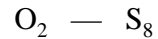


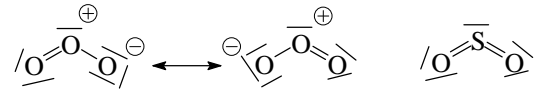
Schwefel

Vergleich der Chalkogene:

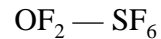
geringere Neigung zur Ausbildung von $p_{\pi}p_{\pi}$ -Bindungen:



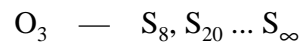
Schalenerweiterung (d-Orbitale), dadurch hypervalente Verb.:



höhere Koordinationszahlen:



ausgesprochene Tendenz zu Elementketten:



Schwefel

Vorkommen, Gewinnung:

340ppm der Erdkruste (16. Stelle; vgl. C mit 180ppm an 17. Stelle)

- elementarer Schwefel: Gewinnung durch Frasch-Verfahren:
Schmelzen des S_8 durch H_2O -Dampf (160°C , 25bar)
- Erdgas, Rohöl (H_2S , S-organische Verb.)
- Pyrit (Katzengold, Eisenkies) FeS_2 , andere Sulfide
- Sulfate: Gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Anhydrit CaSO_4

Verwendung:

90% für H_2SO_4 ; Gummi vulkanisierung, Pharmazeutika, Dünger $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$, Waschmittel, Bleichmittel (SO_2)

Schwefel-Modifikationen:

α - S_8 (orthorh., F_p 113°C) $\{95^\circ\text{C}\} \Rightarrow$ β - S_8 (monoklin, F_p 120°C)

α - S_8 : bei $T < 95^\circ\text{C}$ stabile Mod.: Isolator, gelb (farblos bei -200°C)
Löslichkeit: 35g/100g in CS_2 ; 20g/100g in S_2Cl_2

β - S_8 : bei $T > 95^\circ\text{C}$ stabile Mod.: andere Packung, ebenfalls S_8 -Ringe

γ - S_8 : perlmuttartig (monoklin, F_p 109°C) $\{95^\circ\text{C}\} \Rightarrow$ β - S_8
Darstellung: Erhitzen von S_8 auf $>150^\circ\text{C}$, langsames Abkühlen

Flüssiger Schwefel:

λ -Schwefel (S_8 -Ringe in Kronenform); nach einiger Zeit:

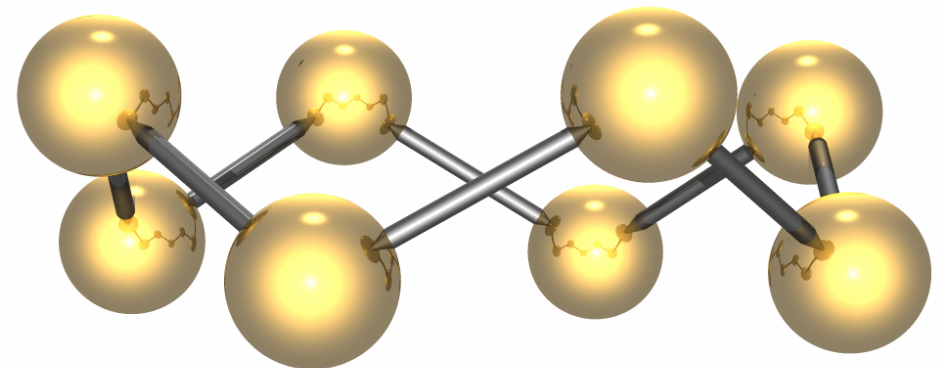
π -Schwefel (S_n -Ringe, $n=5\dots30$, vor allem 6,7,9,12) und

μ -Schwefel (S_x -Ketten, $x=10^3\dots10^6$): Viskosität steigt ab 160°C rasch an; Max. bei 240°C ; dünnflüssig bei $K_p=445^\circ\text{C}$

