

Modifikationen von Schwefel und Selen

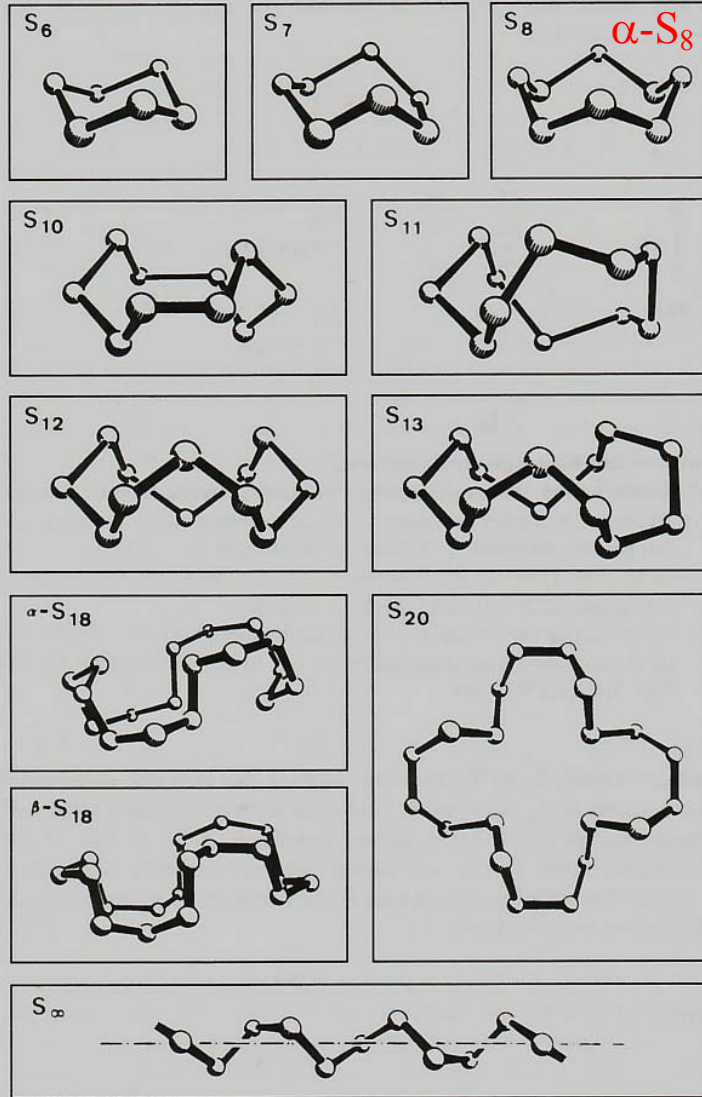
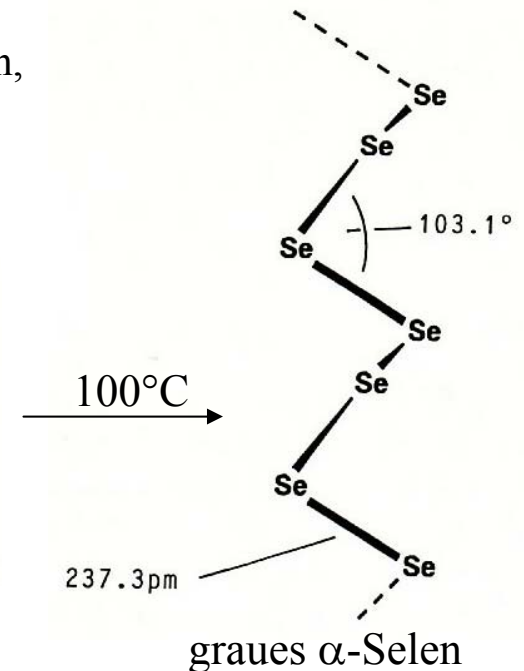
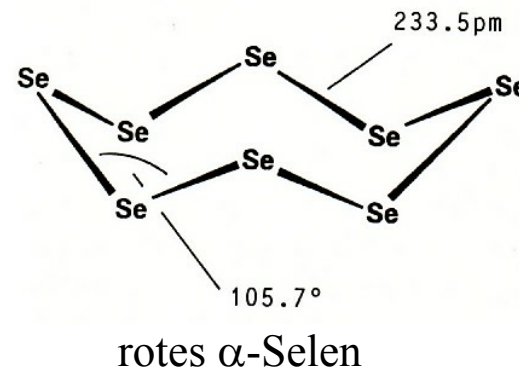


Abb. 8.7 Molekülstrukturen der Schwefelhomocyclen S_6 , S_7 , S_8 , S_{10} , S_{11} , S_{12} , S_{13} , S_{18} , S_{20} sowie des polymeren S_∞ , ermittelt durch Röntgenstrukturanalysen von Einkristallen.

