

Die Chalkogene

Schwefel, Selen, Tellur

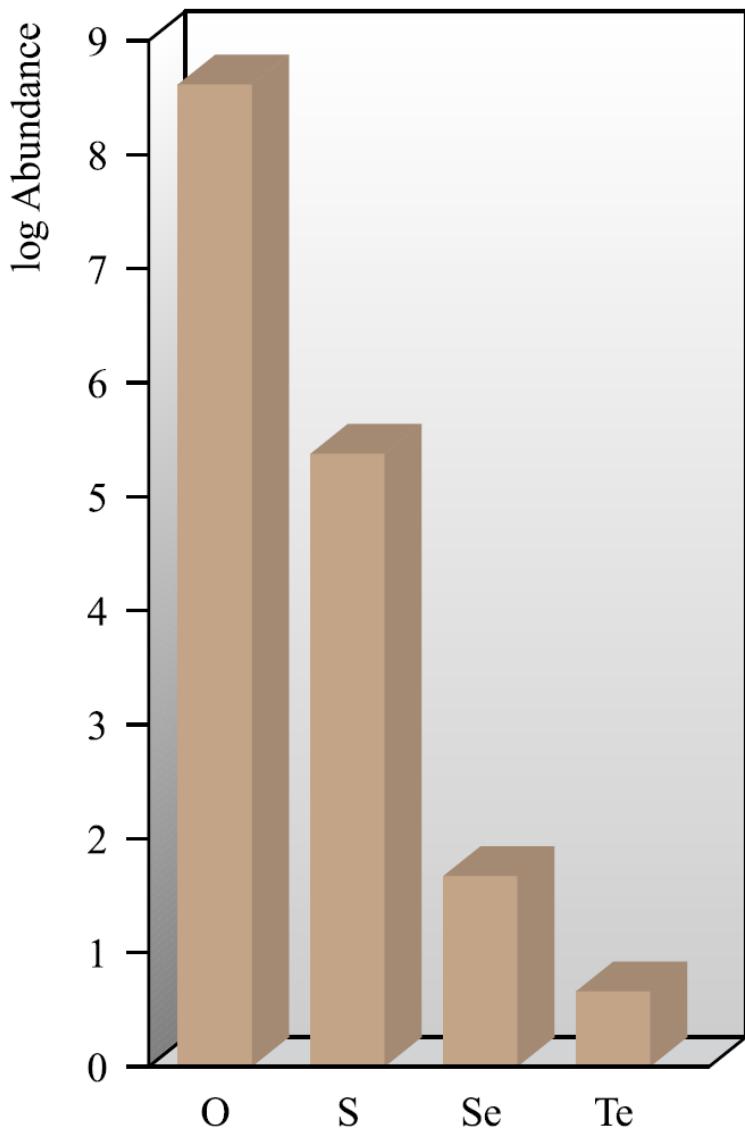
Chalkogene – ein Überblick

Chalkogene: **Erzbildner**. Valenzelektronenkonfiguration: **ns², np⁴**.

Schwefel: **repräsentatives Element** der Gruppe. Es gilt allgemein: Elemente der **2. Periode** zeichnen sich durch **besondere Eigenschaften** aus; **ab der dritten Periode** weisen die Elemente **ähnliche Eigenschaften** auf.

| Property | Metallcharakter nimmt zu → | | | | |
|--|--|--|--|--|---|
| | O | S | Se | Te | Po |
| Atomic number, Z | 8 | 16 | 34 | 52 | 84 |
| Ground state electronic configuration | [He]2s ² 2p ⁴ | [Ne]3s ² 3p ⁴ | [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴ | [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴ | [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴ |
| Enthalpy of atomization, $\Delta_a H^0(298\text{ K}) / \text{kJ mol}^{-1}$ | 249‡ | 277 | 227 | 197 | ≈146 |
| Melting point, mp / K | 54 | 388 | 494 | 725 | 527 |
| Boiling point, bp / K | 90 | 718 | 958 | 1263* | 1235 |
| Standard enthalpy of fusion, $\Delta_{\text{fus}} H^0(\text{mp}) / \text{kJ mol}^{-1}$ | 0.44 | 1.72 | 6.69 | 17.49 | — |
| First ionization energy, $IE_1 / \text{kJ mol}^{-1}$ | 1314 | 999.6 | 941.0 | 869.3 | 812.1 |
| $\Delta_{\text{EA}} H^0(298\text{ K}) / \text{kJ mol}^{-1}$ ** | −141 | −201 | −195 | −190 | −183 |
| $\Delta_{\text{EA}} H^0_2(298\text{ K}) / \text{kJ mol}^{-1}$ ** | +798 | +640 | | | |
| Covalent radius, $r_{\text{cov}} / \text{pm}$ | 73 | 103 | 117 | 135 | — |
| Ionic radius, r_{ion} for $\text{X}^{2-} / \text{pm}$ | 140 | 184 | 198 | 211 | — |
| Pauling electronegativity, χ^{P} | 3.4 | 2.6 | 2.6 | 2.1 | 2.0 |
| NMR active nuclei (% abundance, nuclear spin) | ^{17}O (0.04, $I = \frac{5}{2}$) | ^{33}S (0.76, $I = \frac{3}{2}$) | ^{77}Se (7.6, $I = \frac{1}{2}$) | ^{123}Te (0.9, $I = \frac{1}{2}$) | ^{125}Te (7.0, $I = \frac{1}{2}$) |

Vorkommen von Schwefel



Vorkommen von Schwefel:

- ⇒ **Elementar**: Sizilien, Mexiko, Texas
- ⇒ **Gebunden in Sulfiden (Kiese, Blenden, Glanze)**
 - FeS₂**: Eisenkies, Pyrit
 - PbS**: Bleiglanz
 - ZnS**: Zinkblende
 - Sb₂S₃**: Grauspiessglanz
 - As₄S₄**: Realgar
- ⇒ **Gebunden in Sulfaten**
 - CaSO₄ · 2 H₂O**: Gips
 - BaSO₄**: Schwerspat, Baryt
- ⇒ Als **H₂S** (Schwefelwasserstoff) im **Erdgas** (bis zu 30 %)

Schwefel auf Aragonit (CaCO_3) (Sizilien, Italia)



Pyrit (FeS_2) mit Quarz (SiO_2) (Peru)



Bleiglanz (PbS) auf Quarz (SiO₂) (Bulgarien)



Grauspiessglanz (Sb_2S_3) (Rumänien)



Realgar (As_4S_4) (Schweiz)



Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) (Deutschland)



Baryt (BaSO_4) (Deutschland)



Vorkommen von Selen und Tellur

Selen:

- ⇒ Kommt **elementar sehr selten** vor.
- ⇒ Meistens in Form von **Seleniden** als **Begleiter in Erzen** des Kupfers, Silbers, Golds, Bleis und Eisens.
- ⇒ Man kennt einige **wenige Seleniderze**, z. B.:

PbSe: Clausthalit

CuSe: Berzelianit

Tellur:

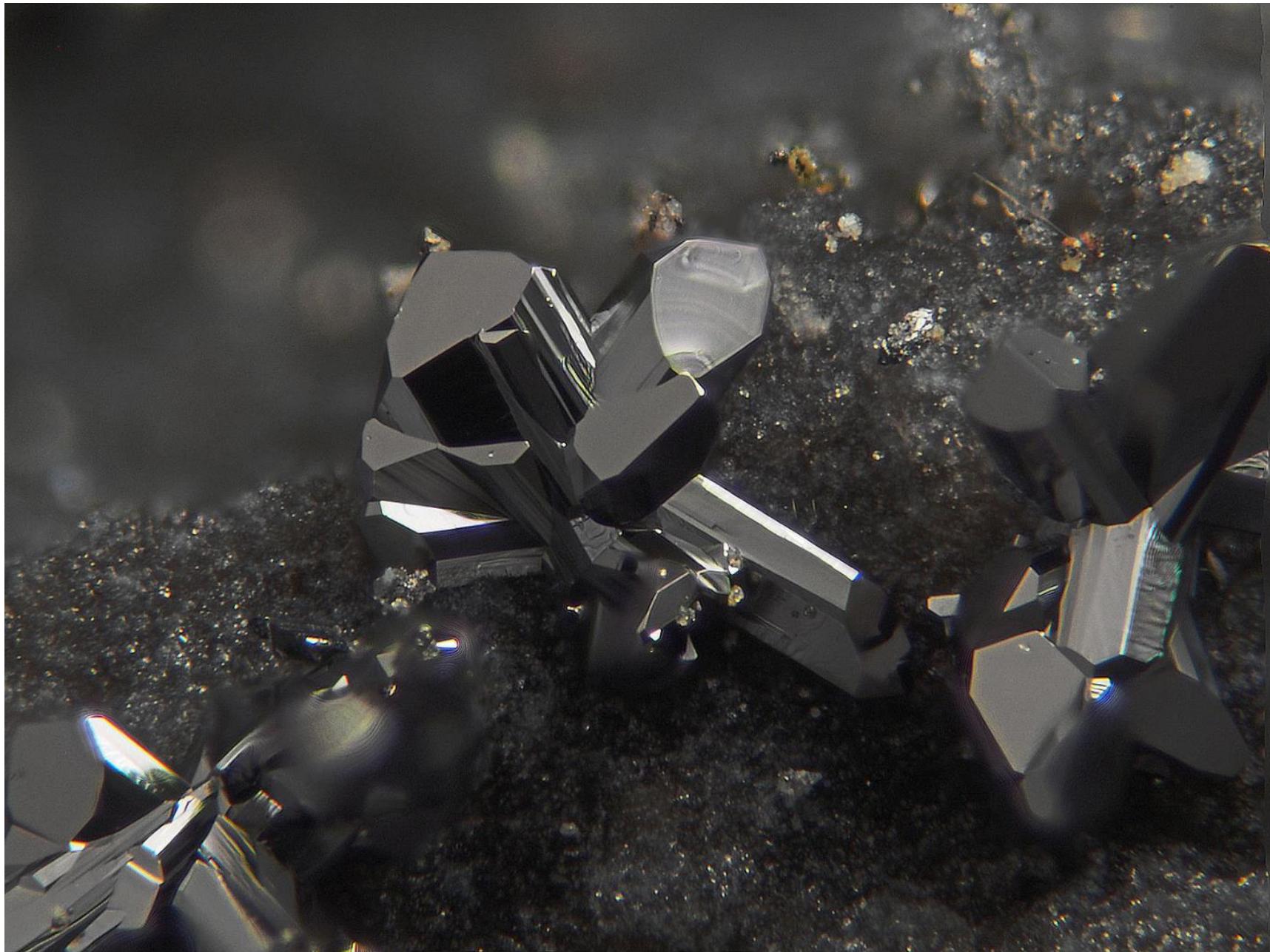
- ⇒ Kommt **elementar** vor.
- ⇒ Meistens in Form von **Telluriden** als **Begleiter in Erzen** anderer Metalle.
- ⇒ Es sind auch einige **wenige Telluriderze** bekannt, z. B.:

Bi₂Te₃: Tellurobismutit

AuTe₂: Calaverit

Bi₂Te₂S: Tetradymit

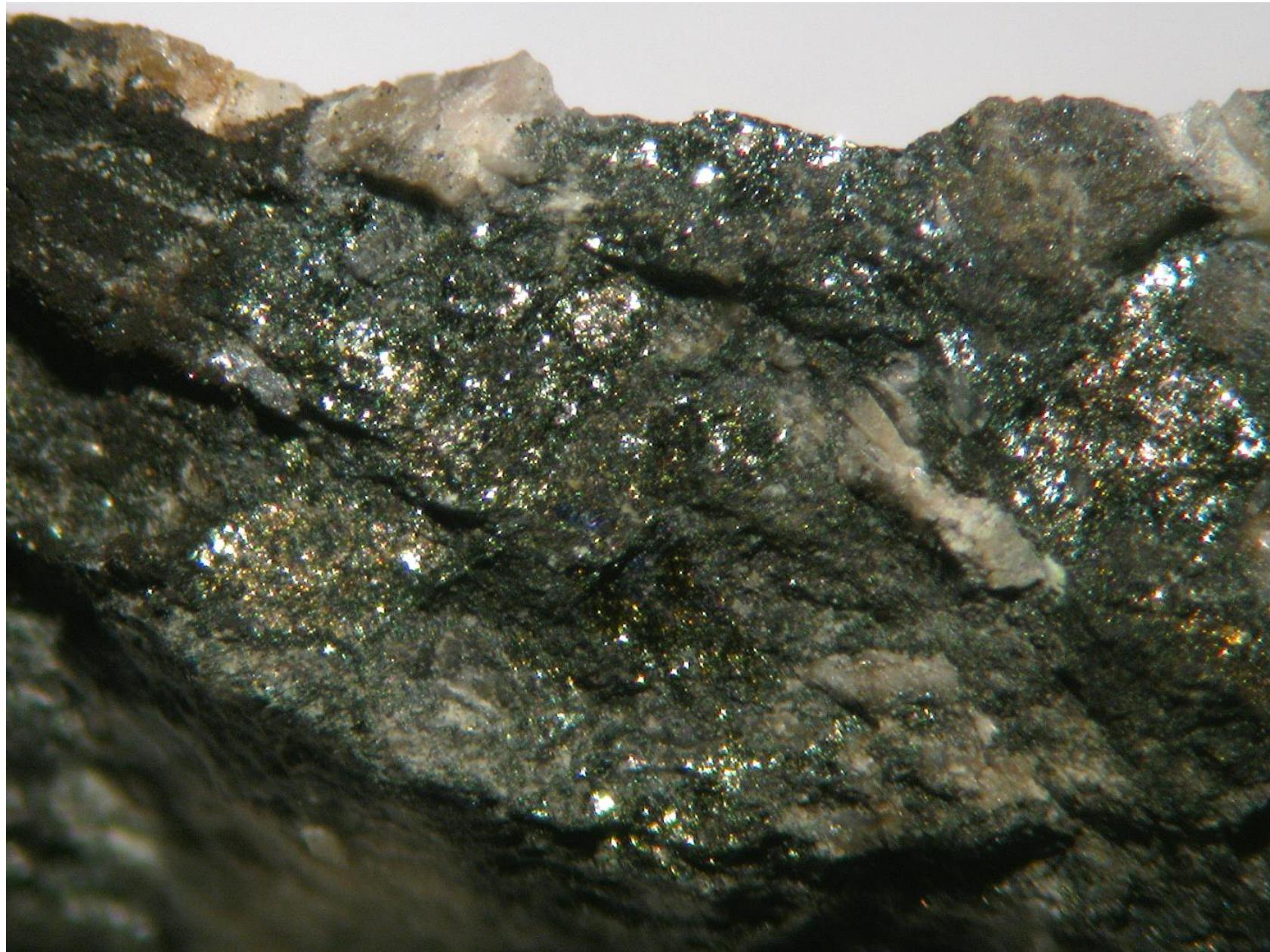
Elementares Selen (Deutschland)



Clausthalit (PbSe) (Deutschland)



Berzelianit (CuSe) (Tschechische Republik)



Elementares Tellur (Fiji)



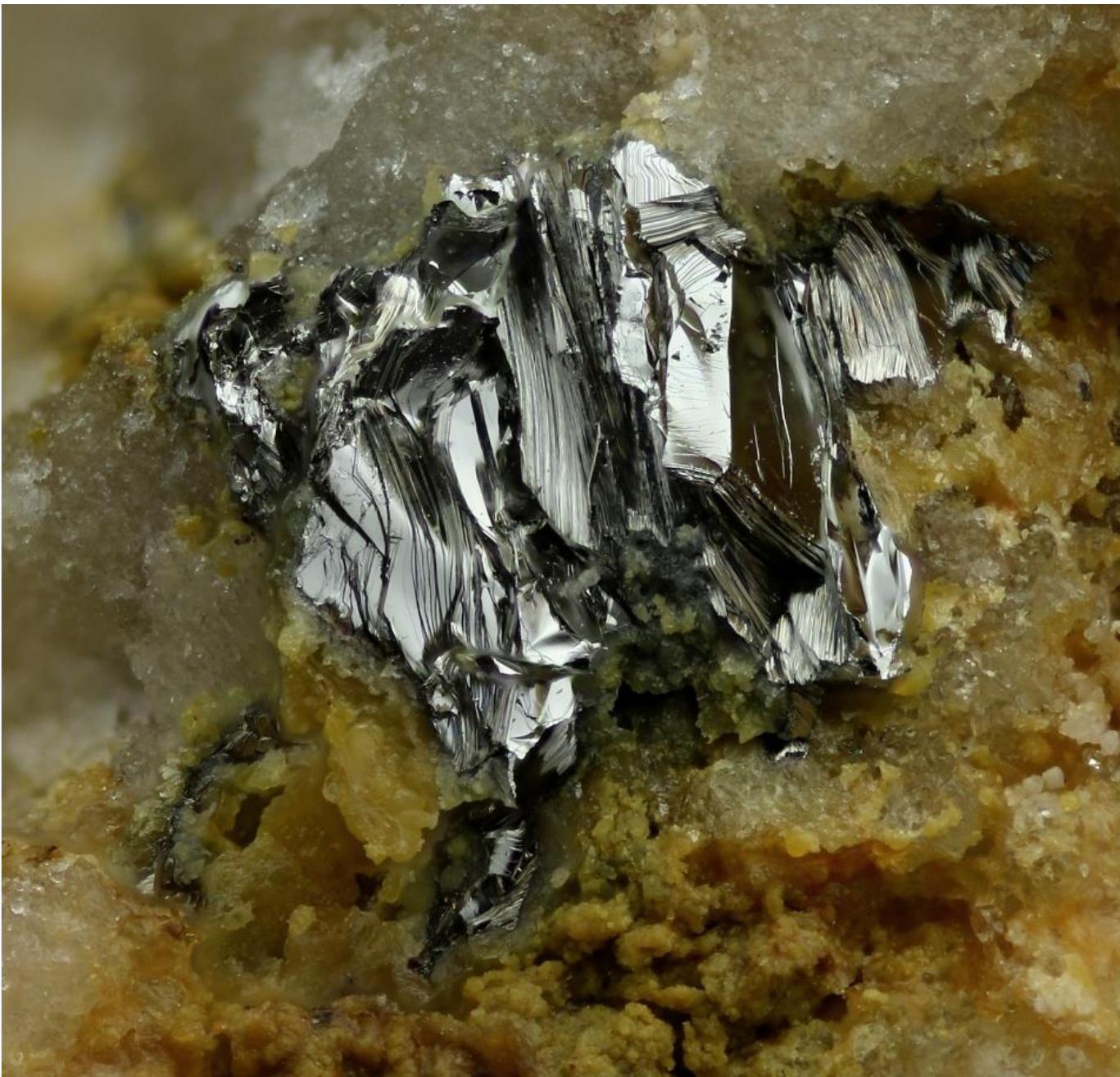
Tellurobismutit (Bi_2Te_3) (Schweden)



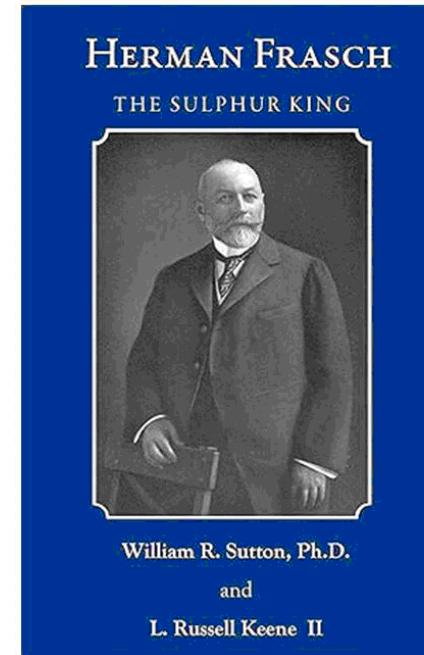
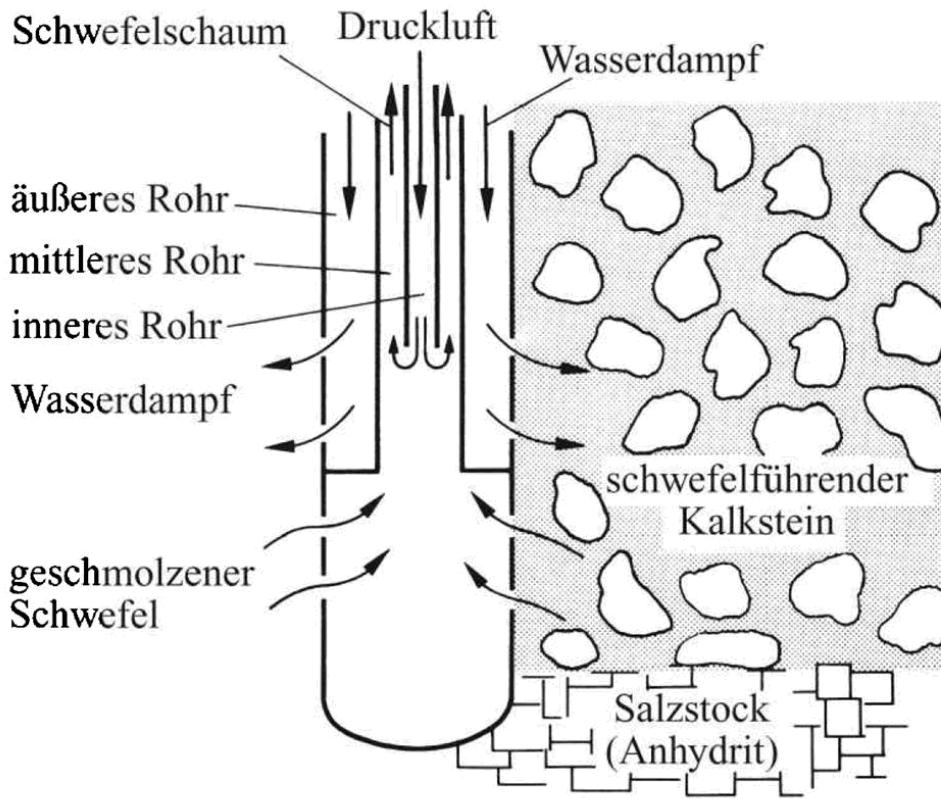
Calaverit (AuTe_2) (Colorado, USA)



Tetradymit ($\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$) (Slowakei)



Gewinnung von Schwefel



Herman Frasch
(1851-1914)

- ⇒ Schmp. von Schwefel **relativ niedrig** (119 °C) ⇒ durch **Ausschmelzen** mit **überhitztem Wasserdampf** ⇒ **Frasch-Verfahren**.
- ⇒ **Äußeres Rohr:** **überhitzter Wasserdampf** (155-157 °C) unter **Druck** (25 bar); umgebender Schwefel wird **geschmolzen** (je Tonne Schwefel 10 - 15 Tonnen Wasser).
- ⇒ **Inneres Rohr:** **heiße Pressluft** (40 bar); **geschmolzener Schwefel** wird durch das **mittlere Rohr** **hochgepresst**; **Reinigung** durch **Destillation**.

