

Hinweis

Bei dieser Datei handelt es sich um ein Protokoll, das einen Vortrag im Rahmen des Chemielehramtsstudiums an der Uni Marburg referiert. Zur besseren Durchsuchbarkeit wurde zudem eine Texterkennung durchgeführt und hinter das eingescannte Bild gelegt, so dass Copy & Paste möglich ist – aber Vorsicht, die Texterkennung wurde nicht korrigiert und ist gerade bei schlecht leserlichen Dateien mit Fehlern behaftet.

Alle mehr als 700 Protokolle (Anfang 2007) können auf der Seite http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html eingesehen und heruntergeladen werden.

Zudem stehen auf der Seite www.chids.de weitere Versuche, Lernzirkel und Staatsexamensarbeiten bereit.

Dr. Ph. Reiß, im Juli 2007

Diverse Erscheinungsformen des elementaren Schwefels



Einführende Bemerkungen:

- Elektronenkonfiguration im Grundzustand $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

n					
1	s				
		p			
1	1↓				
2	1↓	1↓	1↓	1↓	
3	1↓	1↓	1	1	d
					□

- Schwefel besitzt bei Zimmertemp. zum Unterschied zu seinem Homologen, dem Sauerstoff (gasförmig) eine feste Konsistenz.
 → Grund: wesentlich größeres Molekulargewicht des elementaren Schwefels gegenüber dem Sauerstoff (S_8 -Moleküle gegenüber O_2 -Molekülen)

Die ausgeprägte Neigung des elementaren Schwefels, zumindest in seiner thermodynamisch stabilsten Form, derart hohe Molekulargewichte auszubilden, resultiert aus der geringen Tendenz der Schwefelatome zur Ausbildung von $P\pi - P\pi$ Doppelbindungen.

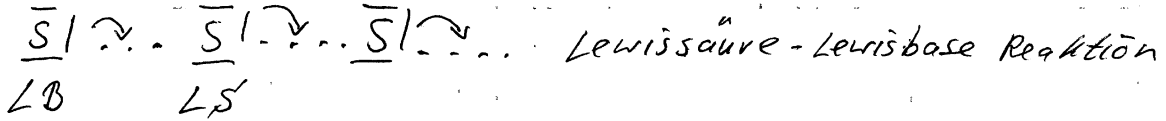
→ Ausnahme: $CS_2 \Rightarrow$ „Doppelbindungsregel“

Andererseits besteht beim Schwefel die Möglichkeit einer Schalenenerweiterung durch Heranziehung seiner d-Orbitale und damit zur Ausbildung von $P\pi - d\pi$ Doppelbindungen (z. B. H_2SO_4 - oder SO_2 -Molekül).

Im Normalfall jedoch zeigen die Schwefelatome - hierin ganz ähnlich dem Kohlenstoff, mit welchem sie auch in der Elektronegativität ($C \rightarrow 2,5$; $S \rightarrow 2,5$) übereinstimmen, ein auffallendes Bestreben zur

Kettenbildung unter Knüpfung kovalenter σ -Bindungen.

Das Ziel einer abgeschlossenen Edelgas Konfiguration erreicht der Schwefel also durch Aneinanderreihung von Atomen wobei je ein freies Elektronenpaar des einen Atoms in die Oktetlücke des benachbarten Atoms eingreift.



