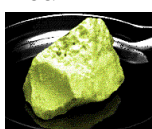


Schwefel

Gelb, F.P. 119.6 °C, Dichte: 2.06 g/cm³;
EN: 2.5, Elektronenaffinität: 200 kJ/Mol; Ionisierungsenergie: 1000 kJ/Mol,
Kovalenter Radius: 100 pm;
Wärmeleitfähigkeit: 0.00269 W/cmK;
Isolator (Nichtleiter)
elektrische Leitfähigkeit (**temperaturabhängig**): 5.0 x 10⁻¹⁶ S/cm.

elektrische Leitfähigkeit (**temperaturabhängig**): $5.0 \times 10^{-16} \text{ S/cm}$.



Periodensystem

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|----------------|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|--|--|----|----|----|----|----|----|
| 1 | 2 | | | | | | | | | | | | | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
| Li | Be | | | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne |
| Na | Mg | | | | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | | | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | | | In | Sn | Sb | Te | I | Xe |
| Cs | Ba | La... es Lr | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | | | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| Fr | Ra | Ac... es Lr | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | Ds | Uuu | Uub | | | | | | | | |

*Lanthanoide

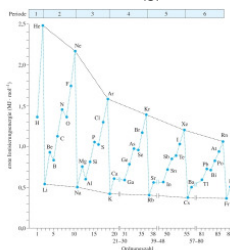
**Actinoide

Elemente periodisch entsprechend zunehmender Kernladungszahl angeordnet

Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg. © 2004 Elsevier GmbH München. Abbildung 03-07.jpg

$$\text{S(g)} \xrightarrow{I_1} \text{S}^+(\text{g}) + \text{e}^- \xrightarrow{I_2} \text{S}^{2+}(\text{g}) + \text{e}^-$$

| Element | I ₁ (eV) | I ₂ (eV) | I ₃ (eV) |
|---------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Na | 5.13 | 47.28 | - |
| Mg | 7.64 | 15.03 | 80.14 |
| Al | 5.98 | 18.83 | 28.44 |
| Si | 8.15 | 16.34 | 33.49 |
| P | 10.49 | 19.72 | 30.18 |
| S | 10.36 | 23.33 | 34.83 |



Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnemeyer, Jäckel, Wilder, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, © 2004, Elsevier GmbH München, <http://www.svcs.com>

Trend im Periodensystem:

1. innerhalb einer Periode steigt I_1 mit zunehmender Kernladungszahl
2. innerhalb einer Gruppe nimmt I_1 ab mit zunehmender Kernladungszahl
3. Übergangsmetalle geringere Änderungen

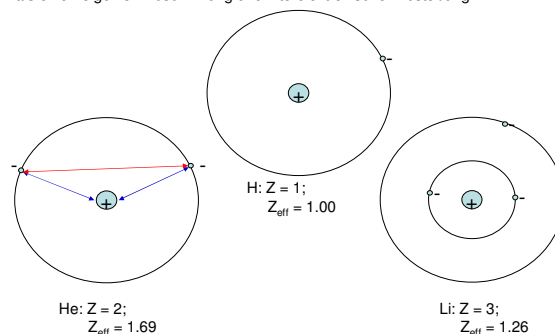
Effektive Kernladungszahl:

$$Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$$

Abschirmung

$$F_C = \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2}$$

Die Anziehung auf Valenzelektronen ist niedriger als für kernnahe Elektronen als eine Folge von Abschirmung und interelektronischer Abstoßung

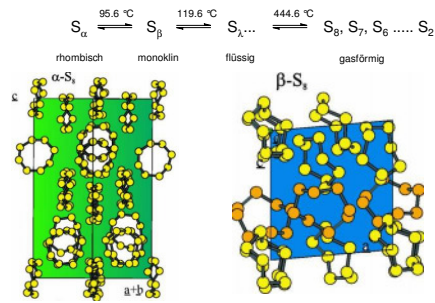


Effektive Kernladungszahl: $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$