Der Claus-Prozess

KAISERLICHES



PATENTAM

PATENTSCHRIFT

— № 23763

KLASSE 26: GAS-BEREITUNG UND BELEUCHTUNG.

ABGEGERBEN DEN 20. AUGUST 1883

CARL FRIEDRICH CLAUS IN LONDON.

Verfahren der Reinigung von Leuchtgas mittelst Ammoniakgas.

Patentiert im Deutschen Reiche vom 30. Januar 1883 ab.

Recapitulation der einzelnen Operationsphasen.

1. Trockenes Ammoniakgas wird durch Mischkammern in die Scrubber der gewöhnlichen Gasanlage geleitet.

2. Die Flüssigkeit, die in diesen Scrubbern gebildet wird, wird durch eine Reihe von der Gasanlage abgetrennten Koksthürmen geleitet und in diesen der Einwirkung von Kohlensäuregas ausgesetzt, wodurch sämmtliches Ammoniak in derselben zu kohlensaurem Ammoniak umgewandelt wird.

3. Der Schwefelwasserstoff, der in der Operation 2 frei wird, wird, mit Luft gemischt, in die Eisenoxydkästen geleitet, und der gebildete sublimirte Schwefel geht in die Verdichtungskammern.

4. Die mit Kohlensäure behandelte Flüssigkeit von Operation 2 wird in andere getrennte Reihen von Koksthürmen geleitet und in diesen auf 170 bis 200° F. erhitzt, wodurch das Ammoniak die Hälfte bis drei Viertel der mit ihm verbunden gewesenen Kohlensäure verliert.

Carl Friedrich Claus

(1827 - 1900)

5. Die Kohlensäure, welche in freiem Zustande entweicht, wird in die Koksthürme geleitet, in denen die Operation 2 ausgeführt wird.

6. Die Flüssigkeit von der Operation 4 wird in eine andere Reihe von Koksthürmen (oder anderen Destillationsapparaten) geleitet und darin, wie beschrieben, destillirt. An einem Ende der Thurmreihe entweicht trockenes Ammoniakgas, begleitet von kohlensauren Ammoniakdämpfen.

Am anderen Ende der Thurmreihe entweicht die Flüssigkeit, frei von Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak, in einem ununterbrochenen Strom.

7. Die ammoniakfreie Flüssigkeit aus Operation 6 wird wiederholt dazu benutzt, das Leuchtgas in den Scrubbern zu waschen.

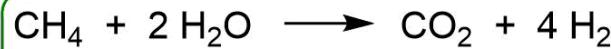
8. Das Gemisch von Ammoniakgas und kohlensauren Ammoniakdämpfen von Operation 6 wird in trockene Verdichtungskammern geleitet. Dort bleibt festes kohlensaures Ammoniak zurück, während das Ammoniakgas von denselben entweicht und in das Leuchtgas zum Zweck der Reinigung eingeleitet wird, welche Operation 1 des Prozesses bildet, und dies macht den Kreislauf der Operationen vollständig.

Der Claus-Prozess

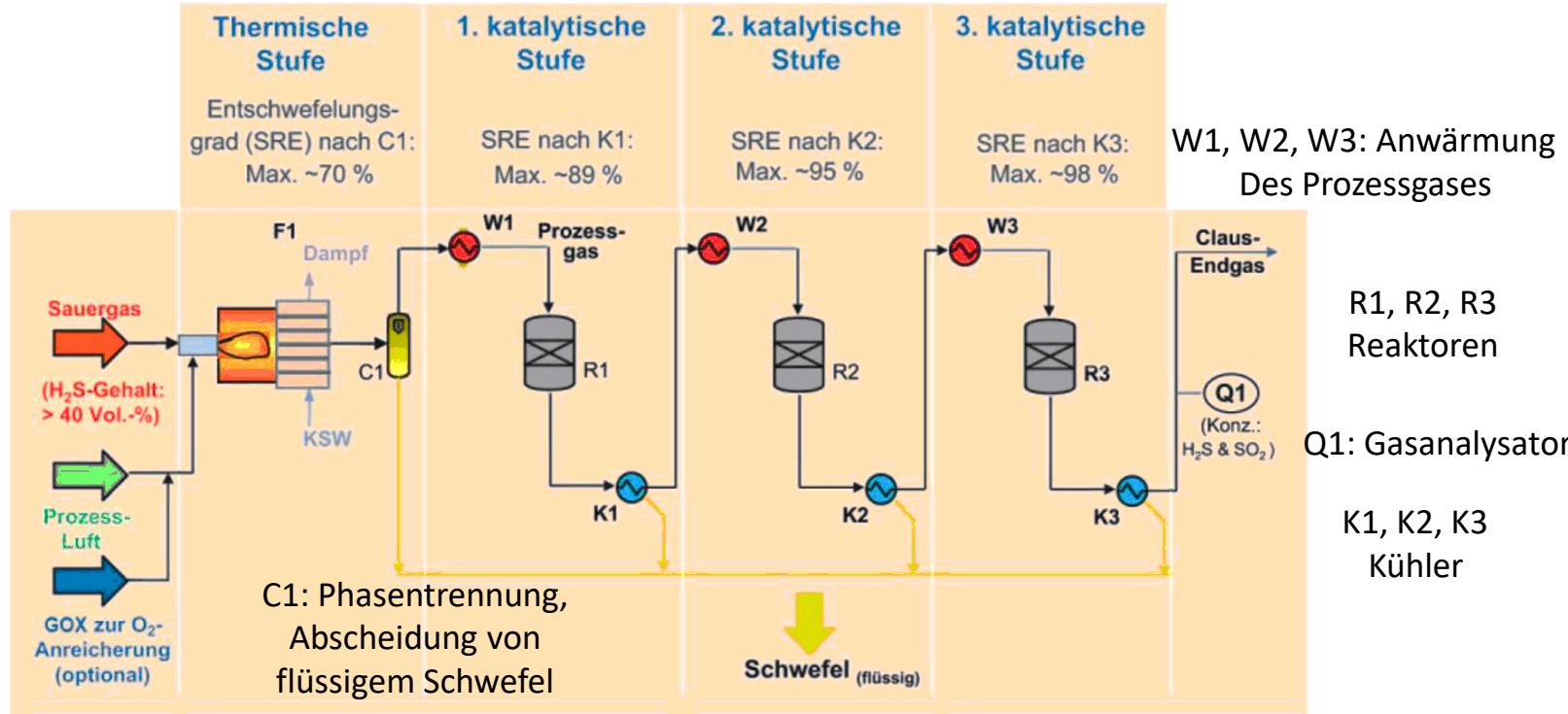
Gewinnung von **Schwefel** aus **H₂S** durch Oxidation mit **O₂**:



Nebenreaktionen:



Katalysator für kat. Stufen 1 - 3: **Al₂O₃** mit **Na₂O**; auch **TiO₂**-basierte Materialien



Der Claus-Prozess

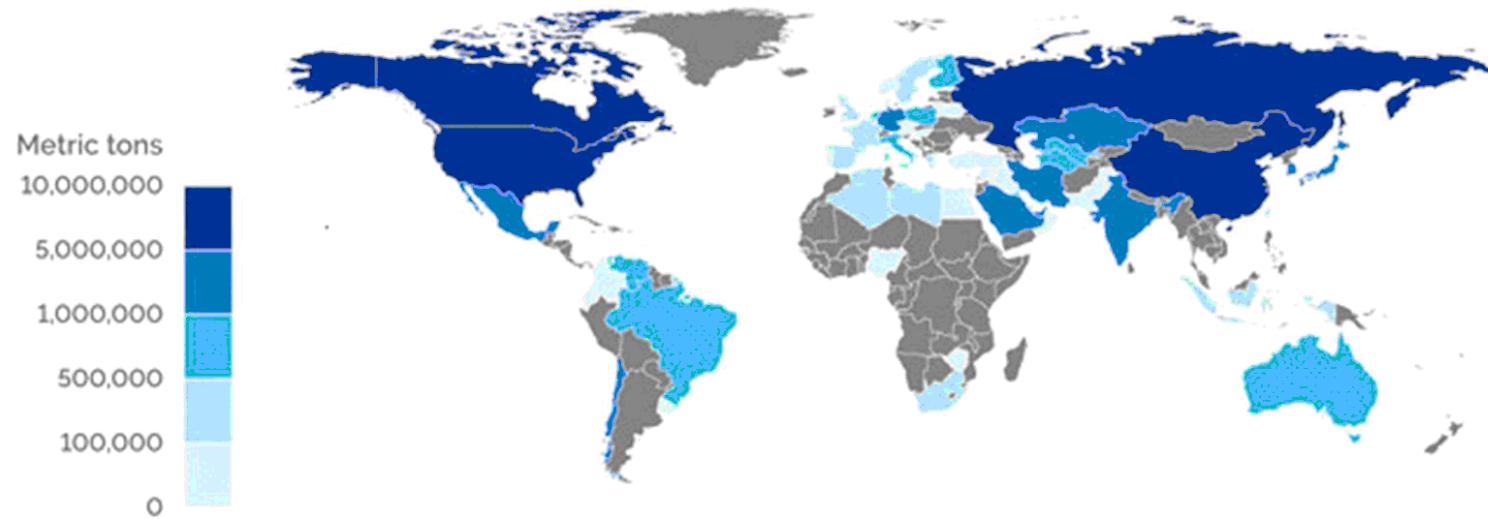


Claus-Anlage



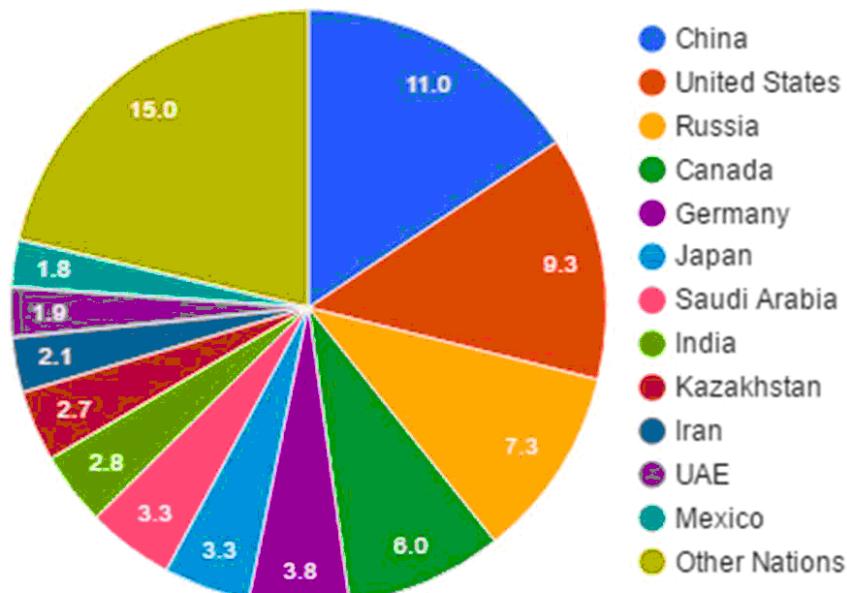
Claus-Katalysator

Weltproduktion von Schwefel



World Sulfur Production (2015 estimated)

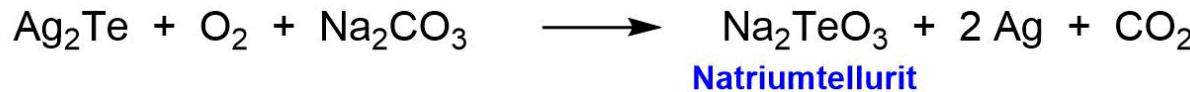
Thousand Metric Tons - Sulfur Equivalent - Data from USGS



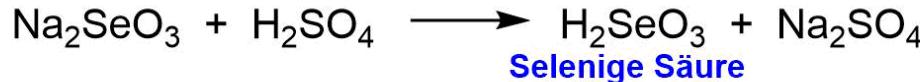
Gewinnung von Selen und Tellur

Technische Herstellung fast ausschließlich aus dem bei der **elektrolytischen Cu-Raffination** anfallenden **Anodenschlamm** ⇒ darin sind **Se** und **Te** als Metallselenide **M₂Se** bzw. Metalltelluride **M₂Te** enthalten.