- Kettenbildungsverhalten des Schwefels auch aus energet. Sicht plausibel

→ Bindungsenergie S-S-Einfachbindg. : 267,1 kJ/mol*

C-C - " : 354,2 kJ/mol

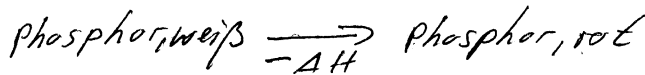
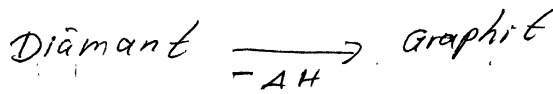
* nur ca. 25% geringer als die der C-C-Einfachbindung

Man unterscheidet generell bei den Zustandsformen = Modifikationen

→ a.) enantiotrope Modifikationen
(wechselseitig in einander überföhrbar)
⇒ beim Schwefel

b.) monotrope Modifikationen
(nur einseitig umwandelbar, und zwar stets vom thermodynam. instabileren Zustand in den stabileren Zustand)

⇒ bei den Systemen:



Versuch 1. Untersuchung des Verhaltens des Schwefels (rhombischer, α -Schwefel) bei tiefen Temperaturen

- Eintauchen eines Reagenzglases mit „Schwefelblume“ in ein Dewargefäß mit flüssiger Luft

Ergebnis: Schwefel büßt seine Farbe ein und wird schneeweiß

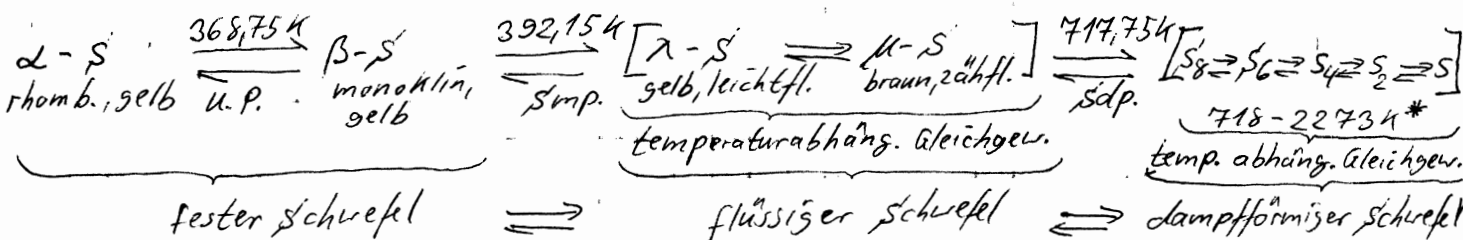
Deutung: Die Farbe des Schwefels wird nach Untersuchungen von Meyer, ausgehend von der Temp. der flüssigen Luft (83 K) mit zunehmender Temp. immer stärker, weil eine regelmäßige Rotverschiebung der Absorptionskante und damit Intensivierung der sichtbaren Absorption bedingt durch zunehmende thermische Population angeregter Schwingungszustände von S_8 -Molekülen und später auch Absorption höherer Polymerer stattfindet.

Versuch 2. Verhalten des rhomb.- α -Schwefels bei höheren Temperaturen

- erhitzen zweier Reagenzgläser mit Schwefelpulver in der Bunsenflamme bis zum Sieden der Schwefelschmelze

Ergebnis: λ -Schwefel, „plastischer Schwefel“
durch Eingießen der Schwefelschmelze in kaltes Wasser

Deutung:



U. P. : Umwandlungspunkt

Chemie in der Schule, www.chemie.de
Schmelzpunkt der Dampfdruckkurven von α -S und β -S

* 2273 K : Temperatur bei der die S_2 -Moleküle in S-Atome gespalten werden.

Das temperaturabhängige Gleichgewicht des flüssigen Schwefels verschiebt sich bei steigender Temperatur ~~immer~~ immer weiter in Richtung auf den μ -Schwefel.

Der „plastische Schwefel“ stellt nichts anderes dar als eine „unterkühlte Schmelze“, in welcher mindestens die beiden Molekelarten S_7 und S_8 vorliegen. Daneben kann der plast. Schwefel unter Umständen noch den ~~bereits erwähnten~~ ^{sogenannten} π -Schwefel enthalten. Dieser bildet sich vermutlich bei Temperaturen kurz unterhalb des Siedepunktes. Seine Struktur ist nicht genau bekannt, man vermutet jedoch S_4 -Moleküle. Der π -Schwefel soll sehr dünnflüssig sein.