- ⇒ Schwefel, Selen und Tellur zeigen eine hohe Tendenz zur Kettenbildung
- ⇒ wichtige Muster in S-Ringen sind S_5 Einheiten
- ⇒ die thermodyn. stabilste Form des Schwefels ist orthorhombischer Schwefel (α - S_8), gelb, kristallin (s), bei 367 K \rightarrow β - S_8 , α - S_8 und β - S_8 beide aus Achtringen aufgebaut
- ⇒ rotes α - Se_8 , β - Se_8 und γ - Se_8 : alle aus gewellten Se_8 -Ringen aufgebaut
- ⇒ graues Selen: hexagonal, aus helikalen, polymeren Ketten aufgebaut, thermodynamisch, stabilste Form von Se.
- ⇒ Se_6 , Se_7 und auch andere bekannt



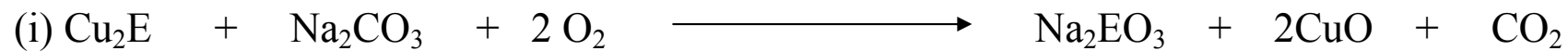
100°C

Gewinnung der Chalkogene

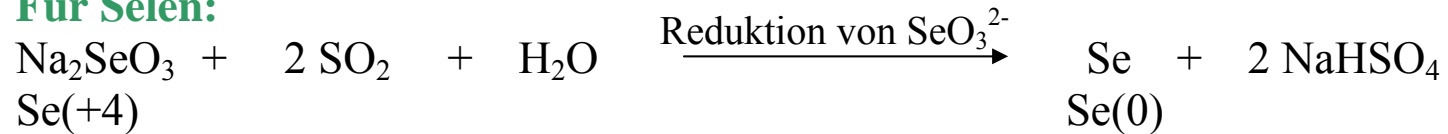
⇒ Schwefel:

- (i) aus großen Lagerstätten abgebaut (Vulkane!)
- (ii) aus Pyrit (FeS_2 , Fe(II+))
- (iii) aus Mineral Sulfiden

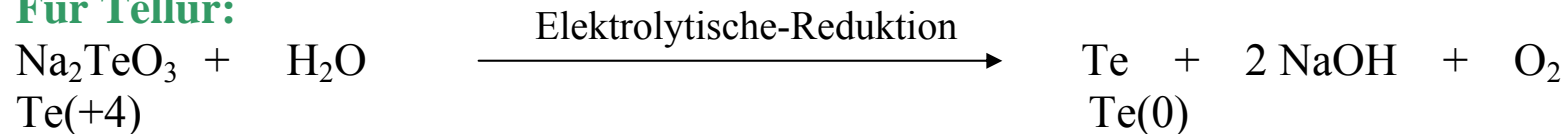
⇒ Selen & Tellur:



Für Selen:

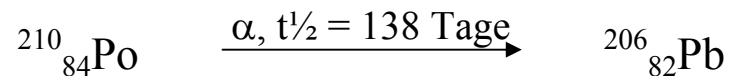


Für Tellur:



⇒ Polonium:

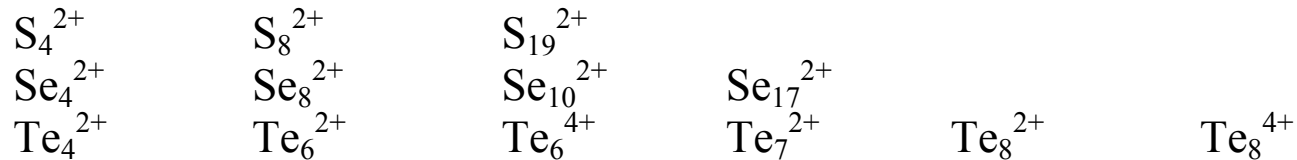
Alle Polonium-Isotope sind radioaktiv, der radioaktive Zerfall folgt nach:



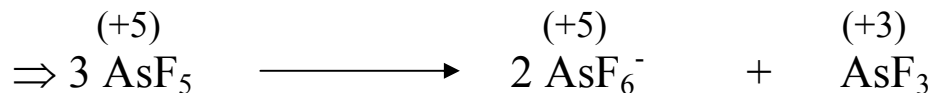
Homopolyatomare Chalkogen-Kationen

⇒ ‘Bereits 1798 berichtete *Klaproth*, dass Tellur, welches in normaler 98%-iger Schwefelsäure gelöst wurde, eine karminrote Lösung erzeugte. Ebenfalls wurde bereits 1804 beobachtet, dass Schwefel in Oleum gelöst abhängig von der Konzentration des Oleums und der Reaktionszeit blaue, rote und gelbe Lösungen erzeugte Es konnte jetzt gezeigt werden, dass all diese Farben auf der Anwesenheit verschiedener polyatomarer Kationen von Schwefel, Selen oder Tellur beruhen’.