Oxidation des Schlamms bei 500 °C mit **NaNO₃** oder **O₂** in **Anwesenheit** von **Na₂CO₃**:
Bildung von **Natriumselenit** bzw. **Natriumtellurit** (am Beispiel der Ag-Salze):



Neutralisation mit **H₂SO₄**:



Es folgt **Reduktion mit SO₂** zum Element:



Selen fällt in der **Kälte** als **amorpher roter** Feststoff, in der **Hitze** als **schwarzer** Feststoff aus

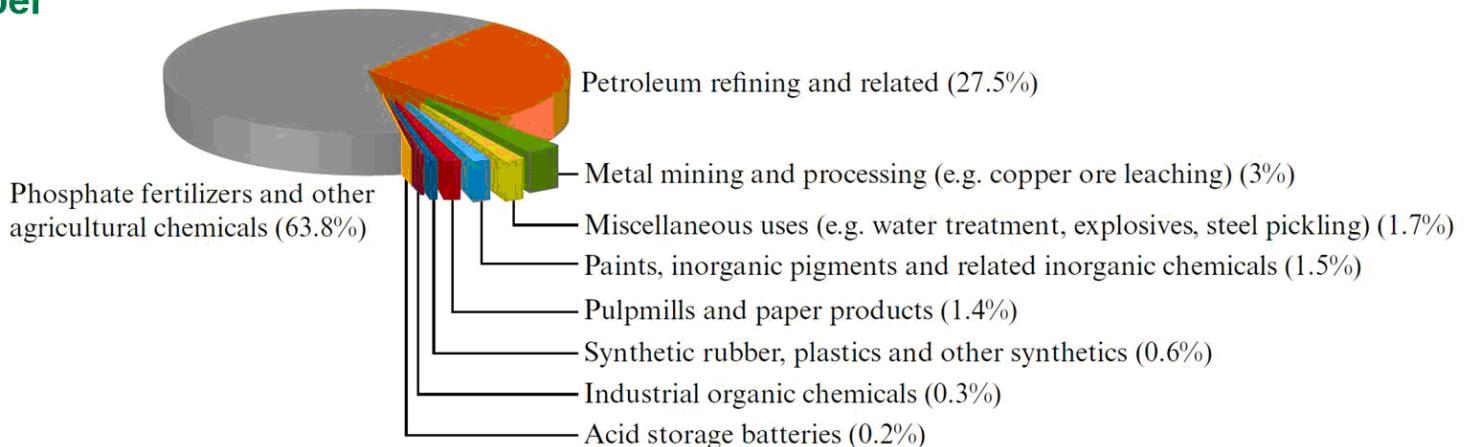


Tellur entsteht in Form eines **braunen Pulvers**.

Verwendung von Schwefel, Selen und Tellur

Schwefel:

- ⇒ Der größte Teil (**> 90 %**) wird für die **Synthese von H_2SO_4** verwendet.
- ⇒ **Vulkanisieren**
- ⇒ **Zündhölzer**
- ⇒ **Feuerwerkskörper**



Selen:

- ⇒ **Gleichrichter, Photoelemente, Photorezeptoren**
- ⇒ **Legierungsbestandteil** von Stählen und Kupferlegierungen
- ⇒ Licht- und hitzebeständiger roter **Pigmentfarbstoff**
- ⇒ In der Glas- und Keramikindustrie als **Entfärbungs- bzw. Färbungsmittel**

Tellur:

- ⇒ **Legierungsbestandteil** von Stählen und Kupfer-, Blei- und Zinnlegierungen
- ⇒ **Ferrotellur** (50-80% Te) als Stabilisator in der Eisengießerei

Strukturen von Schwefel

Im **Gegensatz** zum Sauerstoff (O_2 , O_3) **keine** Strukturen mit **Mehrfachbindungen** ($p\pi-p\pi$ - Bindungen); also z. B. **kein S_2** oder **S_3** unter Normalbedingungen.

Grund: **größerer Atomradius** (höhere Periode), **Atomabstand größer**, **Überlappung** zwischen den **p-Orbitalen** benachbarter Atome **weniger effektiv** \Rightarrow **π -Bindung schwächer**.

Ganz allgemein: **Elemente der 3. und höherer Perioden bilden keine stabilen $p\pi-p\pi$ - Doppelbindungen aus** \Rightarrow **Doppelbindungsregel**.

Das **Elektronenoktett** wird durch die **Ausbildung** einer entsprechenden Anzahl von **σ -Bindungen** erreicht.

Beispiele:

- \Rightarrow **Sauerstoff** bildet O_2 , O_3 ; Schwefel bildet S_7 , S_8 , **S-Ketten** ...
- \Rightarrow **Stickstoff** bildet N_2 ; **Phosphor** bildet P_4 (nur σ -Bindungen) ...
- \Rightarrow **Kohlenstoff** bildet $R_2C=CR_2$ (Olefine), **Silizium** bildet $(-R_2Si-SiR_2-)_n$ (Cyclopolsilane)

Im **elementaren Schwefel** erreicht das S-Atom sein Oktett dadurch dass es **zwei σ -Bindungen** ausbildet:

- \Rightarrow **cyclo-Schwefel** \Rightarrow Ringe
- \Rightarrow **catena-Schwefel** \Rightarrow Ketten

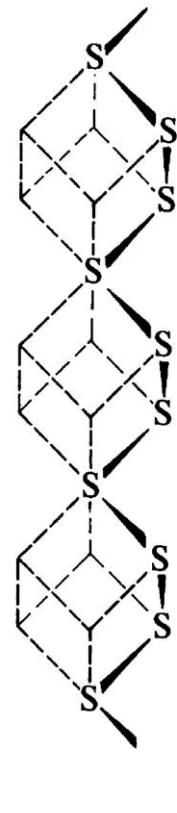
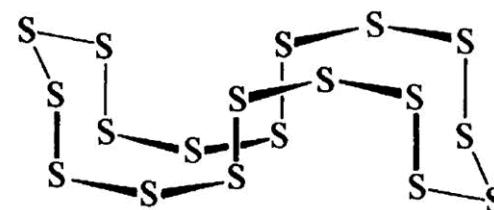
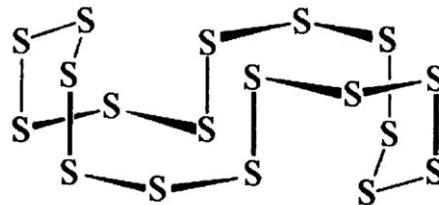
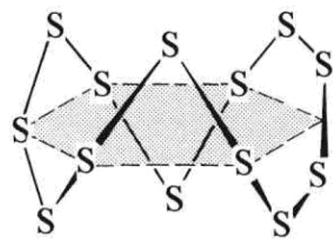
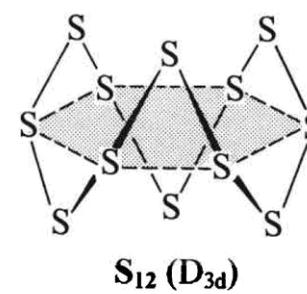
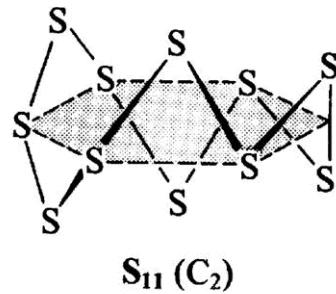
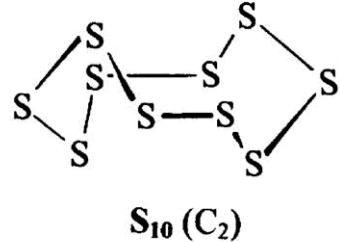
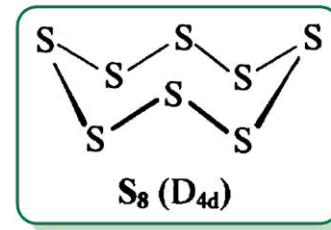
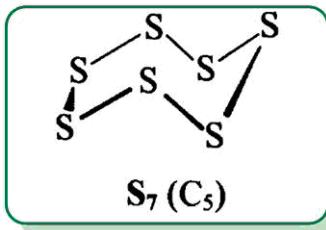
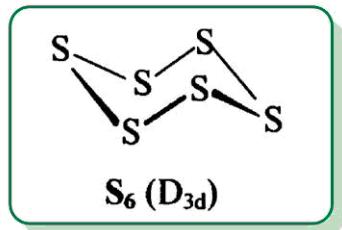


Strukturen von Schwefel

S-S-Einfachbindung (265 kJ/Mol) **stärker** als O-O-Einfachbindung (140 kJ/Mol).

Cyclooktaschwefel (S_8); **Kronenform, nicht planar**, Abstoßung der e-Paare benachbarter S-Atome.

Große Zahl von **allotropen Formen** \Rightarrow cyclo- S_n : $n = 6 - 13, 18, 20, \dots$ bis 30.



$$d(SS) = 199 - 218 \text{ pm}$$

Strukturen von Selen und Tellur

Allotropie: Elemente treten in verschiedenen Formen (Modifikationen) auf.

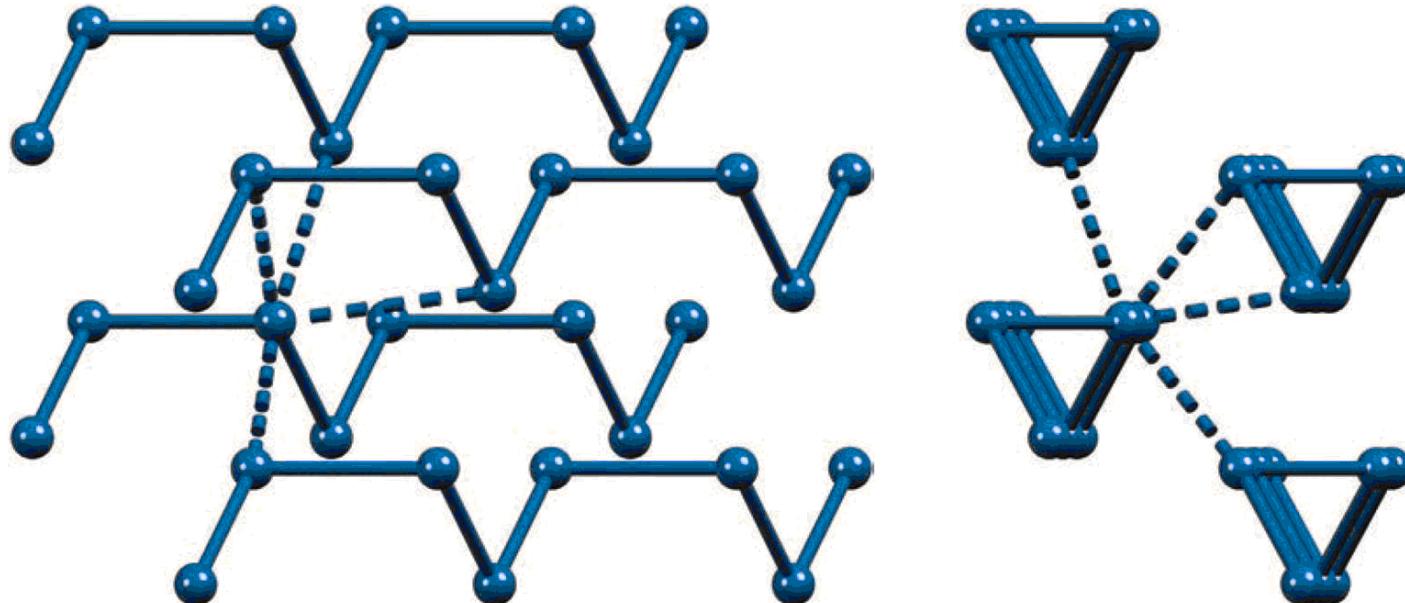
Selen: weist verschiedene allotrope Formen auf.