Table 1.3 Effective nuclear charges, Z_{eff}

| | | | | | | | | |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | H | | | | | | | He |
| Z | 1 | | | | | | | 2 |
| 1s | 1.00 | | | | | | | 1.69 |
| | | | | | | | | |
| | Li | Be | B | C | N | O | F | Ne |
| Z | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 1s | 2.69 | 3.68 | 4.68 | 5.67 | 6.66 | 7.66 | 8.65 | 9.64 |
| 2s | 1.28 | 1.91 | 2.58 | 3.22 | 3.85 | 4.49 | 5.13 | 5.76 |
| 2p | | | 2.42 | 3.14 | 3.83 | 4.45 | 5.10 | 5.76 |
| | | | | | | | | |
| | Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| Z | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
| 1s | 10.63 | 11.61 | 12.59 | 13.57 | 14.56 | 15.54 | 16.52 | 17.51 |
| 2s | 6.57 | 7.39 | 8.21 | 9.02 | 9.82 | 10.63 | 11.43 | 12.23 |
| 2p | 6.80 | 7.83 | 8.96 | 9.94 | 10.96 | 11.98 | 12.99 | 14.01 |
| 3s | 2.51 | 3.31 | 4.12 | 4.90 | 5.64 | 6.37 | 7.07 | 7.76 |
| 3p | | | 4.07 | 4.29 | 4.89 | 5.48 | 6.12 | 6.76 |

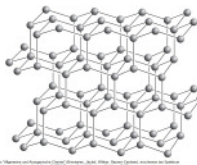
Zustandsformen des Schwefels



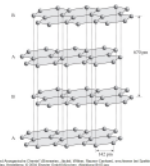
Allotropie, (Modifikationen) des Schwefels: Polymorphie bei Elementen (Existenz von verschiedenen Kristallformen in Molekülstrukturen)

Beispiele von Polymorphie

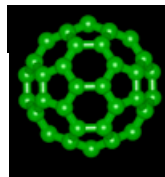
Kohlenstoff:



Diamant



Graphit



C60 ("Buckyball")

Ritonavir:
(verschwindende Polymorphe)



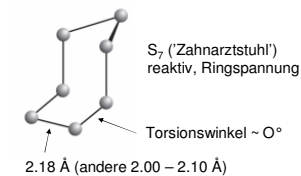
Schokolade:

Schwefelringe



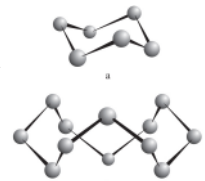
S₈ (Kronenform): stabil, relativ unreaktiv

Die 'Kronenform' und 'Zahnarztstuhl'-Form des Schwefels sind die stabilsten Modifikationen bei Standardbedingungen. Die 'Zahnarztstuhl'-Form ist die kinetisch stabilste Form.

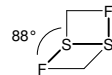


S₇ ('Zahnarztstuhl')
reaktiv, Ringspannung

2.18 Å (andere 2.00 – 2.10 Å)

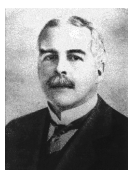
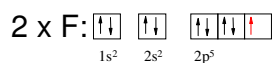


S₆ und S₁₂




Lewis Konzept:

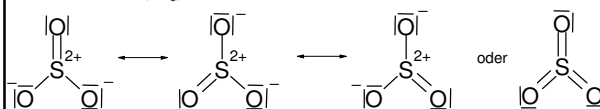
- zwei Atome teilen sich ein Bindungselektronenpaar
- Oktettregel (streng nur für 2. Periode)



Regeln:

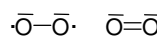
- Berechne Gesamtelektronenzahl
 - Zeichne Molekülskelett (elektropositives Element als Zentralatom)
 - Verteile Elektronen um Zentralatom
 - Berücksichtige Oktettregel und eventuell Mehrfachbindungen
- 
- Gilbert Newton Lewis

- Mesomerie (SO_3)



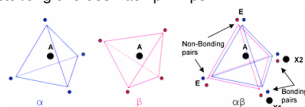
- BH3

- Bindung in O_2



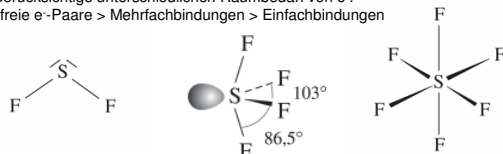
- Vorhersage von Molekülgeometrien und Hypervalenz (z.B. PF_5 , SF_6)

Grundlage: Abstoßung von Valenz- e^- eines Atoms A in einem Molekül AX_mE_n als Folge elektrostatischer Abstoßung und des Pauli-prinzips

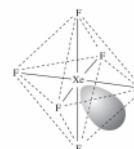
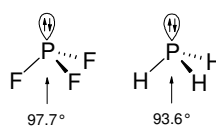


Regeln:

- Zeichne Lewis-Formel
- Bestimme Geometrie aus der Gesamtzahl der Elektronendomänen um das Zentralatom
- Berücksichtige unterschiedlichen Raumbedarf von e^- :
freie e^- -Paare > Mehrfachbindungen > Einfachbindungen



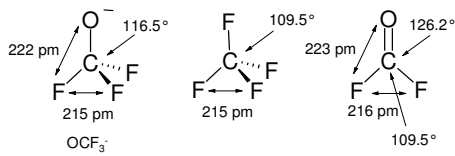
- PH_3 im Vergleich zu PF_3
- 'stereochemisch inertes e-Paar': SbF_6^{3-} , SeF_6^{2-} , TeCl_6^{2-} , BrF_6^- , (XeF_6) , ...
- Übergangsmetallverbindungen (außer d^0 , d^5 , d^{10}) \rightarrow Ligandenfeldtheorie
- polarisierbare innere Elektronen: (Ca), Sr, BaX_2 , ...