Der plastische μ -Schwefel erhärtet mit der Zeit zu dem gleichfalls CS_2 -unlöslichen μ -Schwefel, welcher heute ausgedehnte Verwendung bei der Vulkanisation des Kautschuks findet. S_8 -Schwefel wandelt sich langsam in S_2 um. Durch Einbau von Phosphor, z.B. durch Zugabe von Diphosphor-pentasulfid, P_2S_5 , kann der plast. Schwefel für mehrere Wochen stabilisiert werden; vermutlich als Folge der Vernetzung der Schwefelketten über die Phosphoratome!

Versuch 3. Darstellung von γ -Schwefel

- Herstellung einer gesättigten, heißen, äthanolischen Schwefellösung und ein gießen dieser Lösung in ein vorgekühltes Reagenzglas

Ergebnis: Bildung monoklin kristallisierender, hellgelben fast farblosen, perlmutterartig glänzenden γ -Schwefels

Der Festpkt. dieser Modifikation liegt bei 379,95 K. Vermutlich bildet sich bei der Kristallisation von Schwefel aus der Schmelze gemäß der Ostwaldschen Stufenregel zunächst immer auch γ -Schwefel, der jedoch nur dann erhalten bleibt, wenn keine Keime von α -Schwefel oder β -Schwefel vorhanden sind.

Die Ostwaldsche Stufenregel besagt, daß ein System nicht unmittelbar vom dem energiereichsten (instabilen) in den energieärmsten (stabilen Zustand) übergeht, sondern zunächst einen oder mehrere Zustände mit mittlerem Energiegehalt durchläuft.

Die gelblich-weißen, monoklinen Kristallblättchen sind sehr instabil und wandeln sich daher sehr leicht in α -Schwefel um.

Struktur des Schwefelmodifikationen

Schwefelatome besitzen sechs Außenelektronen, wovon die zwei ungespaarten 3p-Elektronen zur Ausbildung kovalenter 3-Bindungen zu den Nachbaratomen benutzt werden, was zur Bildung von Ketten führt. Diese Ketten können jedoch nicht linear sein, sondern müssen einen Winkel aufweisen, da jedes Schwefelatom für die 3-Bindungen zu den Nachbarn jeweils zwei senkrecht zueinander orientierte p-Orbitale betätigt.

Die gebildeten Zick-zack-Ketten des Schwefels sind aber auch nicht planar, denn jedes Schwefelatom hat noch zwei freie Elektronenpaare, welche die freie Drehbarkeit um die Schwefel-Schwefelbindung behindern und so einen Diëderwinkel $\varphi \approx 100^\circ$ bedingen.

Unter dem Diëderwinkel sei dabei der Winkel verstanden den die Ebenen von jeweils drei, der aus einem Kettenabschnitt betrachteten vier Atome gegeneinander bilden. Je nachdem ob man von der Ebene der ersten drei Atome aus um zu vierten Atom zu gelangen nach oben oder nach unten gehen muß, hat man den Anfang einer rechtsgängigen bzw. linksgängigen Helix vor sich. Schwefelketten sind demnach helixkonfiguriert. Eine Helix der Steigung Null führt zum gewellten Ring. Einen derartig gewellten Ring finden wir beim achtgliedrigen und aus diesem Grunde auch "Cyclo-octaschwefel" genannten α -Schwefel vor.

Dieser Ring ist kronenförmig gebaut. : - jeweils 2 Ebenen von 4 Schwefelatomen sind übereinander angeordnet.