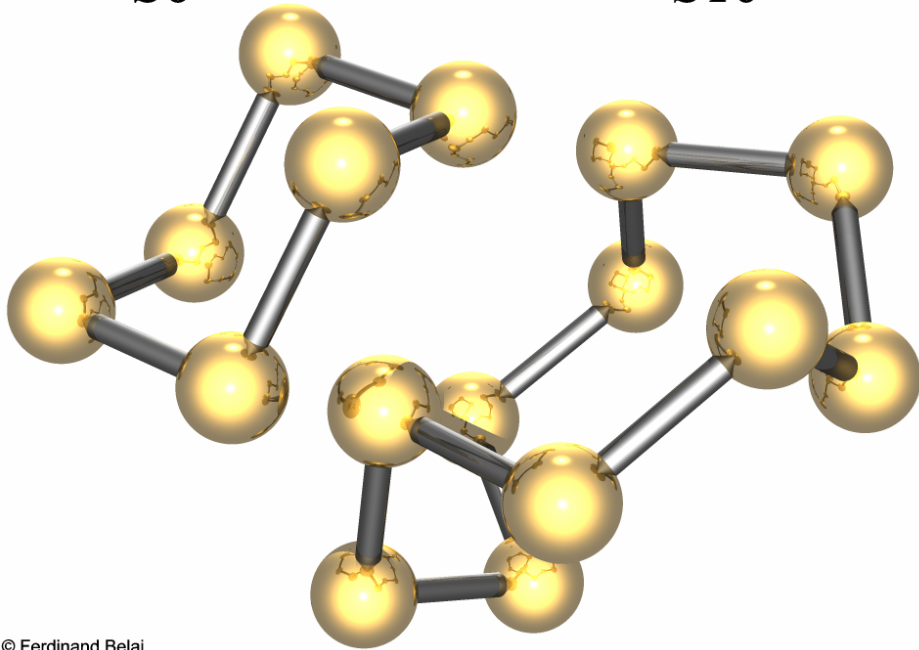
Plastischer Schwefel: unterkühlte Schmelze

Gasförmiger Schwefel: zunächst vor allem S_8 , dann auch $\text{S}_7 \dots \text{S}_2$