Ligand Close Packing (LCP) Modell

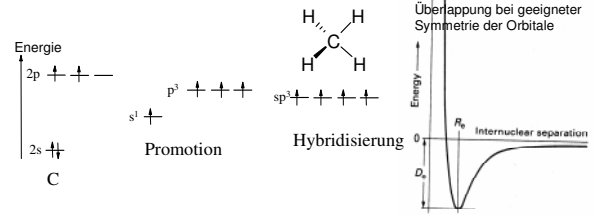
Grundlage: Abstoßung der Elektronenschalen der Liganden die um ein Zentralatom angeordnet sind (ebenfalls Folge des Pauli-prinzips)

- e⁻-Paare werden als Pseudoliganden betrachtet
- Radius der Liganden ist konstant
- Quantitative Vorhersagen (Bindungswinkel, Bindungslängen, Ligandenabstände)
- ähnliche Ergebnisse wie VSEPR
- kann 'Ausnahmen' des VSEPR erklären



Valence Bond (VB) Theorie

- Bindung als Zusammenschluß ungepaarter e⁻ in verschiedenen Atomen
- Gepaarte e⁻ haben antiparallelen Spin
- Zentralatom bestimmt Geometrie
- Maximierung der Bindungsanzahl durch Promotion und Hybridisierung



Hybridisierung und Geometrie

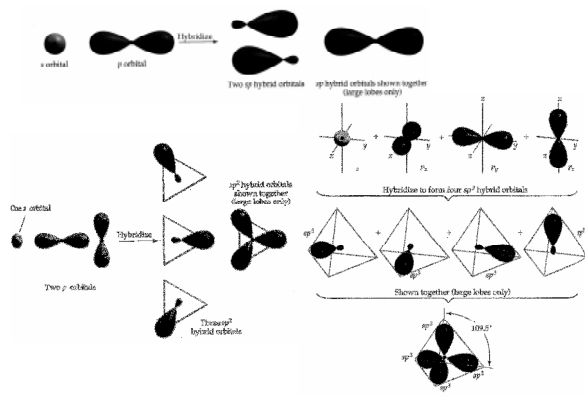


TABLE 9.4 Geometric Arrangements Characteristic of Hybrid Orbital Sets

| Atomic Orbital Set | Hybrid Orbital Set | Geometry | Examples |
|--------------------|--------------------|--------------------------|--|
| s, p | Two sp | Linear | $\text{BeF}_2, \text{HgCl}_2$ |
| s, p, p | Three sp^2 | Trigonal planar | BF_3, SO_3 |
| s, p, p, p | Four sp^3 | Tetrahedral | $\text{CH}_4, \text{SiF}_4$ |
| s, p, p, p, d | Five sp^3d | Trigonal bipyramidal | $\text{PF}_5, \text{SF}_6, \text{XeF}_4, \text{PF}_6^-$ |
| s, p, p, p, d, d | Six sp^3d^2 | Octahedral | $\text{SF}_6, \text{XeF}_6, \text{XeF}_4, \text{PF}_6^-$ |

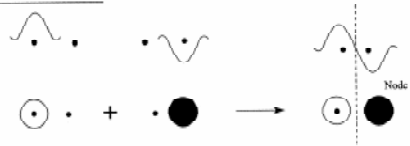
Molekülorbital (MO) Theorie

Orbitalüberlappung und Bindungsbildung

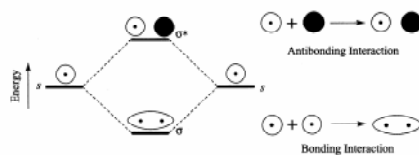
Constructive Interference:



Destructive Interference:



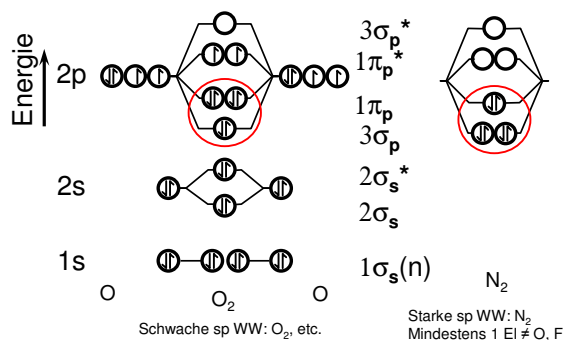
Bindungsbildung



Voraussetzungen:

- Orbitale mit gleichen Vorzeichen führen zu bindender WW
- WW setzt ähnliche Energie der Orbitale voraus
- Zahl Atomorbitale = Zahl Molekülorbitale mit maximal 2 e⁻ pro Orbital
- Besetzung der Orbitale entsprechend ihrer Energie (niedrige E zuerst)
- Aufbauprinzip und Hund'sche Regel gelten
- Bindungsordnung = 1/2(e⁻ in bindenden Orbitalen – e⁻ in nicht-bind. Orbitalen)

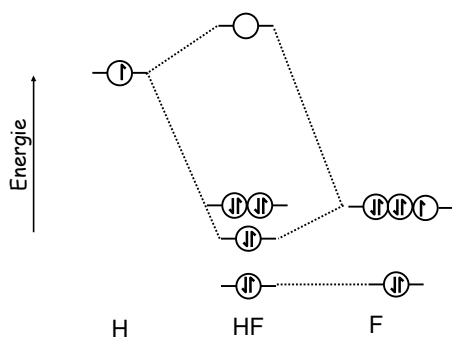
Zweiatomige Homonukleare Moleküle (O₂)



Vergleich physikalischer Eigenschaften von O₂⁺, O₂, O₂⁻, O₂²⁻

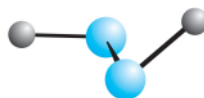
| | Bdgs länge Å | Bdgs ord. | RE v _{sym} (cm ⁻¹) | D (kJ/mol) | Magnetismus |
|------------------------------|-----------------|--------------|--|---------------|-------------|
| O ₂ ⁺ | 1.12 | 2.5 | 1860 | 628 | Param. (1) |
| O ₂ | 1.21 | 2 | 1555 | 499 | Param. (2) |
| O ₂ ⁻ | 1.33 | 1.5 | 1145 | 398 | Param. (1) |
| O ₂ ²⁻ | 1.49 | 1 | 770 | 126 | Diamagn. |

Zweiatomige Heteronukleare Moleküle (HF)



O₂ im Vergleich zu S₂: Warum existiert S als S₈?

| Bindung | σ-Bindungsenthalpie (kJ/mol) | π-Bindungsenthalpie (kJ/mol) | Gesamtenergie |
|---------|------------------------------|------------------------------|---------------|
| O-O | 142 | 356 | 498 |
| S-S | 265 | 160 | 425 |
| C-C | 330 | 259 | 589 |



O: π-Bindung energetisch günstiger als σ-Bindung
S: σ-Bindung energetisch günstiger als π-Bindung



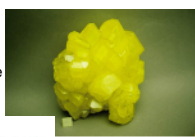
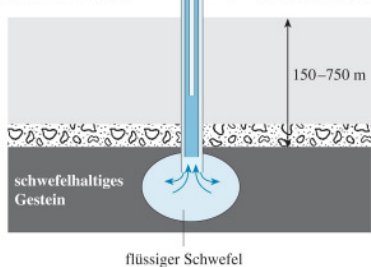
Größere Abstoßung bei kleinerem O

Schwefel

Vorkommen: S, FeS₂, PbS, CuFeS₂, fossile Brennstoffe

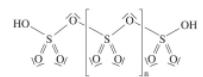
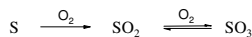
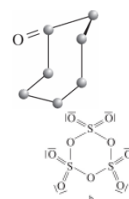
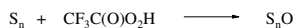
Frash Verfahren