- die beiden quadrat. Ebenen, an deren Eckpunkten sich die Schwefelatome befinden sind gegeneinander um 45° verdreht. Der Abstand der Schwefelatome innerhalb einer Ebene beträgt $0,338 \text{ nm}$. Der Abstand zwischen den Ebenen: $0,115 \text{ nm}$. $\gamma = 98^\circ$, $\beta \approx 108^\circ$
S-S Abstand $\approx 0,206 \text{ nm}$

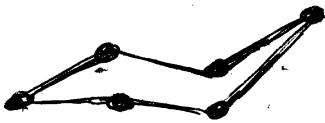
monokliner γ -Schwefel und β -Schwefel liegen ebenfalls als S_8 -Ringe vor.

Flüssiger Schwefel enthält bis etwa 432 K vorwiegend S_8 -Moleküle.

Beim weiteren Erhitzen der Schmelze wird diese hochviskos und dunkelrot, weil dann der größte Teil der S_8 -Ringe thermisch gespalten ist.

Dabei bilden sich neben größeren Ringen (S_8, S_{10}, S_{12}) auch Kettenradikale, die sich untereinander aufknäulen und zum Teil wieder verbinden, so daß längere Ketten von S-Atomen entstehen.

Gewissermaßen etwas „außerhalb“ des normalerweise vorgestellten Schwefelsystems steht der bereits seit 80 Jahren als wenig beachtete Laboratoriumskuriosität bekannte Cyclohexaschwefel.



S-S Abstand $\approx 0,206 \text{ nm}$

$\beta \approx 102^\circ$

$\gamma \approx 175^\circ$

relativ gut löslich in CCl_4
im Gegensatz zu S_8 -Schwefel

Seine sesselförmigen Moleküle bilden leuchtend orangegelbe Kristalle.

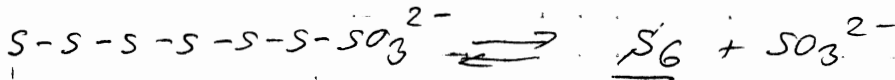
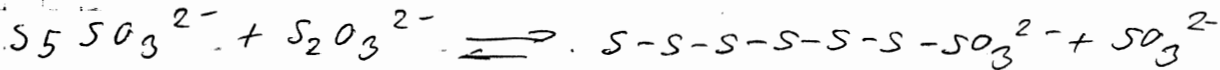
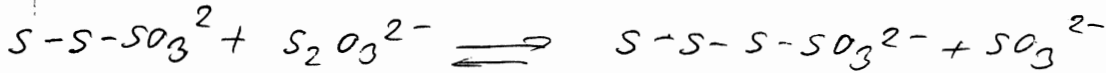
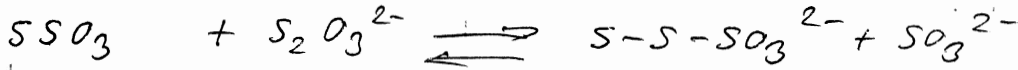
Der 6-er Ring weist eine erhebliche Ringspannung auf und ist daher 1. sehr reaktionsfreudig und 2. extrem lichtempfindlich.

Versuch 4 Darstellung von Cyclohexaschwefel

- In ein auf -10°C vorgekühltes Reagenzglas mit konz. HCl wird unter Rühren eine gesättigte $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösg. schnell eingegossen. Der Niederschlag, hauptsächlich S_8 -Schwefel,

wird in der wässrigen Phase abgetrennt und mit CCl_4 extrahiert. Eindampfen des CCl_4 -Extraktes in Porzellanschale mit Föhn.

Ausgehend von der sich zunächst bildenden Thiochwefelsäure wird stufenweise eine zunehmend länger kettig werdende Sulfanmonosulfonsäure aufgebaut, bis die Kette lang genug geworden ist für einen intramolekularen Angriff des endständigen Schwefelatoms am anderen Ende der Sulfankette, der zum Austritt eines Sulfit-Ions unter Ringschluß führt.



Bei Gegenwart von ~~sehr~~ genügend Sulfit-Ionen laufen die obigen Gleichgewichtsreaktionen in umgekehrter Richtung ab \Rightarrow nucleophiler Sulfitabbau des Schwefels.