⇒ Strukturell identifizierte Chalkogen-Kationen:



⇒ Vergleich mit Sauerstoff (nur O_2^+ ist bekannt, siehe Sauerstoff-Vorlesung)



As(V) wird reduziert ($\text{AsF}_5 \rightarrow \text{AsF}_3$); AsF_6^- = Oktaeder, As-Atom relativ gut durch die F-ständigen freien EP's sterisch abgeschirmt; relativ groß und weniger Wechselwirkungen mit dem Kation deswegen reagiert es nicht mit dem Kation.

Anorganische Aromatizität

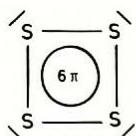


Abbildung 1-27. Valenzstrichformel und Elektronenzählweise für S_4^{2+} :

Zahl der Valenzelektronen:	$4 \times 6 = 24$
Zahl der σ -Elektronen:	8 - 8
Zahl der „lone pairs“:	4 - 8
Zahl der Ladungen:	2 - 2
Zahl der π-Elektronen	6

Nach Hückel ist ein planares Ringmolekül aus gleichartigen Atomen ein Aromat, wenn $4n + 2$ Elektronen in den π -Orbitalen vorhanden sind ($n = 0, 1, 2, \dots$)

Das S_4^{2+} -Kation in $S_4(AsF_6)_2$

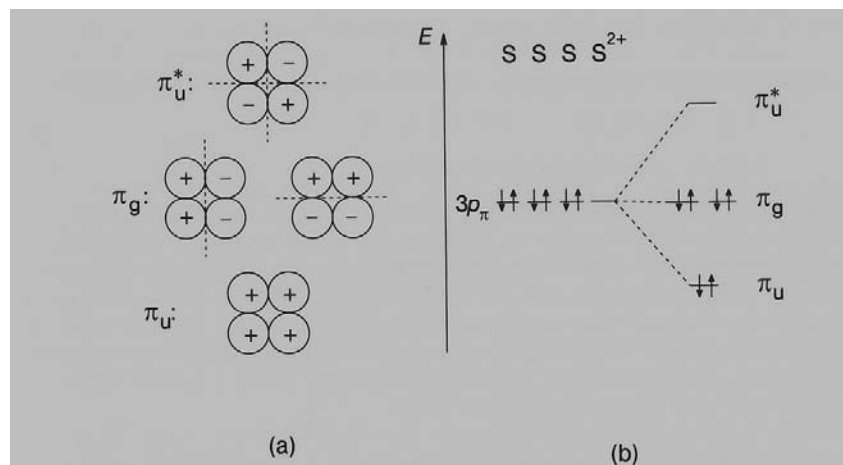
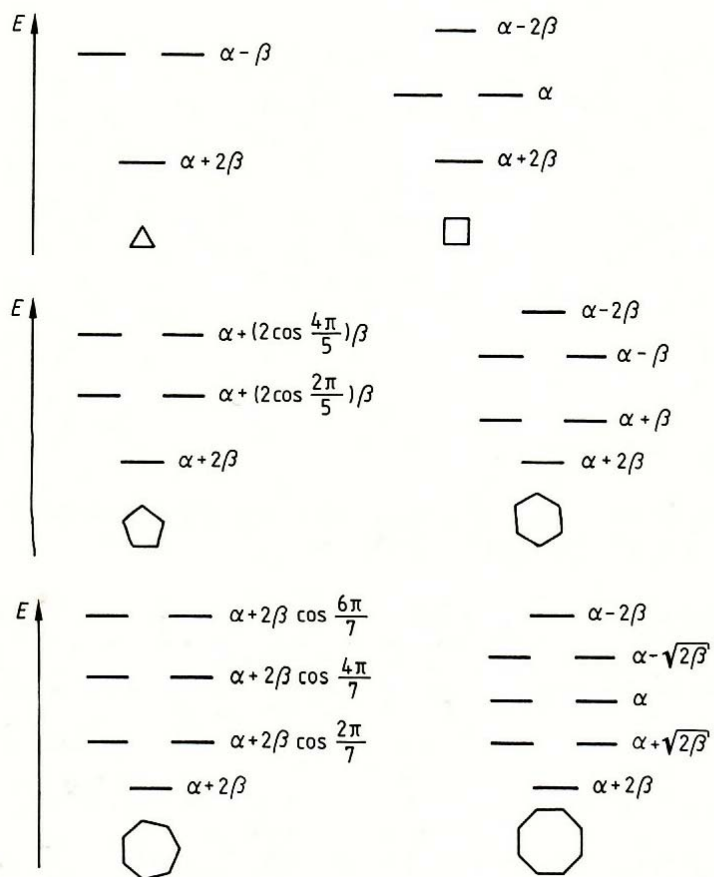
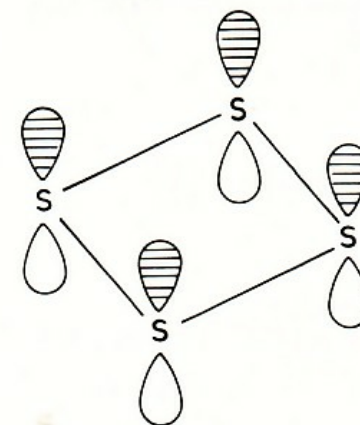
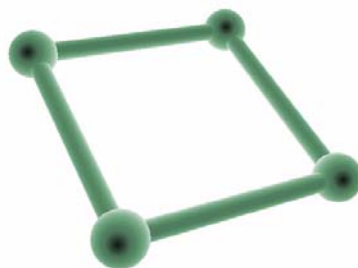
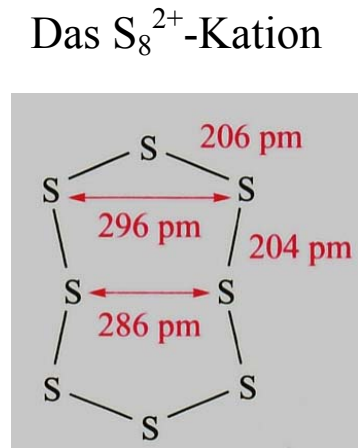
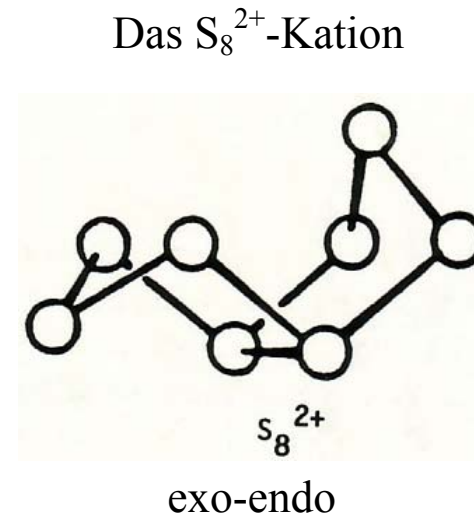
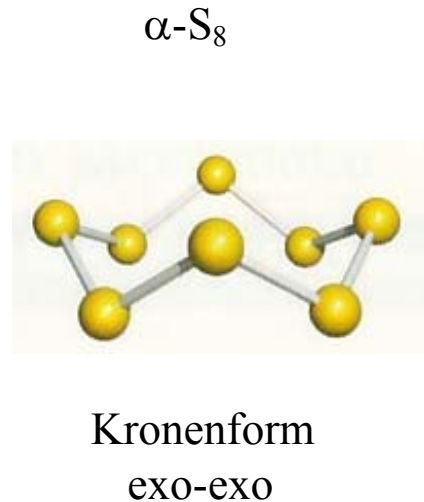
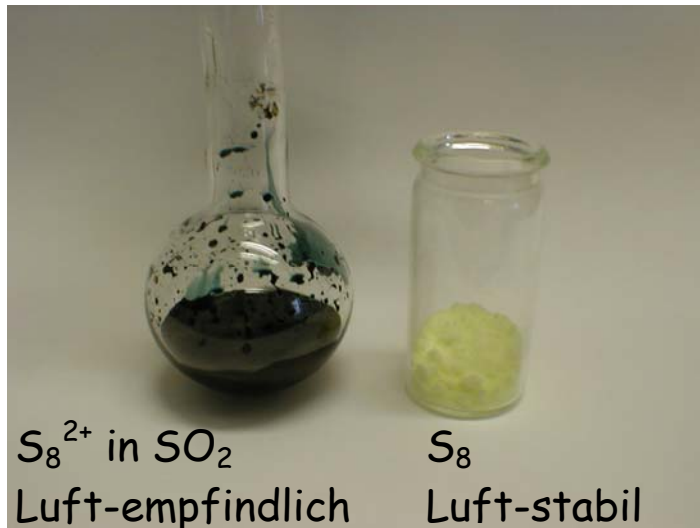


Abb. 8.10 Die π -Bindung im quadratischen Kation S_4^{2+} .
 (a) Linearkombinationen der vier $3p_x$ -Atomorbitale (Projektion der AOs in die Molekülebene)
 (b) Energieniveaudiagramm der Molekülorbitale. Die sechs π -Elektronen sind gleichmäßig über alle Atome delokalisiert.

