

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

38

Gabriele Reiser

2. Experimentalvortrag, gehalten am 6.12.79

Thema: Modifikationen des elementaren Schwefels

1. Zur Struktur

Die bei Raumtemperatur energetisch bevorzugte Struktur ist die des Cyclooctaschwefels in der sog. Kronenform. Der Bindungswinkel beträgt 108° , der Diederwinkel 98° , der S-S-Abstand $0,206 \text{ nm}$, und die Bindungsenergie der S-S-Einfachbindung 265 kJ/Mol

2. Diverse Modifikationen

Daß Schwefel in verschiedenen Modifikationen vorkommt, kann man gut demonstrieren, indem man Schwefelpulver langsam erhitzt (Vers.1). Sämtliche Modifikationen des Schwefels sind wechselseitig ineinander umwandelbar, also enantiotrop.

Die Farbe des Schwefels ist abhängig von der Temperatur. Kühlt man Schwefel in flüssigem N_2 auf Temperaturen von -80°C ab, so wird er weiß bzw. farblos (Vers.2).

Vers.3: Löslichkeit von Schwefel in H_2O , Benzol, Alkohol und CS_2

2.1 Feste Modifikationen des Schwefels

α -Schwefel : gelb, rhombisch

Vers.4: Man erhält schöne Kristalle aus einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung von S in CS_2

β -Schwefel : gelb, monoklin

Vers.5: Erhitzt man in einer Petrischale^S vorsichtig auf ca. 100°C und impft mit einem Glasstab vorsichtig in der Mitte an, so bilden sich nach einigen Sekunden sternförmig lange monokline Kristallnadeln.

γ -Schwefel : perlmuttartig, monoklin

Vers.6: Schreckt man eine heißgesättigte Lösung von S in Toluol in Eiswasser ab, erhält man diese Modifikation, die jedoch sehr instabil ist und sich schnell wieder in α -Schwefel umwandelt.

2.2 Modifikationen der Schwefelschmelze

Die Verhältnisse in der Schwefelschmelze sind recht kompliziert und bis heute noch nicht völlig aufgeklärt. Flüssiger Schwefel enthält bis ca. 160°C vorwiegend S_8 -Moleküle. Bei weiterem Erhitzen wird ein Teil dieser Ringe thermisch gespalten. Dabei

bilden sich neben größeren Ringen ($S_{9,10,12}$) Kettenradikale, die sich zu langen Schwefelketten wieder verbinden. Man spricht von Ketten, die aus mehr als 100 000 Atomen bestehen.

2 Modifikationen der Schmelze sind S_{λ} und S_{μ} , die in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht bestehen.

λ -Schwefel

Vers. 7: Man erhitzt S bis zum Schmelzen, hält die Schmelze auf dieser Temperatur ca. 30 sec und gießt die Schmelze in ein Becherglas. Diese Modifikation ist in CS_2 löslich

Plastischer Schwefel

Vers. 8: Man erhitzt S bis zum Sieden und gießt die Schmelze in kaltes Wasser. Diese unterkühlte Schmelze ist nur zum Teil in CS_2 löslich, da plastischer Schwefel außer S_{λ} auch noch S_{μ} enthält, der in CS_2 unlöslich ist.

2.3 Schwefeldampf

Nach massenspektroskopischen Untersuchungen enthält Schwefeldampf in Abhängigkeit von Temperatur und Druck alle denkbaren Bruchstücke von S_8 , daneben auch Spuren von S_9 und S_{10} . Über den Bau der meisten Schwefelmoleküle im Schwefeldampf ist noch nichts bekannt.

2.4 Cyclohexaschwefel

Seine sesselförmigen Moleküle bilden leuchtend orangegelbe trigonale bzw. hexagonal-rhomboedrische Kristalle. Der Sechsering weist eine erhebliche Ringspannung auf und ist sehr reaktionsfreudig und extrem lichtempfindlich.

Vers. 9: In ein auf $-10^{\circ}C$ vorgekühltes Reagenzglas mit konz. HCl wird unter Rühren eine gesättigte $Na_2S_2O_3$ -Lösung eingegossen. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, mit $CHCl_3$ extrahiert und der Extrakt mit dem Fön in einer Porzellanschale eingedampft. Die Ausbeute ist sehr gering!

3. Verwendete Literatur

Bartsch Ingeborg, Elementarer Schwefel und Allotropie, 1973
Schmidt Max, Schwefel, was ist das eigentlich? in: Chemie in unserer Zeit, 1/1973

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Schwefel, Teil A
Christen, Lehrbuch der Anorganischen Chemie