⇒ **Kristallines rotes monoklines Selen:** drei Strukturen, jede enthält **Se₈-Ringe** in **Kronen-Konformation**.

⇒ **Schwarzes Selen:** enthält große Ringe.

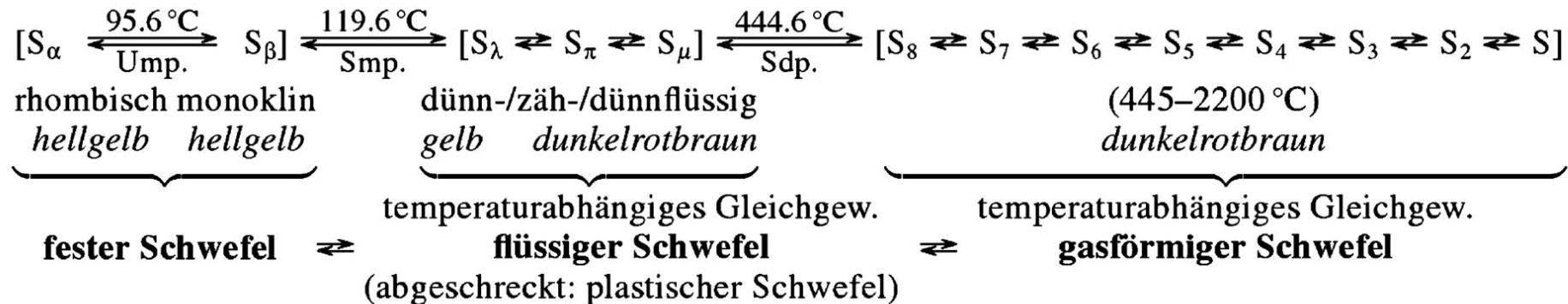
⇒ **Graues Selen:** **thermodynamisch stabilste** allotrope Form; besteht aus **unendlichen helix-förmig gefalteten Se-Se-Ketten** ($d(\text{SeSe}) = 237 \text{ pm}$); im Kristall **parallel** zueinander angeordnet; zeigt **Halbleiter-Eigenschaften**.

Tellur: zeigt nur **eine** kristalline Form; **weiss-silbriger metallischer Festkörper**; besteht aus **unendlichen helix-förmig gefalteten Te-Te-Ketten**, $d(\text{TeTe}) = 284 \text{ pm}$.



Thermisches Verhalten von Schwefel

Schwefel **löst sich** in CS_2 \Rightarrow nach **Verdampfen** von CS_2 Kristalle von **rhombischem α -Schwefel**.



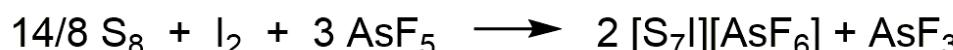
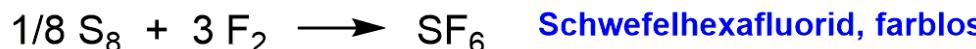
Flüssiger Schwefel weist **einzigartiges** Verhalten auf:

- ⇒ Bei **119.6 °C schmilzt** Schwefel zu einer **leicht-beweglichen** gelben Flüssigkeit: S_8 .
- ⇒ Bei **höherer Temperatur** starke **Zunahme der Viskosität; Maximum** bei **243 °C**; Schmelze wird **dunkelrotbraun**; S_8 -Ringe werden **gespalten**; Bildung von **unendlich langen S-Ketten**.
- ⇒ **Oberhalb 243 °C**: Schmelze wird wieder **dünnflüssig** \Rightarrow **Abnahme** der **mittleren Kettenlänge** durch weitere **Spaltung** von S-S-Bindungen.
- ⇒ Die Flüssigkeit **siedet** bei **444.6 °C** \Rightarrow **Schwefeldampf**.
- ⇒ Dampf besteht aus **S_n -Ringen** mit **$n \leq 8$** ; stehen im **Gleichgewicht** miteinander; Gleichgewicht verschiebt sich **zu kleinerer Ringgröße** mit **steigender Temperatur**; bei **sehr hohen** Temperaturen: **S_2 -Moleküle** und **S-Atome**.

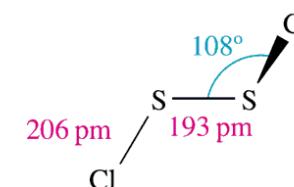
Redox-Reaktionen von Schwefel

Schwefel (S_8) geht mit **fast allen Metallen** und **Nichtmetallen** (ausgenommen Au, Pt, Ir, N_2 , Te, I_2 und die Edelgase) **Redox-Reaktionen** ein.

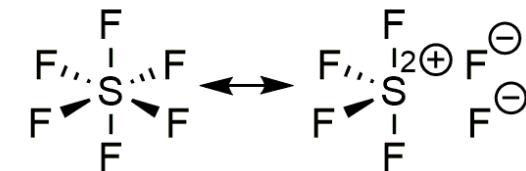
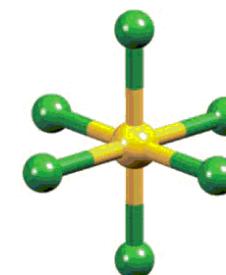
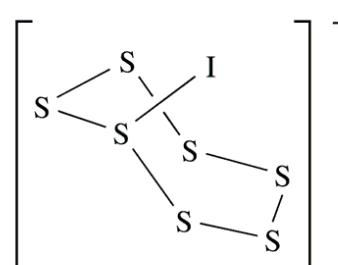
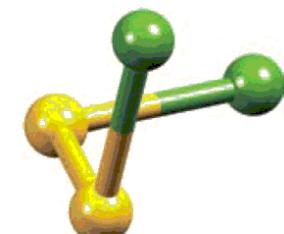
Dabei wird er **meistens reduziert** und **seltener oxidiert**. Die Reaktionen verlaufen **oft exotherm**.



$S-O = 143 \text{ pm}$
 $\angle O-S-O = 119.5^\circ$

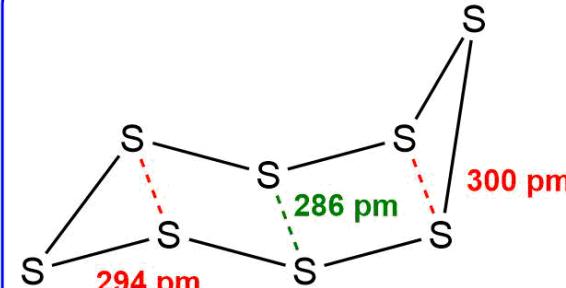
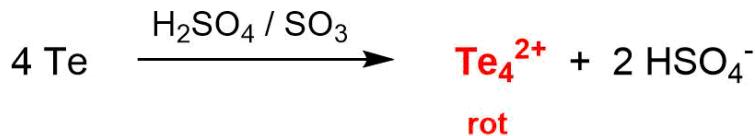
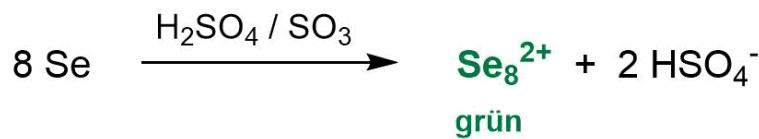


Internal dihedral angle = 84°



Redox-Reaktionen von Schwefel

Auflösen von Schwefel, Selen, Tellur in Oleum (H_2SO_4 / SO_3):



Mittlerer S-S Abstand im Ring: **204 pm**.

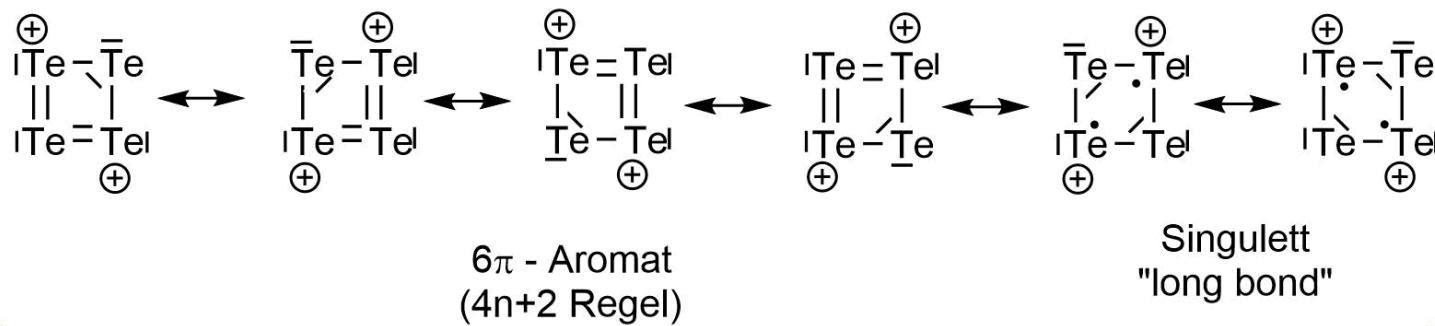
S-S Abstand in S_8 : **204.8 pm**.

Transannularer S-S Abstand in S_8 : **468 pm**.

S,S Summe der van der Waals Radien: **370 pm**.

Unterschied gegenüber S_8 : \Rightarrow eine **Ecke** des S_8 -Ringes **klappt um**

\Rightarrow Transannulare S,S Abstände werden **kürzer**



\Rightarrow Das **Chalkogen** wird zum **Kation oxidiert**. **Oxidationsmittel** ist SO_3 , welches **zu SO_2 reduziert** wird:

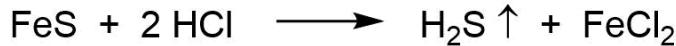


Wasserstoff-Verbindungen von S, Se und Te

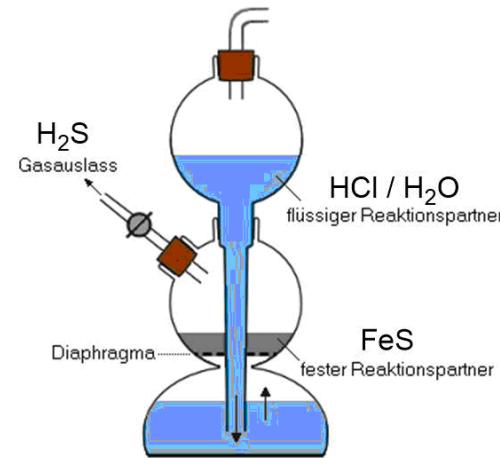
| | | | |
|--------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Nomenklatur: | H_2S Sulfan | H_2Se Selan | H_2Te Telan |
| | H_2S_n Polysulfan | H_2Se_n Polyselan | H_2Te_n Polytelan |

H_2S : Geruch nach **faulen Eiern**, **extrem toxisch**, giftiger als Blausäure.