Abbildung 1-28. π -MO-Schemata für planare, cyclische aromatische Verbindungen.

Das S_8^{2+} -Kation

⇒ Synthese der Schwefel-, Selen- oder Tellur-Kationen erfolgt hauptsächlich durch Oxidation von Schwefel, Selen oder Tellur mittels eines Oxidationsmittels wie z.B. AsF_5 , in einem ungewöhnlichen Lösungsmittel, luftempfindliche Salze, Struktur-Änderung von $S_8 \rightarrow S_8^{2+}$

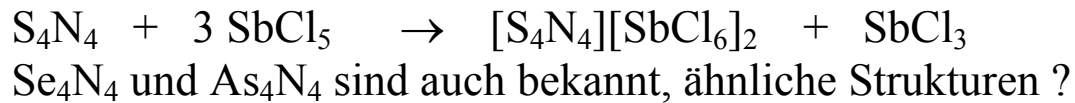


⇒ S_8^{2+} = alternierende Bindungslänge, sehr lange ‚transannulare Bindungen‘, Delokalisierung der 2+ -Ladung über den ganzen Ring; luftempfindliche Salze, nur Salze mit Anionen wie z.B. AsF_6^-

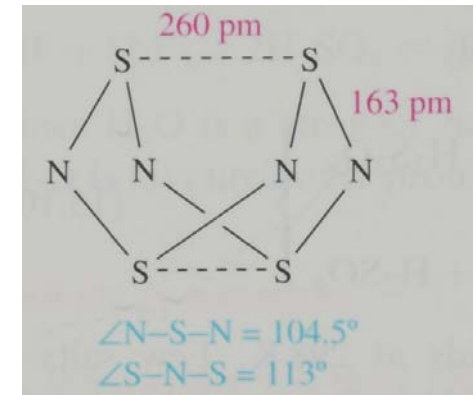
⇒ Gibt es das S_8^{4+} , isoelektronisch mit S_4N_4 ?

Wichtige S-N-Verbindungen

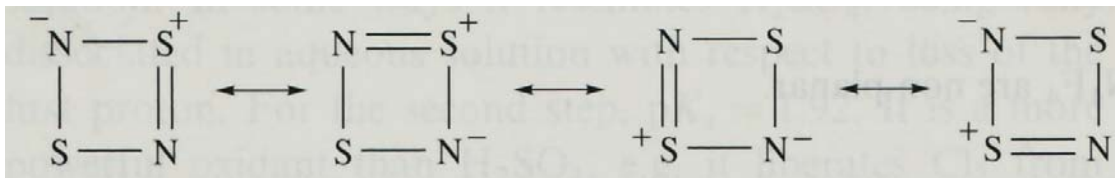
⇒ S_4N_4 : Tetraschwefeltetranitrid, thermochrom (farblos bei 77 K, orange bei RT, rot bei 373 K), endotherm, explosiv, Gasphase und Feststoff besitzen gleiche Struktur, D_{2d} -Symmetrie, Käfig-Struktur, nicht planar, endo-endo-Konformation eines 8-Rings.



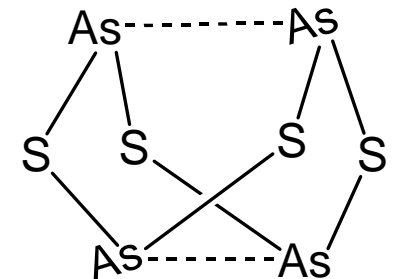
⇒ S_2N_2 : durch Thermolyse von S_4N_4 bei 490 K über Ag-Wolle, planar, aromatisch, D_{2h} -Symmetrie; valenzisoelektronisch mit S_4^{2+} ;



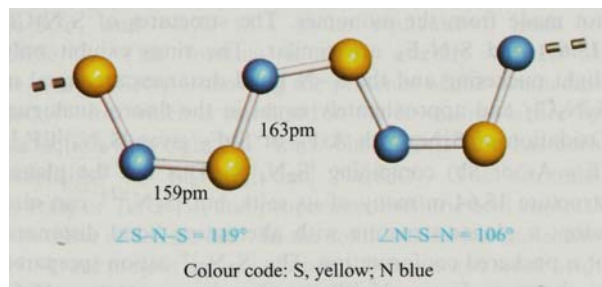
Das Struktur von S_4N_4



⇒ Polythiazyl, $(SN)_x$: durch Pyrolyse von S_4N_4 bei 550 K über Quarz-Wolle, faserförmige Kristalle, parallel angeordnete planare Kettenmoleküle mit alternierenden S-N-Bindungen, unendliches π -delokalisiertes System, elektrischer Leiter entlang der Kette, Supraleiter bei 0.26 K