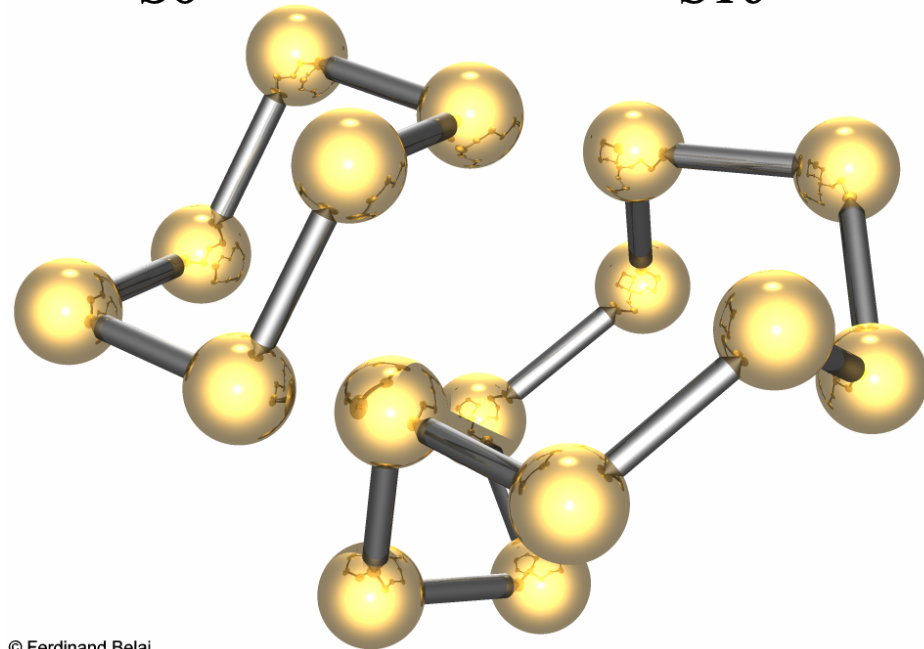
S8



S6

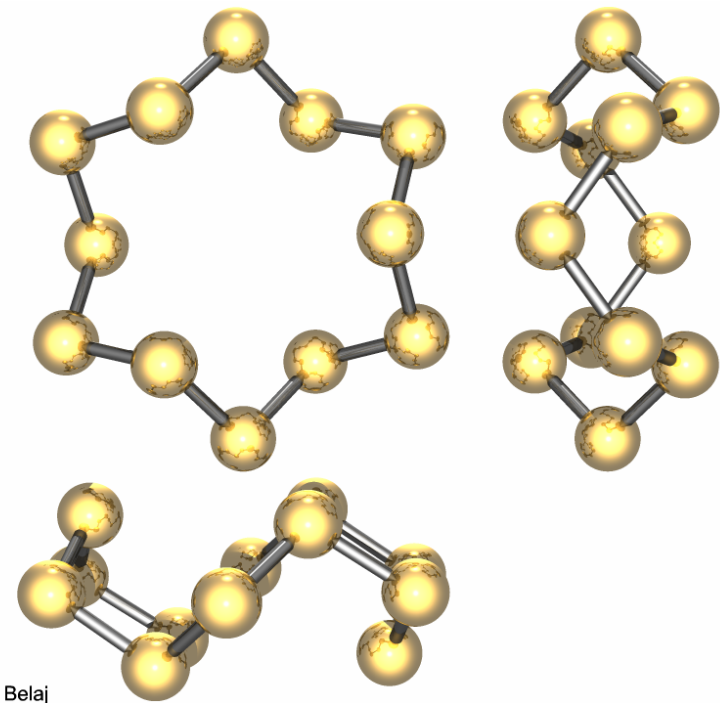


S10



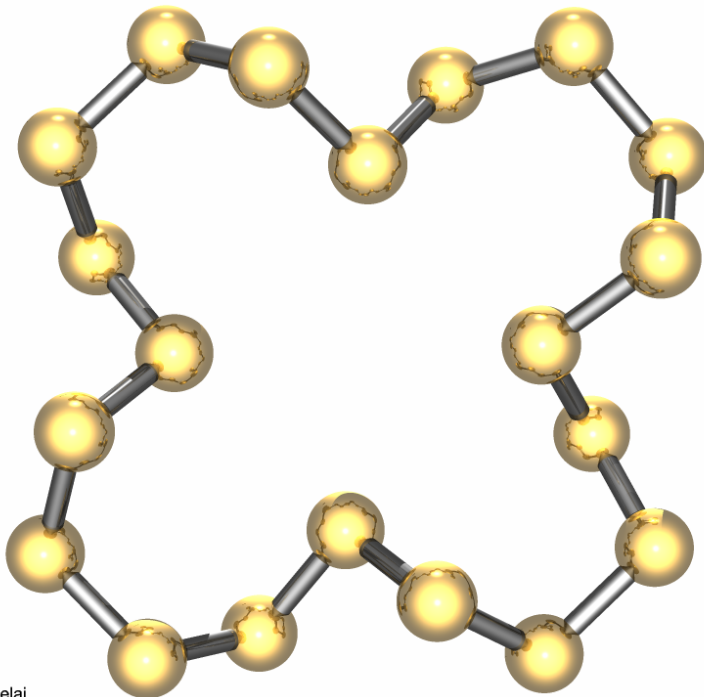
© Ferdinand Belaj

S12



© Ferdinand Belaj

S20



© Ferdinand Belaj

Schwefel-Anionen:

Sulfide: farbloses S^{2-} :

Alkalimetallsulfide M_2S : Antifluorit-Struktur (vgl. CaF_2)

Erdalkalimetallsulfide MS , PbS , MnS , LaS , CeS : NaCl-Struktur

ZnS , CdS : Zinkblende-, Wurtzit-Struktur (vgl. Diamantstruktur)

Sulfide MS ($M=Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni$): NiAs-Struktur:

Ni: oktaedrische, As: trigonal prismatische Koordination

PtS: eigener Strukturtyp:

Pt: quadratisch-planar, S: tetraedrische Koordination

Anionische Polysulfide: S_n^{2-} ($n = 2 \dots 6$): hell- bis dunkelgelb

Darstellung: Zusammenschmelzen von

$M + S_8$ oder $M_2S + S_8$ ($M = \text{Alkalimetall}$)

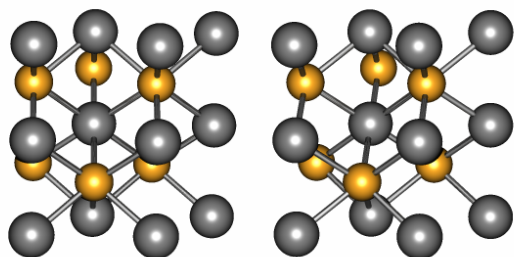
Reaktion mit Aceton, DMF oder DMSO: farbige Lösungen:

$S_4^{2-} \leftrightarrow 2S_2^-$ (gelbgrün) $S_6^{2-} \leftrightarrow 2S_3^-$ (blau) $S_8^{2-} \leftrightarrow 2S_4^-$ (rot)