Herstellung im Labor im **Kipp'schen Apparat**:



H_2Se : durch **Hydrolyse von Aluminiumselenid**:



Thermische Stabilität nimmt ab

| | H_2S | H_2Se | H_2Te |
|--|---|--|--|
| Name [†] | Hydrogen sulfide | Hydrogen selenide | Hydrogen telluride |
| Physical appearance and general characteristics | Colourless gas; offensive smell of rotten eggs; toxic | Colourless gas; offensive smell; toxic | Colourless gas; offensive smell; toxic |
| Melting point / K | 187.5 | 207 | 224 |
| Boiling point / K | 214 | 232 | 271 |
| $\Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{bp}) / \text{kJ mol}^{-1}$ | 18.7 | 19.7 | 19.2 |
| $\Delta_fH^\circ(298 \text{ K}) / \text{kJ mol}^{-1}$ | -20.6 | +29.7 | +99.6 |
| $\text{p}K_{\text{a}}(1)$ | 7.04 | 4.0 | 3.0 |
| $\text{p}K_{\text{a}}(2)$ | 19 | - | - |
| E-H bond distance / pm | 134 | 146 | 169 |
| $\angle\text{H}-\text{E}-\text{H}/\text{deg}$ | 92 | 91 | 90 |

Schwefelwasserstoff H_2S

In wässriger Lösung ist H_2S eine schwache zweibasige Säure:



Dementsprechend ist S^{2-} eine starke Base und Na_2S wird in Wasser protolysiert:



Verwendung von H_2S (als NH_3 -Lösung) bzw. **Sulfiden** in der **qualitativen Analyse**. Viele **Schwermetallionen** bilden **schwerlösliche Sulfide** mit **charakteristischen Farben** und können daran **identifiziert** werden.

Beispiele:



Ein Teil der Sulfide fallen bereits in saurer Lösung aus. ein anderer Teil erst in alkalischer Lösung.

Warum?

Das Löslichkeitsprodukt

Man betrachte eine **Lösung von AgCl** über einen **Bodenkörper** von AgCl. Die Lösung ist **gesättigt**. Im **zeitlichen Mittel** werden **gleiche Zahl** von **Ag⁺** und **Cl⁻** Ionen den **Festkörper verlassen** wie sich **Ag⁺** und **Cl⁻** Ionen **aus der Lösung** an der Festkörperoberfläche **abscheiden** werden \Rightarrow das System befindet sich im **Gleichgewicht**.

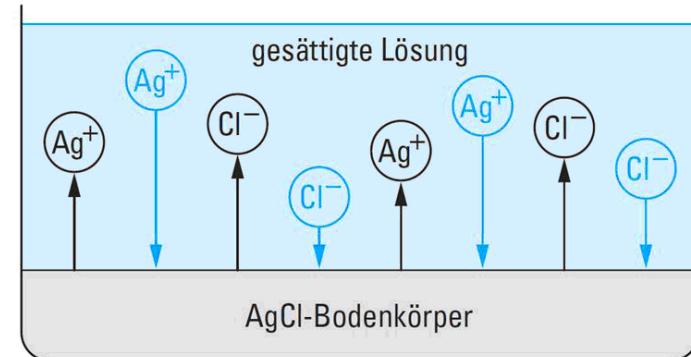
Für dieses Gleichgewicht gilt das **Massenwirkungsgesetz** (MWG):



$$K = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}$$

[AgCl] kann als **konstant** betrachtet werden und **zu K multipliziert** werden:

$$K \cdot [\text{AgCl}] = K_L = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$



K_L ist das **Löslichkeitsprodukt** und entspricht dem **Produkt der Konzentrationen** (Aktivitäten) der **Ionen** eines Salzes in einer **gesättigten Lösung**.

Wenn das **Produkt der Ionenkonzentrationen größer** ist als das **Löslichkeitsprodukt** ($[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] > K_L$), dann wird **AgCl ausfallen** solange **bis K_L erreicht** wurde.

Bringt man z. B. **festes AgCl in Wasser** so wird sich solange **AgCl lösen** bis das **Ionenprodukt** $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$ das **Löslichkeitsprodukt erreicht** hat \Rightarrow dann hat das System das Gleichgewicht erreicht.

Das Löslichkeitsprodukt ist abhängig von der Temperatur.

Unter **Löslichkeit** versteht man die **Menge eines Stoffes** (z. B. eines Salzes), die sich in eine bestimmte **Menge Wasser** (allg. Lösemittel) bei einer **gegebenen Temperatur** löst.

Das Löslichkeitsprodukt

Löslichkeitsprodukte einiger schwerlöslicher Stoffe in Wasser bei 25 °C.

| Halogenide | | Sulfide | | Sulfate | |
|---------------------------|--------------------|--------------------------|--------------------|--------------------------|--------------------|
| MgF_2 | $6 \cdot 10^{-9}$ | SnS | $1 \cdot 10^{-26}$ | CaSO_4 | $2 \cdot 10^{-5}$ |
| CaF_2 | $2 \cdot 10^{-10}$ | PbS | $3 \cdot 10^{-28}$ | SrSO_4 | $8 \cdot 10^{-7}$ |
| BaF_2 | $2 \cdot 10^{-6}$ | MnS | $7 \cdot 10^{-16}$ | BaSO_4 | $1 \cdot 10^{-9}$ |
| PbF_2 | $4 \cdot 10^{-8}$ | NiS | 10^{-21} | PbSO_4 | $2 \cdot 10^{-8}$ |
| PbCl_2 | $2 \cdot 10^{-5}$ | FeS | $4 \cdot 10^{-19}$ | | |
| PbI_2 | $1 \cdot 10^{-8}$ | CuS | $8 \cdot 10^{-45}$ | | Hydroxide |
| CuCl | $1 \cdot 10^{-6}$ | Ag_2S | $5 \cdot 10^{-51}$ | $\text{Be}(\text{OH})_2$ | $3 \cdot 10^{-19}$ |
| CuBr | $4 \cdot 10^{-8}$ | ZnS | $1 \cdot 10^{-24}$ | $\text{Mg}(\text{OH})_2$ | $1 \cdot 10^{-12}$ |
| CuI | $5 \cdot 10^{-12}$ | CdS | $1 \cdot 10^{-28}$ | $\text{Ca}(\text{OH})_2$ | $4 \cdot 10^{-6}$ |
| AgCl | $2 \cdot 10^{-10}$ | HgS | $2 \cdot 10^{-54}$ | $\text{Ba}(\text{OH})_2$ | $4 \cdot 10^{-3}$ |
| AgBr | $5 \cdot 10^{-13}$ | | | $\text{Al}(\text{OH})_3$ | $2 \cdot 10^{-33}$ |
| AgI | $8 \cdot 10^{-17}$ | | | $\text{Pb}(\text{OH})_2$ | $4 \cdot 10^{-15}$ |
| AgCN | $2 \cdot 10^{-14}$ | | | $\text{Mn}(\text{OH})_2$ | $7 \cdot 10^{-13}$ |
| Hg_2Cl_2 | $2 \cdot 10^{-18}$ | Li_2CO_3 | $2 \cdot 10^{-3}$ | $\text{Cr}(\text{OH})_3$ | $7 \cdot 10^{-31}$ |
| Hg_2I_2 | $1 \cdot 10^{-28}$ | MgCO_3 | $3 \cdot 10^{-5}$ | $\text{Ni}(\text{OH})_2$ | $3 \cdot 10^{-17}$ |
| | | CaCO_3 | $5 \cdot 10^{-9}$ | $\text{Fe}(\text{OH})_2$ | $2 \cdot 10^{-15}$ |
| | | SrCO_3 | $2 \cdot 10^{-9}$ | $\text{Fe}(\text{OH})_3$ | $5 \cdot 10^{-38}$ |
| | | BaCO_3 | $2 \cdot 10^{-9}$ | | |
| Chromate | | PbCO_3 | $3 \cdot 10^{-14}$ | $\text{Cu}(\text{OH})_2$ | $2 \cdot 10^{-19}$ |
| BaCrO_4 | $8 \cdot 10^{-11}$ | ZnCO_3 | $6 \cdot 10^{-11}$ | $\text{Zn}(\text{OH})_2$ | $2 \cdot 10^{-17}$ |
| PbCrO_4 | $2 \cdot 10^{-14}$ | Ag_2CO_3 | $6 \cdot 10^{-12}$ | $\text{Cd}(\text{OH})_2$ | $2 \cdot 10^{-14}$ |
| Ag_2CrO_4 | $4 \cdot 10^{-12}$ | | | | |

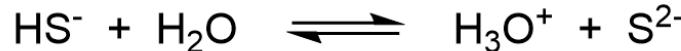
Das Löslichkeitsprodukt

⇒ Angewendet auf ein **schwerlösliches Metallsulfid**, z. B. **MnS**:



$$K_L(\text{MnS}) = [\text{Mn}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}]$$

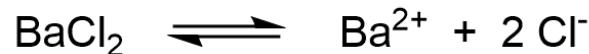
⇒ Die Konzentration von S^{2-} (**[S²⁻]**) wird bestimmt durch das Gleichgewicht:



⇒ **Im Sauren reicht** die Konzentration von **S^{2-} nicht aus**, damit $K_L(\text{MnS})$ überschritten wird und **MnS** ausfällt. **Im Basischen** ist **[S²⁻]** größer und **reicht zum Überschreiten von $K_L(\text{MnS})$ aus**.

Das Löslichkeitsprodukt kann genutzt werden, um **in Wasser sehr leicht lösliche Salze** wie z. B. **NaCl** oder **BaCl₂ aus Wasser umzukristallisieren** und damit zu reinigen.

Am **Beispiel von BaCl₂**:



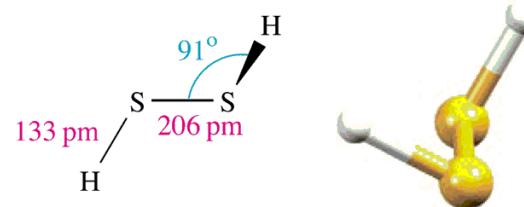
$$K_L(\text{BaCl}_2) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2$$

Versetzt man die wässrige **BaCl₂-Lösung** mit einer **Chloridquelle**, z. B. mit **konz. HCl**, dann **erhöht sich** die Chloridionenkonzentration (**[Cl^{-]}**), das Löslichkeitsprodukt **$K_L(\text{BaCl}_2)$** wird **überschritten** und **kristallines BaCl₂ fällt aus**.

Polyschwefel-Anionen

Polysulfane und Polysulfide:

H_2S_2 (Disulfan), entspricht dem (Dioxan) H_2O_2 .



Das Disulfidanion S_2^{2-} entspricht dem Peroxidanion O_2^{2-} .