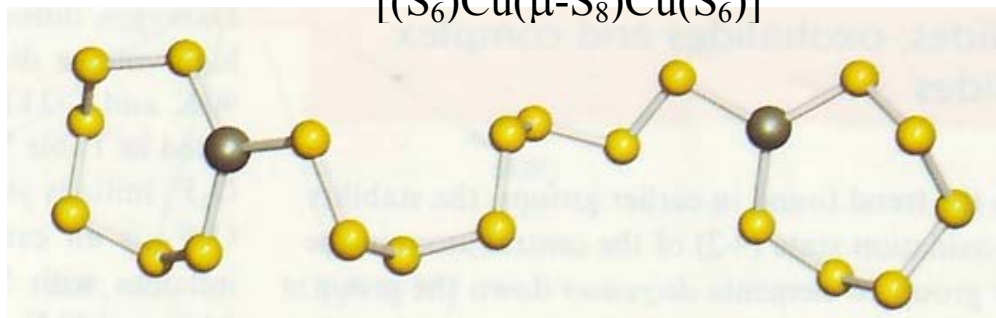
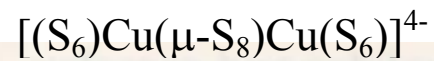
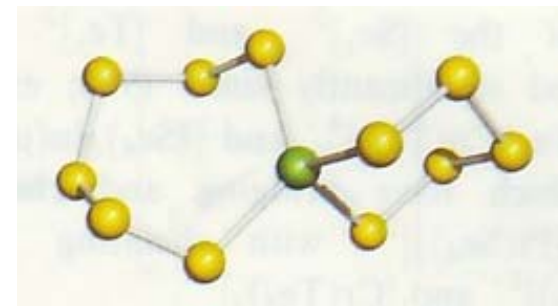
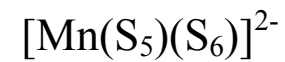
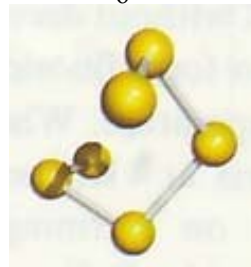
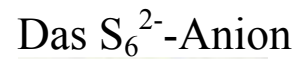
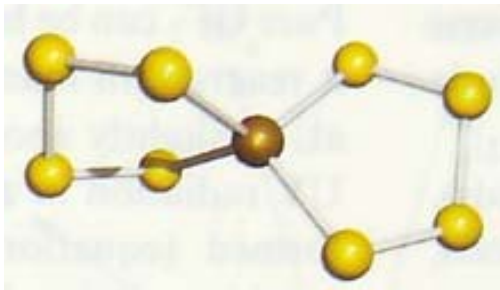
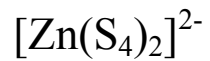


As_4S_4 : die inverse Struktur von S_4N_4



Polysulfide

- ⇒ Polysulfid-Ionen $[S_x]^{2-}$ nicht durch Deprotonierung der entsprechenden Polysulfane darstellbar,
- ⇒ längere Schwefel-Ketten bilden oft Chelat-Komplexe mit Metallionen,
- ⇒ $[Se_x]^{2-}$ - und $[Te_x]^{2-}$ -Anionen sind auch bekannt in Metall-Komplexen.



S-F-Verbindungen

- ⇒ SSF_2 ist thermodynamisch stabiler als FSSF
- SSF_2 (Thiothionylfluorid) und FSSF (Difluordisulfan) besitzen:
 - (i) kurze S-S-Bindungen
 - (ii) lange S-F-Bindungen
- ⇒ SF_4 ist Lewis-amphoter; Fluorierungsmittel in org. Chemie
- ⇒ Anwendungen für SF_6 : (i) Fenster-Isoliergas
- (ii) Gasförmiger Isolator in Hochspannungsanlagen

⇒ Synthesen:

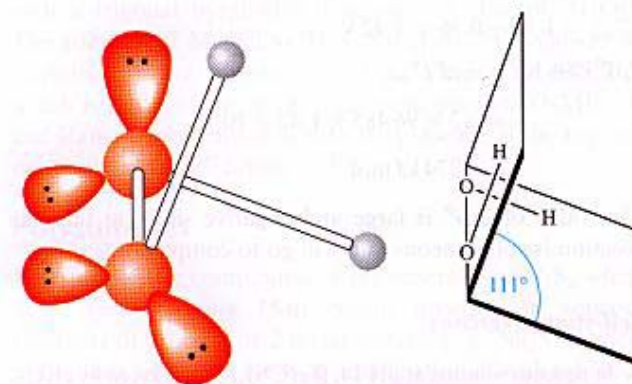
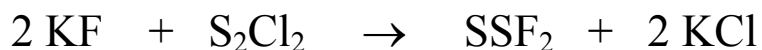


Fig. 15.9 The gas-phase structure of H_2O_2 showing the oxygen atom lone pairs. The angle shown as 111° is the *internal dihedral angle*, the angle between the planes containing each OOH-unit; see Table 15.3 for other bond parameters.

