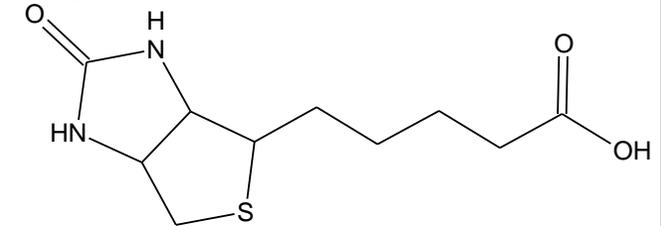
Methionin

- **S-haltige Aminosäuren:**
- **Bildung von Disulfidbrücken durch Oxidation von –SH Gruppen**
- **Weitere S-haltige Biomoleküle: Coenzym Biotin (Vitamin H), Thiamin (Vitamin B₁)**
- **Sulfonamide (Penicillin, Cephalosporin)**
- **Reizstoff in Zwiebeln → 1-Sulfinpropan**



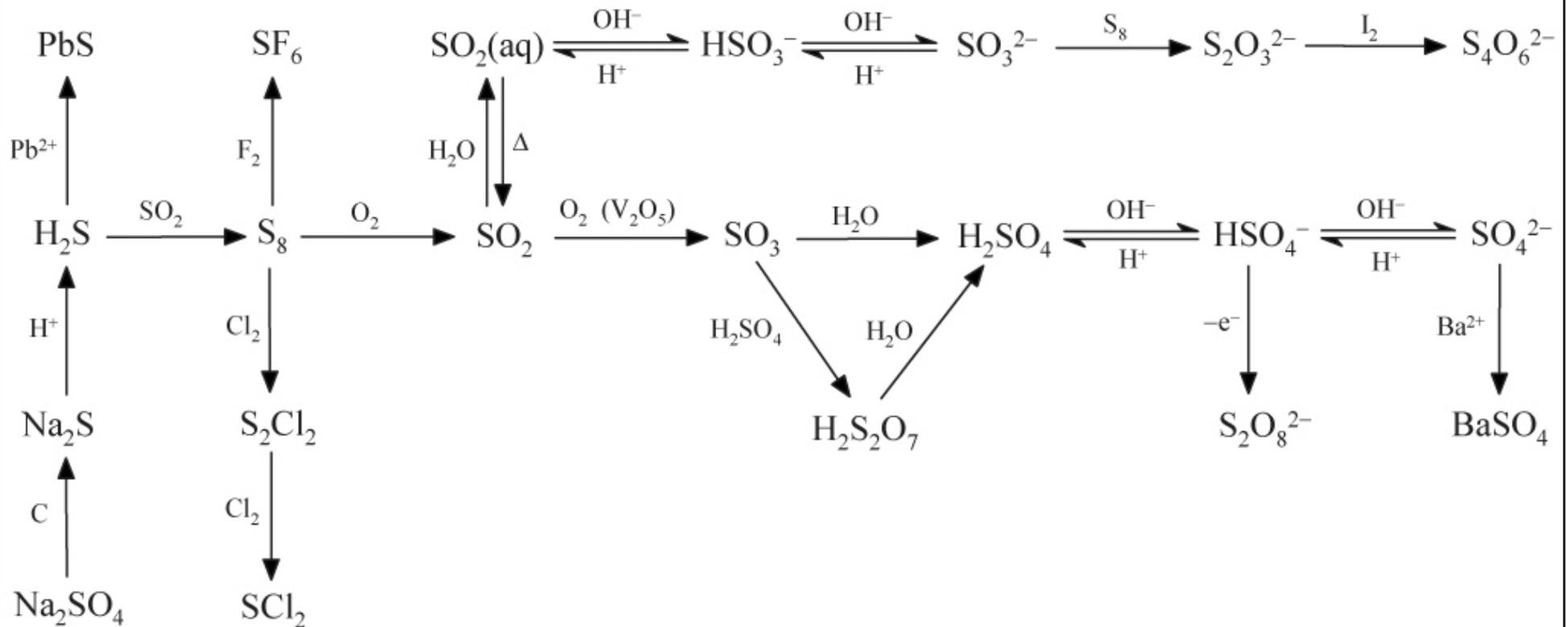
Selen

- **Se-haltige Aminosäuren: Selenocystein, Selenomethionin**
- **Selenmangel tritt bei weniger als 0,05 mg/kg Se in der Nahrung auf**
- **Selenverbindungen dienen im Zytoplasma zur Entfernung von Peroxiden**



Übersicht Schwefelchemie

Oxidationsstufen: -II, -I, 0, +I, +II, +III, +IV, +V, +VI



Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg; © 2004 Elsevier GmbH München. Abbildung20-S.jpg