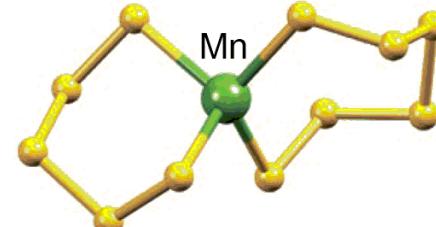
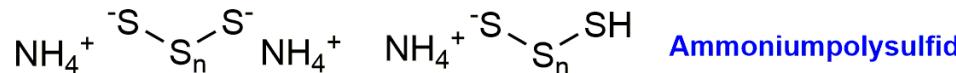
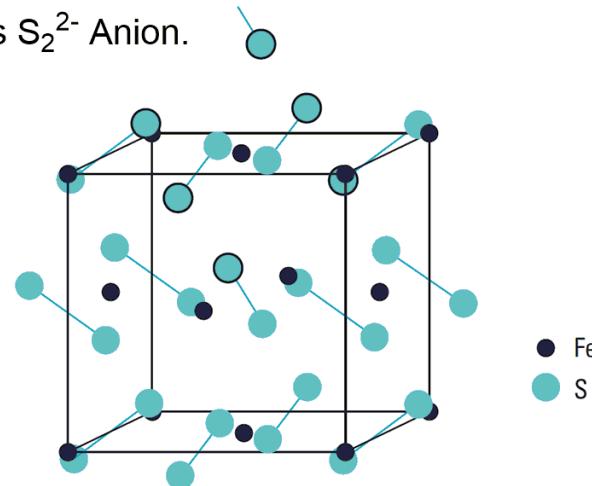
Metalldisulfide können formal als **Salze von H_2S_2** betrachtet werden.

Beispiel: Pyrit FeS_2 ein Eisen(II) Disulfid und enthält das S_2^{2-} Anion.

Oxidationszahl von Eisen in FeS_2 ist +II !!!

Höhere Polysulfidanionen S_n^{2-} ($n = 3, 4, 5, 6, \dots$)

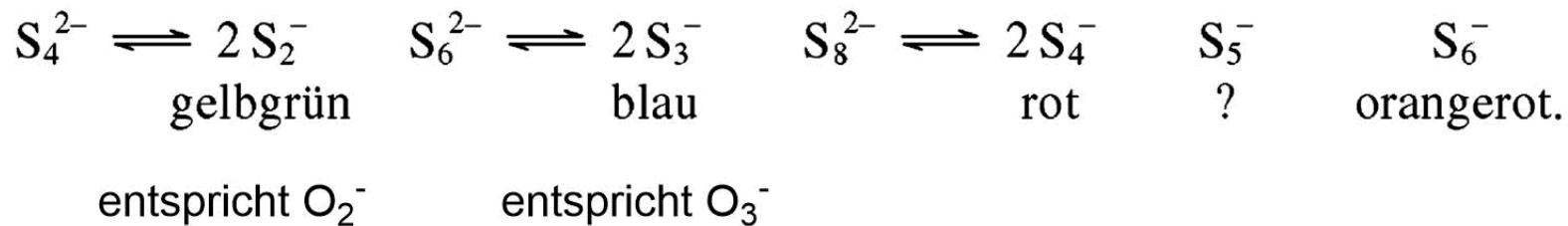
durch Reaktion von H_2S oder S^{2-} mit elementarem Schwefel S_8 :



Polyschwefel-Radikal anionen

Auflösen von Salzen von **Polysulfidanionen** in **polaren Medien**: Aceton, DMF, DMSO
⇒ Bildung von **farbigen Lösungen**.

Die Farbe geht auf die Anwesenheit von **Polysulfid-Radikal anionen** zurück:



Die Polysulfid-Radikal anion S_3^- ist für die **blaue Farbe** im **Lapislazuli** verantwortlich:



Oxide und Oxosäuren des Schwefels

Schwefeldioxid SO_2 :

Herstellung:

⇒ **Grosstechnisch** durch **Verbrennung von Schwefel**:



⇒ Durch **Rösten** von **schwefelhaltigen Erzen** (Pyrit):



⇒ **Im Labor** aus **NaHSO_3** (Natriumhydrogensulfit) und **Säure**:

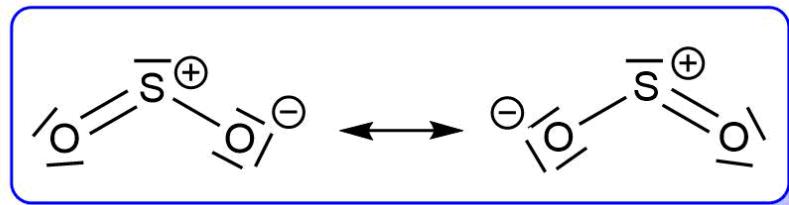


⇒ Durch **Reduktion** von **Schwefelsäure** mit **Kupfer**:



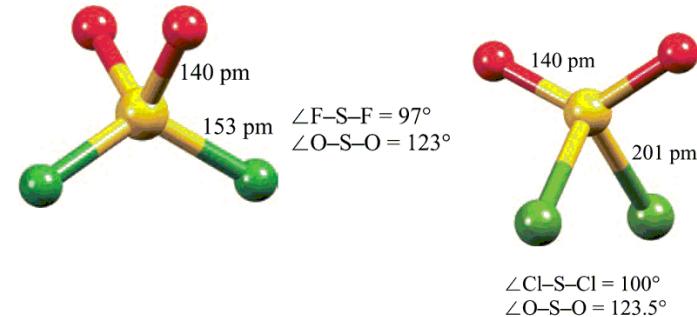
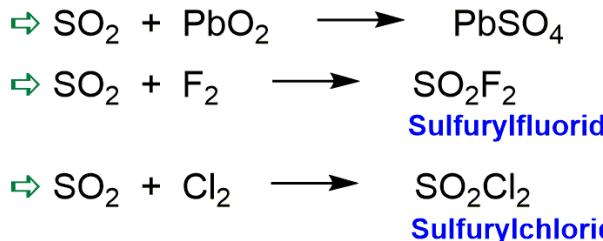
SO_2 ist ein **farbloses, stechend riechendes, giftiges** und **nicht brennbares Gas**, leicht löslich in Wasser.

Das SO_2 -Molekül ist **gewinkelt** (VSEPR):



Oxide und Oxosäuren des Schwefels

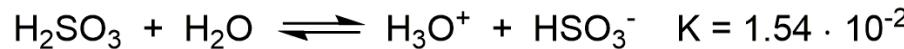
SO_2 ist ein **Reduktionsmittel**:



SO_2 ist das **Anhydrid der Schwefeligen Säure "H}_2\text{SO}_3"**



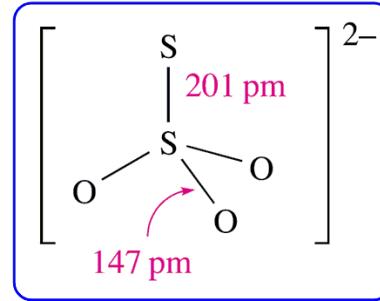
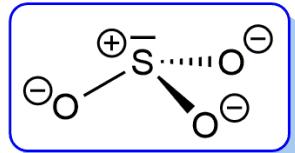
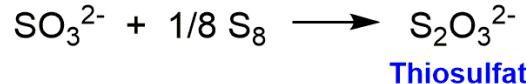
Die Schweflige Säure ist **nicht stabil** bezüglich einer Zersetzung in SO_2 und **Wasser**.



Die **Salze** der Schwefeligen Säure - die **Hydrogensulfite** und **Sulfite** - sind **herstellbar** und **stabil**.



Das **Sulfitanion**, SO_3^{2-} , ist **pyramidal** gebaut (VSEPR!) und ein **starkes Reduktionsmittel**:

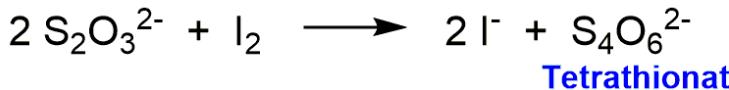


Oxide und Oxosäuren des Schwefels

Das Thiosulfat $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ist das **Anion der Thioschwefelsäure** $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

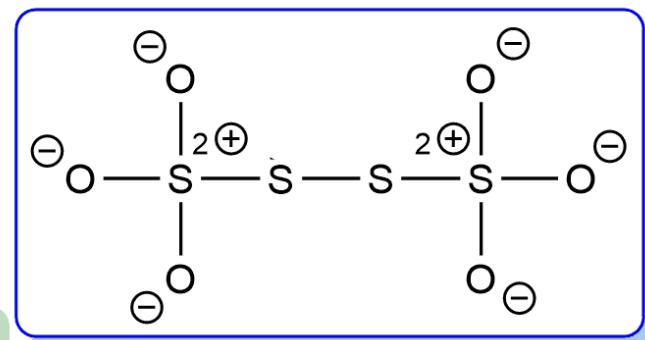
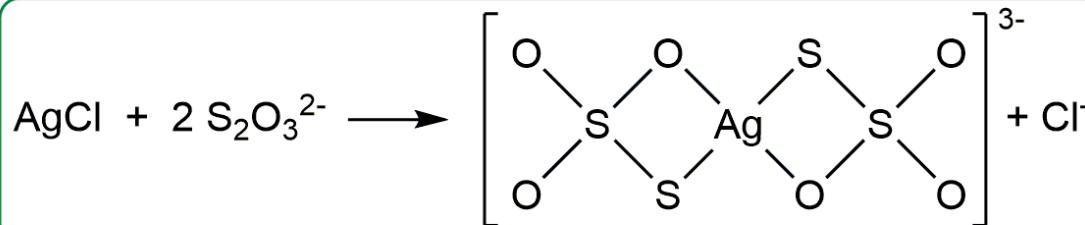
Sie ist **nicht stabil** und zersetzt sich in **Schwefel**, SO_2 und H_2O .

Das Thiosulfatanion $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ spielt eine Rolle in der **Iodometrie**:



Natriumthiosulfat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, war beim **Fixievorgang** in der **Photographie** von Bedeutung \Rightarrow **Fixiersalz**

Dabei wirkt es als **zweizähniger Ligand** und **komplexiert** das **Silber**:



Zähnigkeit von Liganden: **Zahl der Atome, die an das Metall koordinieren**.

\Rightarrow **Einzähniger** Ligand \Rightarrow koordiniert über **ein Atom**, z. B. H_2O in $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

\Rightarrow **Zweizähniger** Ligand \Rightarrow koordiniert über **zwei Atome**

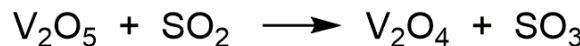
\Rightarrow **Sechszähniger** Ligand \Rightarrow koordiniert über **sechs Atome**, z. B. **EDTA** (im Titriplex).

Oxide und Oxosäuren des Schwefels

Schwefeltrioxid SO_3 :

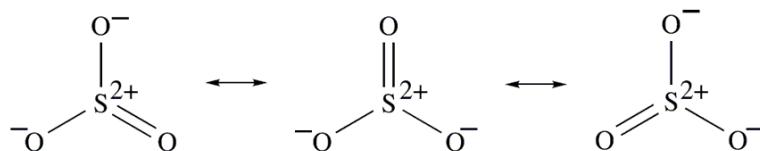
Grosstechnisch durch Oxidation von SO_2 mit O_2 ;
Reaktion zu **langsam** ⇒ muss **katalysiert** werden
⇒ **Kontaktverfahren**.

Katalysator: Vanadiumpentoxid V_2O_5 vermischt mit Kaliumdisulfat $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ als **Aktivator** auf porösem SiO_2 als **Trägermaterial**.