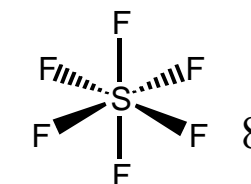
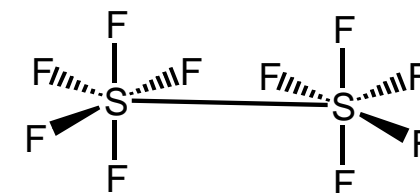
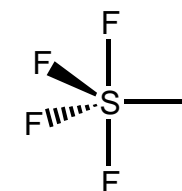


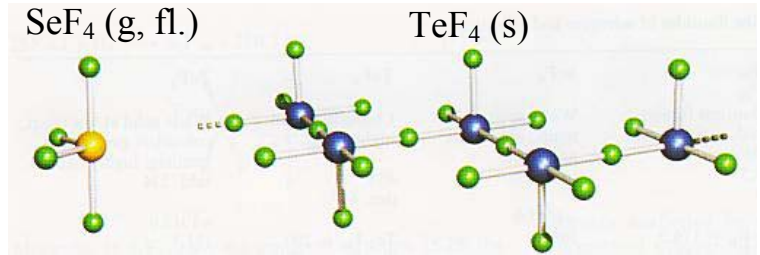
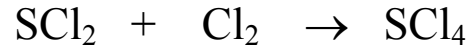
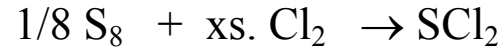
Table 15.5 Selected physical properties of oxygen and sulfur fluorides.

Property	OF ₂	O ₂ F ₂	S ₂ F ₂	F ₂ S=S	SF ₄	SF ₆	S ₂ F ₁₀
Physical appearance and general characteristics	Colourless (very pale yellow) gas; explosive and toxic	Yellow solid below 119 K; decomposes above 223 K	Colourless gas; extremely toxic	Colourless gas	Colourless gas; toxic; reacts violently with water	Colourless gas; highly stable	Colourless liquid; extremely toxic
Melting point / K	49	119	140	108	148	222 (under pressure)	220
Boiling point / K	128	–	288	262	233	subl. 209	303
$\Delta_f H^\circ(298 \text{ K}) / \text{kJ mol}^{-1}$	+24.7	+18.0			–763.2	–1220.5	
Dipole moment / D	0.30	1.44			0.64	0	0
E–F bond distance / pm [‡]	141	157.5	163.5	160	164.5 (ax) 154.5 (eq)	156	156

S-X-, Se-X- und Te-X-Verbindungen

⇒ neutrale, binäre Schwefel-Iodide sind nicht eindeutig beschrieben

⇒ Synthesen von S-Cl-Verbindungen:



Oxidationsstufe	< +2	+2	+4	+5	+6
Schwefel	S ₂ F ₂	(SF ₂)	SF ₄	S ₂ F ₁₀	SF ₆
	S ₂ Cl ₂	SSF ₂	SCl ₄		
	S ₂ Br ₂	SCl ₂			
	(S ₂ I ₂)				
	S _n Cl ₂				
Selen	Se ₂ Cl ₂	(SeCl ₂)	SeF ₄		SeF ₆
	Se ₂ Br ₂	(SeBr ₂)	SeCl ₄		
	Se ₂ I ₂		SeBr ₄		
Tellur	Te ₃ Cl ₂	(TeCl ₂)	TeF ₄		TeF ₆
	Te ₂ Cl	(TeBr ₂)	TeCl ₄		
	Te ₂ Br	(TeI ₂)	TeBr ₄		
	Te ₂ I		TeI ₄		
	Tel				

S-H-, Se-H- und Te-H-Verbindungen

Eigenschaften	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te
Farbe, Zustand bei RT	farblose Flüssigkeit	farbloses Gas	farbloses Gas	farbloses Gas
	geruchlos	„verfaulte Eier“	übelriechend	übelriechend
Schmelzpunkt / K	273	187.5	207	224
Siedepunkt / K	373	214	232	271
$\Delta H_f / \text{kJ mol}^{-1}$	-286	-21	30	100
$d(\text{E-H}) / \text{Å}$	0.96	1.34	1.46	1.69
$\angle(\text{H-E-H}) / ^\circ$	104.5	92	91	90
Giftig ?	nicht giftig	sehr giftig	sehr giftig	sehr giftig