Ultramarin-Blau (Lapis lazuli): S_3^- in Zeolith-Hohlräumen

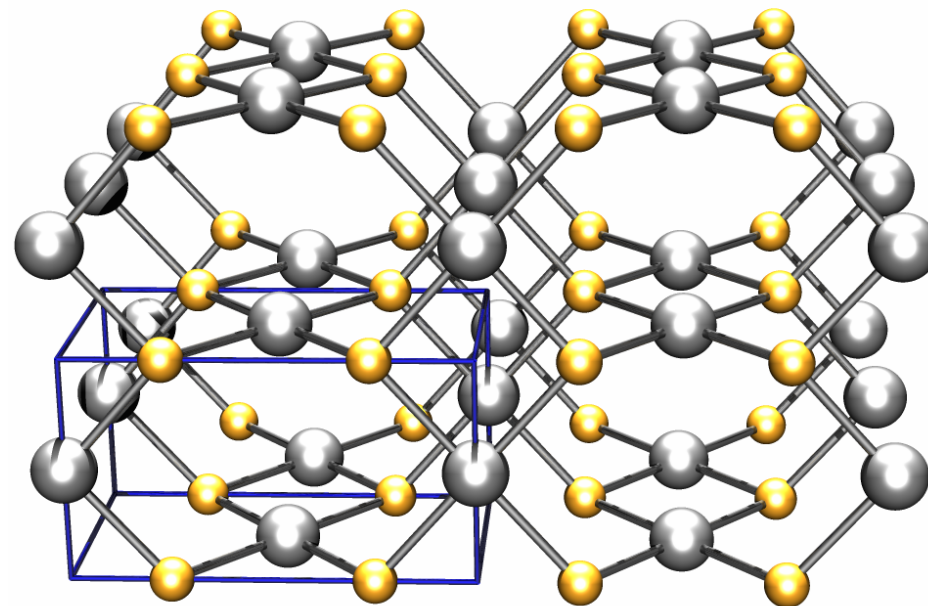
© Ferdinand Belaj

NiS = NiAs (Stereobild)



© Ferdinand Belaj

PtS



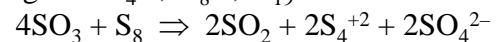
© Ferdinand Belaj

Schwefel-Kationen:

Darstellung:

a) S_8 + Oleum ($H_2SO_4 + SO_3$) ergibt gelbe, blaue, rote Lösungen
(in Abhängigkeit von Molverhältnis und Reaktionsdauer):

Bildung von S_4^{+2} , S_8^{+2} , S_{19}^{+2} durch Oxidation:



in Oleum nicht stabil, werden weiter oxidiert zu SO_2

b) Oxidation von S_8 mit AsF_5 oder SbF_5

[Lösungsmittel: HF (l), SO_2 (l)]:

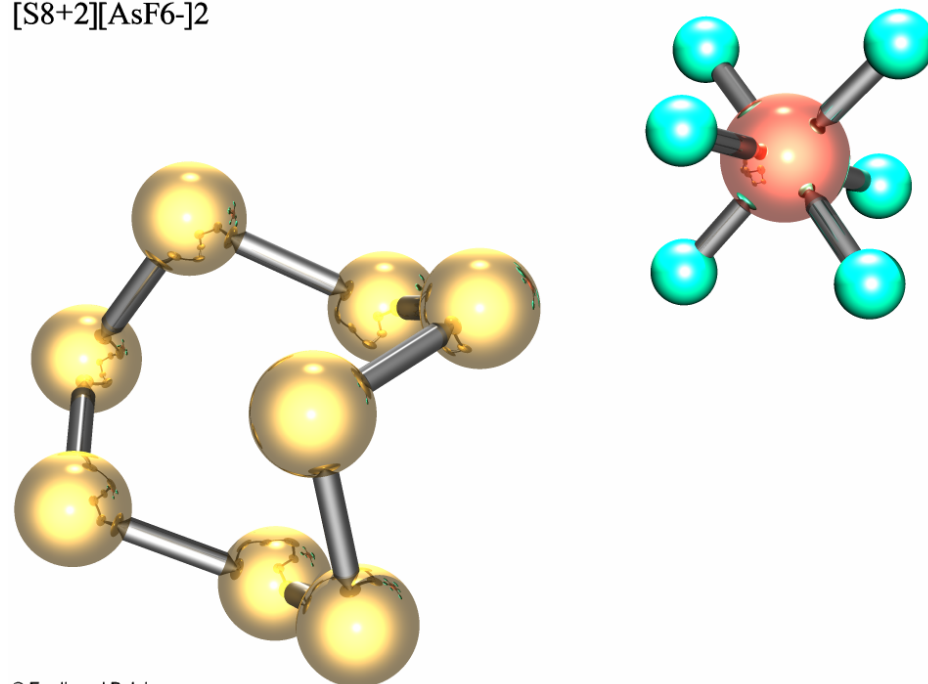


bei RT stabile Salze:

$S_4(SbF_6)_2$	gelb
$S_8(AsF_6)_2$, $S_8(Sb_2F_{11})_2$	tiefblau
$S_{19}(AsF_6)_2$, $S_{19}(SbF_6)_2$	rot

© Ferdinand Belaj

$[S_8+2][AsF_6]_2$



© Ferdinand Belaj