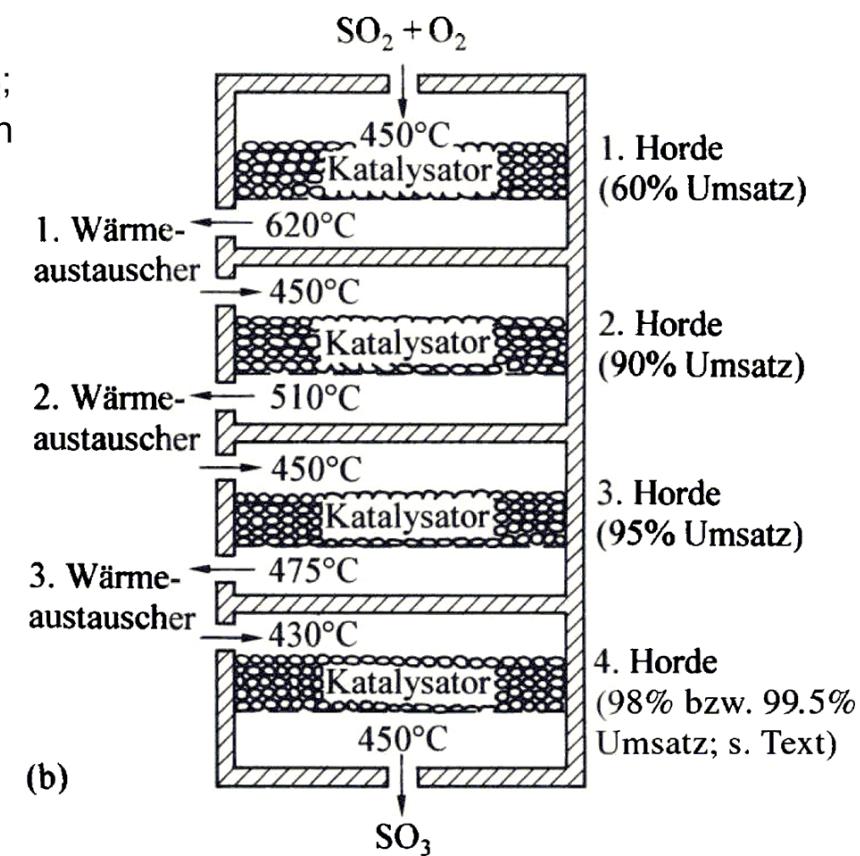
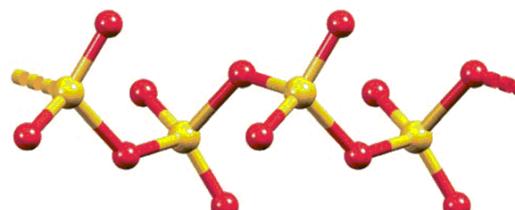


Erhaltenes SO_3 wird zur **Synthese** von Schefelsäure H_2SO_4 verwendet.

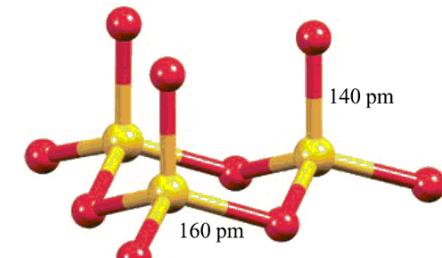
SO_3 ist in der **Gashpase monomer** und **trigonal planar** (VSEPR!).



Polymeres SO_3 : $(\text{SO}_3)_n$; **unendliche Ketten**.



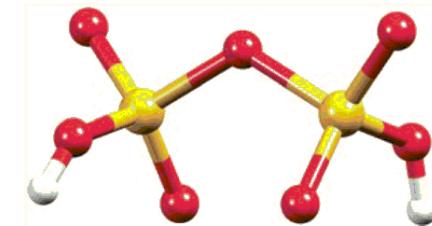
Trimeres SO_3 : $(\text{SO}_3)_3$; **sechsgliedriger Ring in Sesselform**.



Oxide und Oxosäuren des Schwefels

Synthese von H_2SO_4 aus SO_3 und **Wasser** kann **nicht direkt** erfolgen, weil **gasförmiges SO_3** von Wasser nur **sehr langsam** aufgenommen wird \Rightarrow Umweg über die **Dischwefelsäure** $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

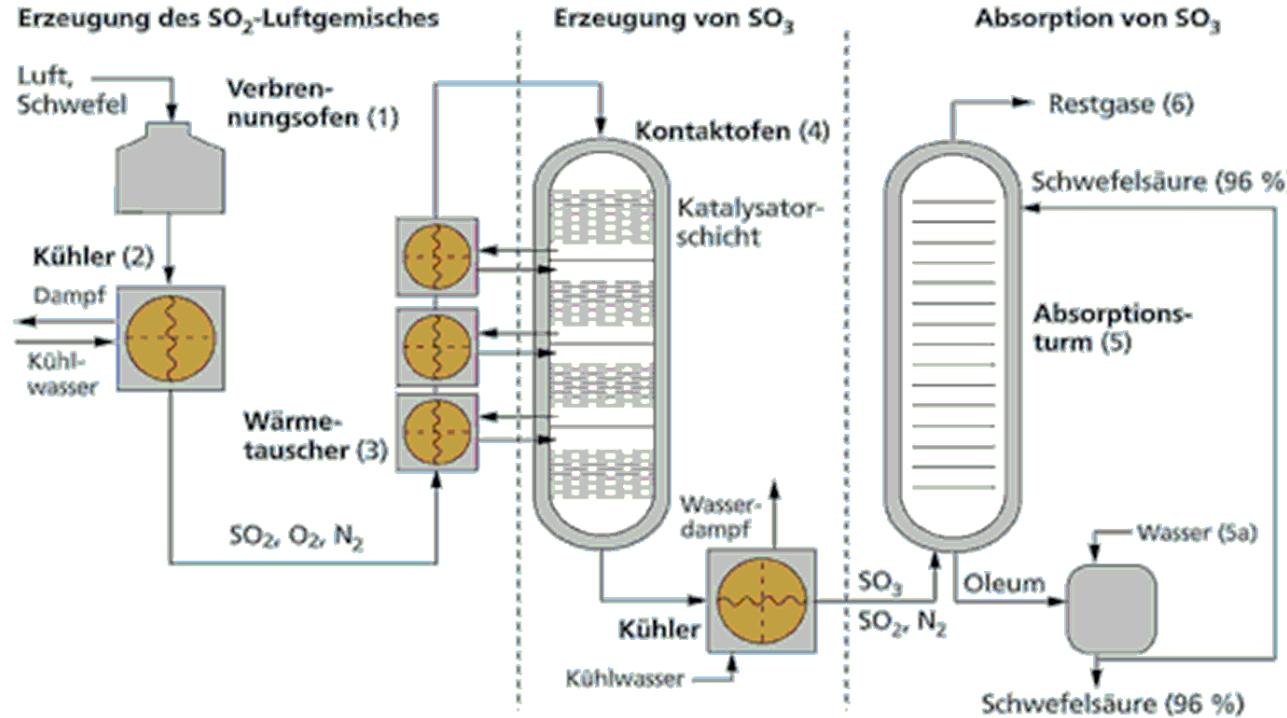
\Rightarrow Einleiten von SO_3 in 98 %-ige H_2SO_4 :



\Rightarrow **Hydrolyse** von Dischwefelsäure zu Schwefelsäure:



Schwefelsäuresynthese



Schwefelsäureanlage von BASF in Belgien



Schwefelsäure – seit langem bekannt ...

Schwefelsäure wurde erstmals **1450** von **Basilius Valentinus** erhalten.

Die Oxidation von SO_2 zu SO_3 am **V_2O_5 -Kontakt** verdanken wir **Clemens Winkler** (1873), die **praktische** Umsetzung **Rudolf Knietsch**.



Clemens Winkler
(1838-1904)



Rudolf Knietsch
(1854-1906)



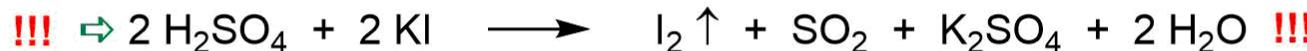
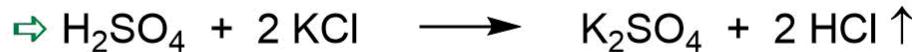
Basilius Valentinus

H_2SO_4 ist heute die **billigste in großer Menge beziehbare Säure**.

Schwefelsäure kann oxidieren

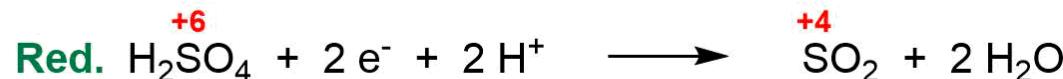
Schwefelsäure ist eine **starke zweibasige Säure**.

Konzentrierte Schwefelsäure kann auch als **Oxidationsmittel** wirken !!!



Das entstehende **Wasser** wird durch überschüssige H_2SO_4 **gebunden**;
nach **Le Chatelier** verschiebt sich das **Gleichgewicht nach rechts**!

Aufstellung von **Redox-Teilgleichungen**: a) **Edukte / Produkte**; b) **Ox-Zahlen**, was oxidiert, was reduziert; c) **Elektronenbilanz**; d) **Ladungsbilanz**; e) **Massenbilanz**.

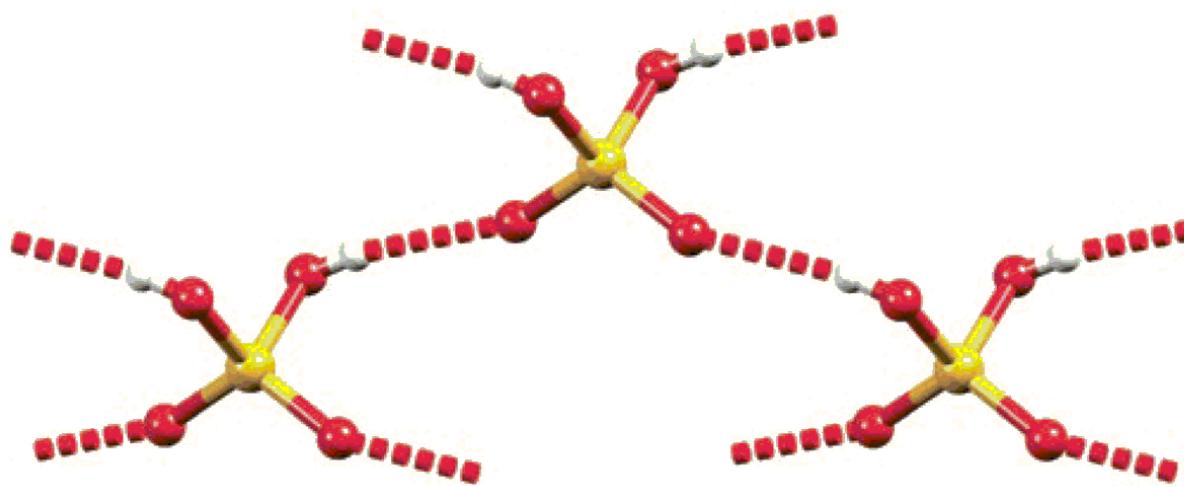


HI entsteht aus KI und H_2SO_4 :

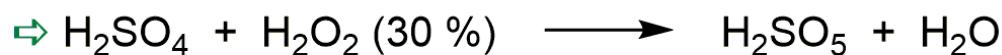
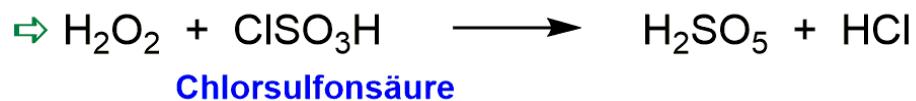


Oxide und Oxosäuren des Schwefels

Kristallstruktur von Schwefelsäure: **3D Netzwerk** von über **H-Brückenbindungen** miteinander verbundenen H_2SO_4 -Molekülen.



Peroxoschwefelsäure H_2SO_5 (Carosche Säure):



H_2SO_5 wurde früher zum **Reinigen von Glasgeräten** verwendet; ist allerdings **nicht stabil** \Rightarrow **spontane Zersetzung!**