⇒ Labor Synthese von H₂S ⇒ Kipp'scher Apparat

⇒ Polysulfane:

durch (i) Ansäuern von Lösungen von Polysulfid-Salzen oder (ii) Kondensation von Sulfanen mit Chlorsulfanen bei -50°C

alle Polysulfane sind thermodynamisch instabil, H₂S₂ ähnliche Struktur wie H₂O₂ (PG : C₂)

Chalkogen-Oxide

⇒ Zusammenfassung der Eigenschaften der wichtigste Chalkogen-Oxide:

	EO ₂	EO ₃	niedere Chalkogenoxide
E = Schwefel	<p>farbloses, giftiges Gas mit isolierten Molekülen in allen Aggregatzuständen, gewinkelt, C_{2v}, Anhydrid von H₂SO₃</p> $\text{COCl}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{SOCl}_2 + \text{CO}_2$	<p>Industrielle Synthese: Kontaktverfahren. Gas: besteht aus SO₃ + S₃O₉ Molekülen. SO₃ = trigonal planar, D_{3h} Kristallin = S₃O₉ (Sesselförmiger S₃O₃-Heterocyclus mit 6 x exoständigen, mehrfach gebundenen O-Atomen); polymerisiert ⇒ β-SO₃</p>	<p>zB SSO, S₇O, S_nO (n = 6 – 10)</p>
E = Selen	<p>entsteht beim Verbrennen von Se an Luft, SeO₂ = farbloser Feststoff, isolierte SeO₂ - Moleküle in der Gasphase, C_{2v}; Kettenförmiges Polymer aus eckenverknüpften SeO₃-Pyramiden (s). Kurze Se-O-Bindungen ⇒ Mehrfachbindung, Eigenschaften: Löslich in H₂O unter Bildung von Selenigsäure (H₂SeO₃). Anhydrid von H₂SeO₃</p>	<p>farblose, hygroskopische Kristalle, 8-gliedrige Se₄O₁₂-Ringmoleküle</p> <p>Gasphase: SeO₃ in Gleichgewicht mit Se₄O₁₂</p> <p>monomeres SeO₃ = planar, D_{3h}</p>	
E = Tellur	<p>α-TeO₂, Vorkommen als Mineral, Darstellung: Verbrennung von Te in O₂; jedes Te-Atom ist trigonal bipyramidal (AX₄E) von 4 x O-Atomen umgeben. Anhydrid von H₂TeO₃ (Tellurigsäure)</p>	<p>α-TeO₃ und β-TeO₃ bekannt Anhydrid von Orthotellursäure</p>	

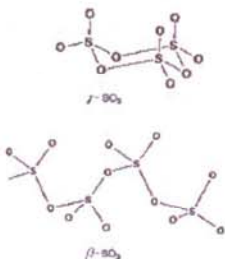
Die Stabilität von SO₃ im Vergleich zu SeO₃

- ⇒ Die Nichtmetalle der ersten langen Periode (Ga, Ge, As, Se, Br) bilden oft wenig stabile Verbindungen in ihren höchsten Oxidationsstufen
- ⇒ Abschirmung der Kernladung wegen erstmaliger Besetzung der 3d Niveaus

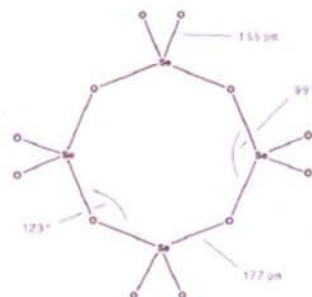
Tabelle 1-18. Standardbildungsenthalpien und E-F-Bindungsenergien in EF₆ (E = S, Se, Te).

E	$\Delta H_f^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$BE^* (E-F) / \text{kJ mol}^{-1}$
S	-1100	326
Se	Schwefeltrioxid, SO ₃	284
Te		330

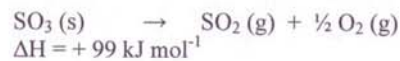
Verschiedene Modifikationen, z. B. β-SO₃



Verschiedene Modifikationen, z. B. β-SeO₃

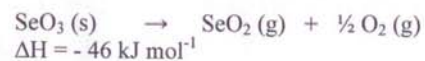


Thermodynamisch stabilstes Schwefeloxid



S = Oxidationsstufe + VI

Thermodynamisch instabil gegen SeO₂ + ½ O₂



Se = Oxidationsstufe + VI