Bereits geringe Lichteinwirkung wandelt S_6 sowohl in festem Zustand als auch in Lösung in S_8 -Schwefel um. Hierbei bilden sich aus den aufbrechenden Sechsringen erst längere Helixmoleküle, die sich in einem besonderen Vorgang zu Achterrängen „abwickeln“.

Versuch 5 Zwischenversuch: Beeinflussung des Viskositätssteigerungspunktes in der Schwefelschmelze durch Zusatz von elementarem Jod.

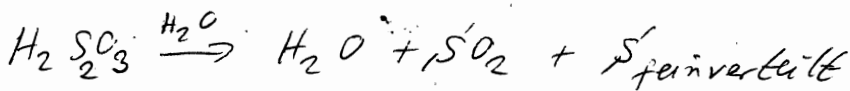
— es wird ein mit Jod, elementar dotiertes Reagenzglas \rightarrow Inhalt Schwefelblume + Jodelementar, zusammen mit einem Vergleichsreagenzglas (reine Schwefelblume) in der Bunsenflamme auf die Schmelztemp. des Schwefels gebracht. In dem Moment wo in dem Vergleichsreagenzglas der Viskositätsprung erfolgt werden beide Reagenzgläser über einem Becherglas mit kaltem Glas herumdrehet (180°).

Ergebnis: „Jod-dotiertes“-Reagenzglas entleert seinen flüssigen Inhalt in das Becherglas während im Vergleichsreagenzglas die Schwefelschmelze verbleibt.

Deutung: Durch die Zusage von Jod werden die radikalischen Schwefelkettenenden des μ -Schwefels vermutlich unter Bildung von S-S-Bindungen stabilisiert. Eine Polymerisation der Ketten zum eigentlich μ -Schwefel wird dadurch stark behindert. \Rightarrow „Stabilisierung der radikalischen Ketten“

Versuch 6: Schwefel in kolloidaler Lösung - Tyndall-Effekt
Küvette 21, Projektor

Ein Schwefelkolloid läßt sich durch Zersetzung einer $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. durch verdünnte Schwefelsäure darstellen! Die sich zunächst bildende Thiochwefelsäure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ist sehr instabil und zerfällt in Gegenwart von Wasser zu ebenfalls instabiler Schwefliger Säure und feinverteiltem, kolloidalem Schwefel.



Während bei „echten“ Lösungen (Partikeldurchmesser bis zu 1nm) ein hindurchgeschickter Lichtstrahl bei seitlicher Beobachtung unsichtbar bleibt („opt. leere Flüssigkeit“), kann man in dispers kolloidalen Lösungen (Partikeldurchmesser $> 1\text{nm} < 100\text{nm}$) seinen Gang verfolgen, da die kleinen Partikelchen das Licht nach allen Richtungen zerstreuen, so daß seitlich eine leuchtende Trübung zu beobachten ist.

Literatur:

Stapf/Rossa : chem. Schulversuche, Teil 1. Nichtmetalle, 1976
 Struck : chem. Demonstrationsversuche in der Projektion, 1973
 Hollemann-Wiberg : Lehrbuch der anorgan. Chemie 71.-80. Aufl., 1971
 81.-90. Aufl., 1976
 H. Remy : Lehrbuch der anorg. Chemie Bd. 1, 12. Aufl. 1964
 Brockhaus-ABC-Chemie; 3. Aufl. 1964, Leipzig Bd. 2
 Cotton/Wilkinson : Anorgan. Chemie, 3. Aufl. 1974
 Hofmann, Rastbach : Anorgan. Chemie, 21. Aufl., 1973
 H. R. Christen : Grundlagen der allgem. u. anorg. Chemie, 4. Aufl., 1973

Max Schmidt, Elementarer Schwefel - ein aktuelles Problem in Theorie und Praxis
Angew. chem. 85 (11), 1973