Mischung aus flüssigem Schwefel, Luft und Wasser



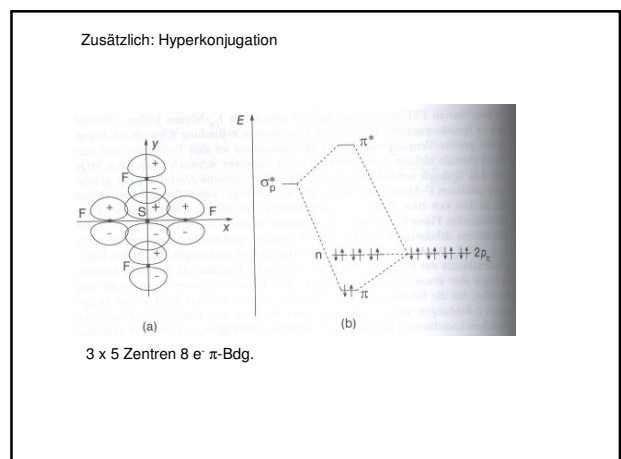
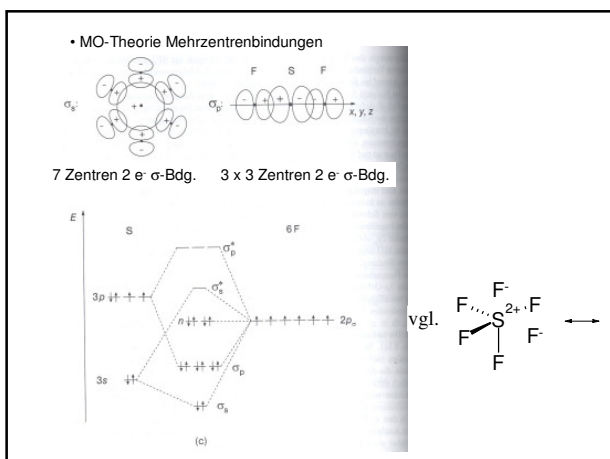
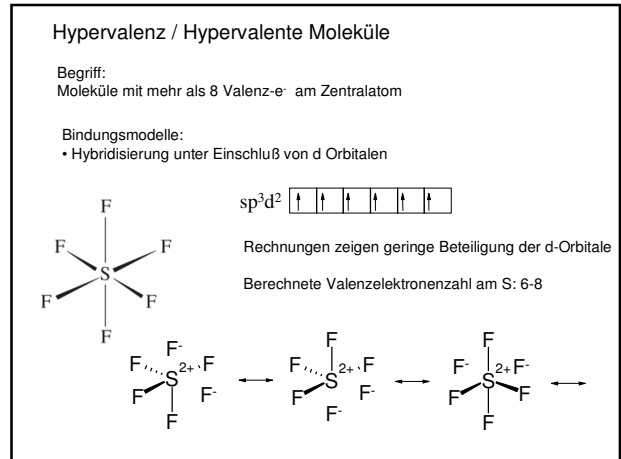
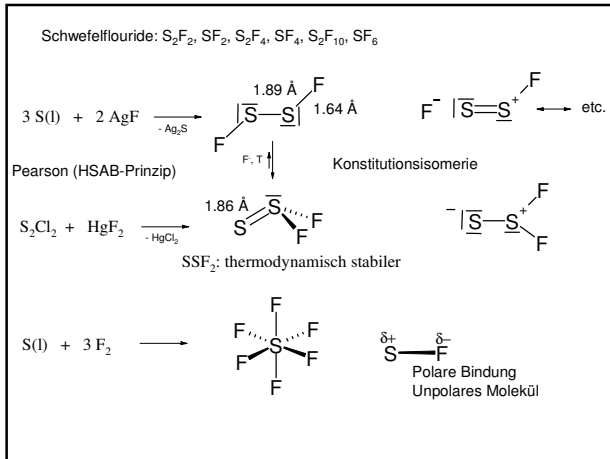
Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Brenneck, Jäckel, Wölter, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg. © 2004 Elsevier GmbH München. Abbildung 20-17.jpg

Schwefeloxide: S_nO, S₂O, SO, S₂O₂, SO₂, SO₃,



Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Brenneck, Jäckel, Wölter, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg. © 2004 Elsevier GmbH München. Abbildung 20-17.jpg

Oxosäuren und -anionen: SO₄²⁻, S₂O₇²⁻, SO₅²⁻, S₂O₈²⁻, S₂O₃²⁻, S₂O₆²⁻, S_{n+2}O₆²⁻, SO₃²⁻, S₂O₅²⁻, S₂O₄²⁻



Ausgewählte Literatur

- R.J. Gillespie, E.A. Robinson, Chem. Soc. Rev. 34, 2005, 396.
R.J. Gillespie, B. Silvi, Coord. Chem. Rev. 233-244, 2000, 53.
W. Kutzelnigg, Angew. Chem. 96, 1984, 262.
Ralf Steudel, Chemie der Nichtmetalle (2nd ed.), WdeG, Berlin, 1998.
Textbücher der anorganischen Chemie.
M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie; Thieme Verlag, Stuttgart 1984.
H. Günther NMR-Spektroskopie: Grundlagen, Konzepte und Anwendungen der Protonen- und Kohlenstoff-13 Kernresonanz- Spektroskopie in der Chemie Thieme Verlag, Stuttgart 1992.