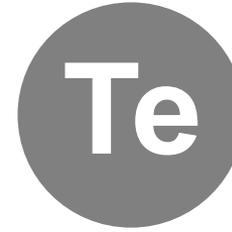
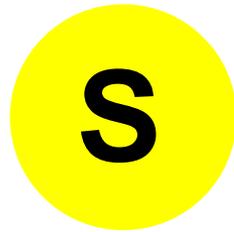


Die Elemente der Gruppe 16



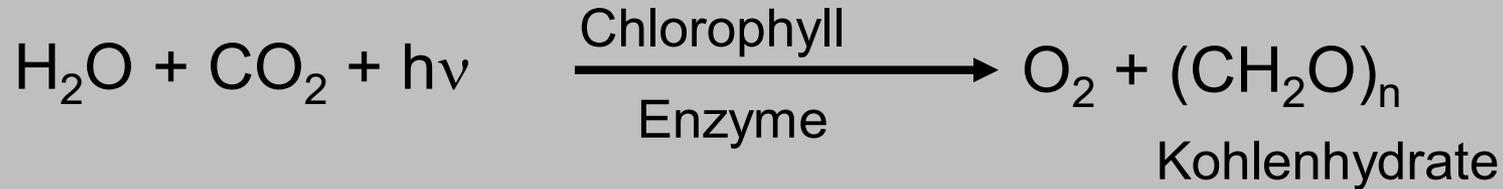
Literatur

Catherine E. Housecroft & Edwin C. Constable
Chemistry 4th Edition, 2010
Kapitel 22.10, Seiten 794 – 804.

hgruetzmacher@ethz.ch

Vorkommen Sauerstoff (O₂)

O₂ Vorkommen auf der Erde ist im wesentlichen biologischen Ursprungs:



Fließgleichgewicht: Alle 2 Mio Jahre werden $1.5 \times 10^9 \text{ km}^3 \text{ H}_2\text{O}$ auf der Erde durch Photosynthese gespalten und durch Atmung (Verbrennung) wieder gebildet.

Wasser



Oxidische Minerale

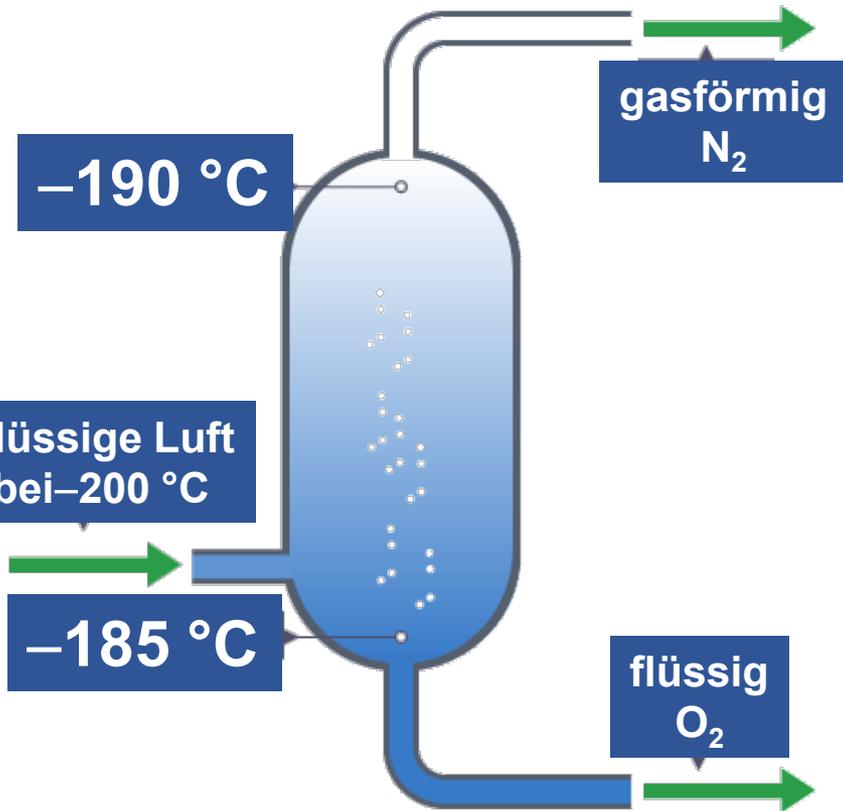


Herstellung Sauerstoff (O₂)

O₂ : Schmp. **-218.3 °C**; Sdp: **-183 °C**

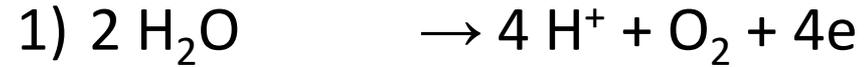
N₂ : Schmp. **-210.1 °C**; Sdp: **-196 °C**

a) Destillation Luft (I)



b) Elektrolyse H₂O

Halb Reaktionen:

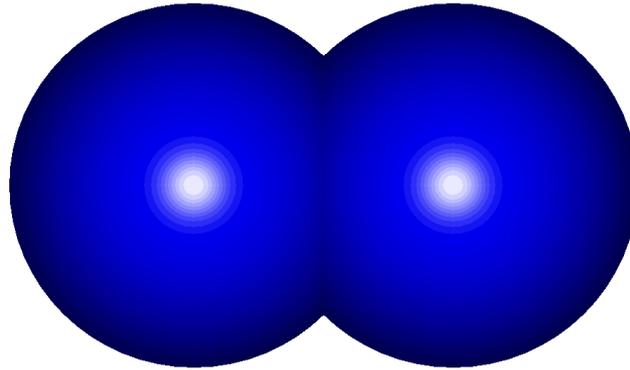


c) Zersetzung von *Peroxiden*:

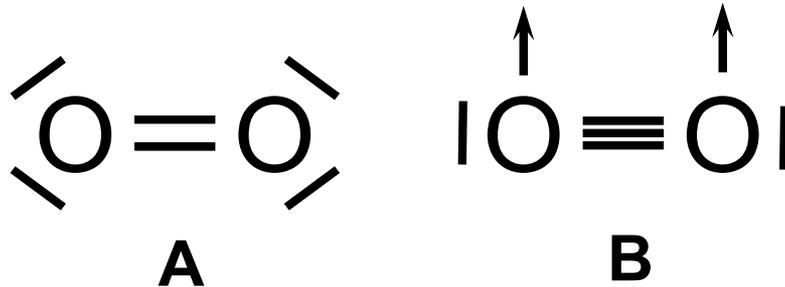


O₂ und O₃

Sauerstoff bildet unter Standardbedingungen zwei Allotrope, O₂ und O₃ (Ozon).

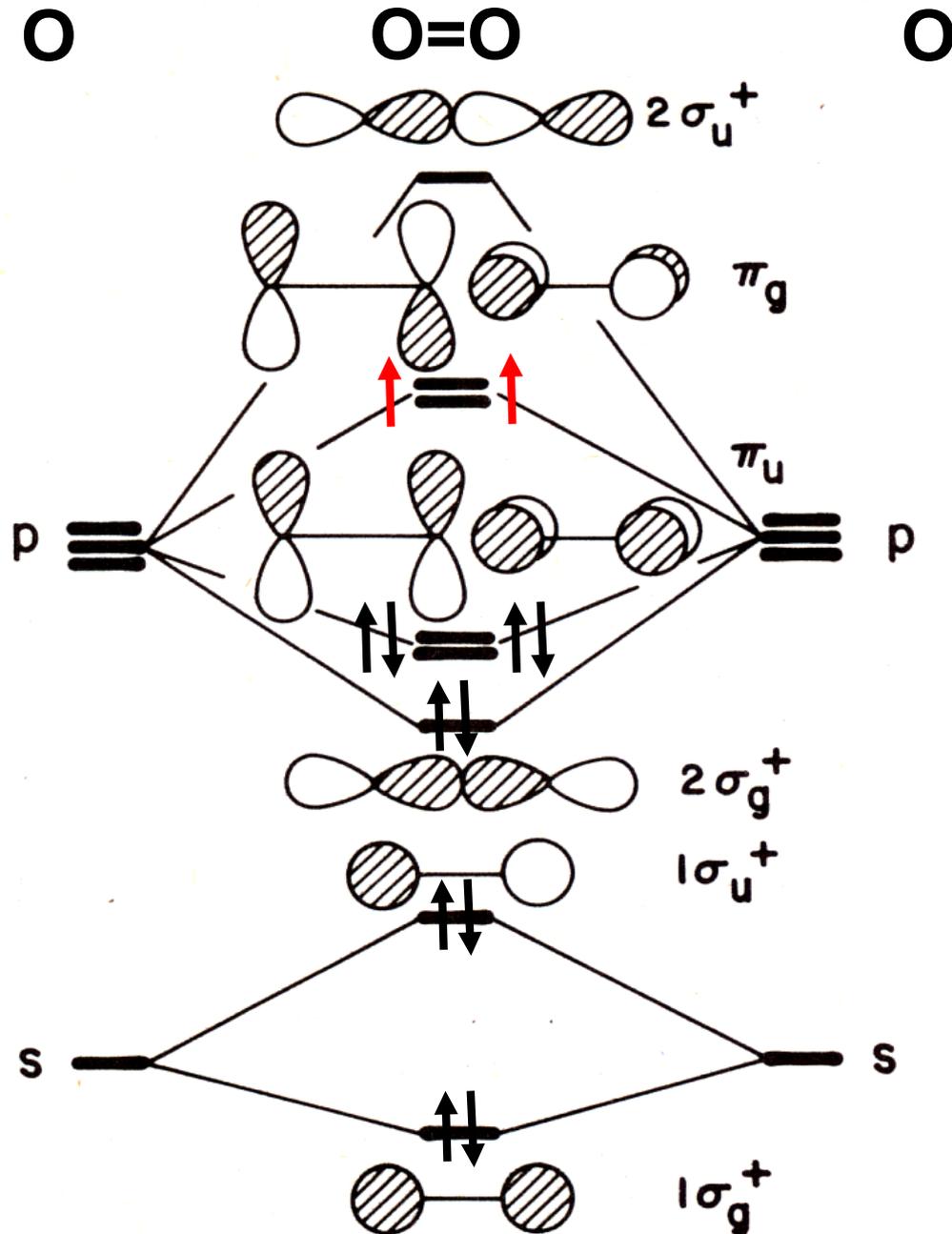


Im O₂-Molekül sind die O-Atome über eine Mehrfachbindung miteinander verknüpft. Die Struktur lässt sich weder durch die Lewis-Formel **A** noch **B** korrekt beschreiben.



Im elektronischen Grundzustand ist das O₂-Molekül *paramagnetisch* (Triplett). Dieses Phänomen kann nur durch eine MO Betrachtung befriedigend erklärt werden.

MO von Sauerstoff: *Triplet* O_2



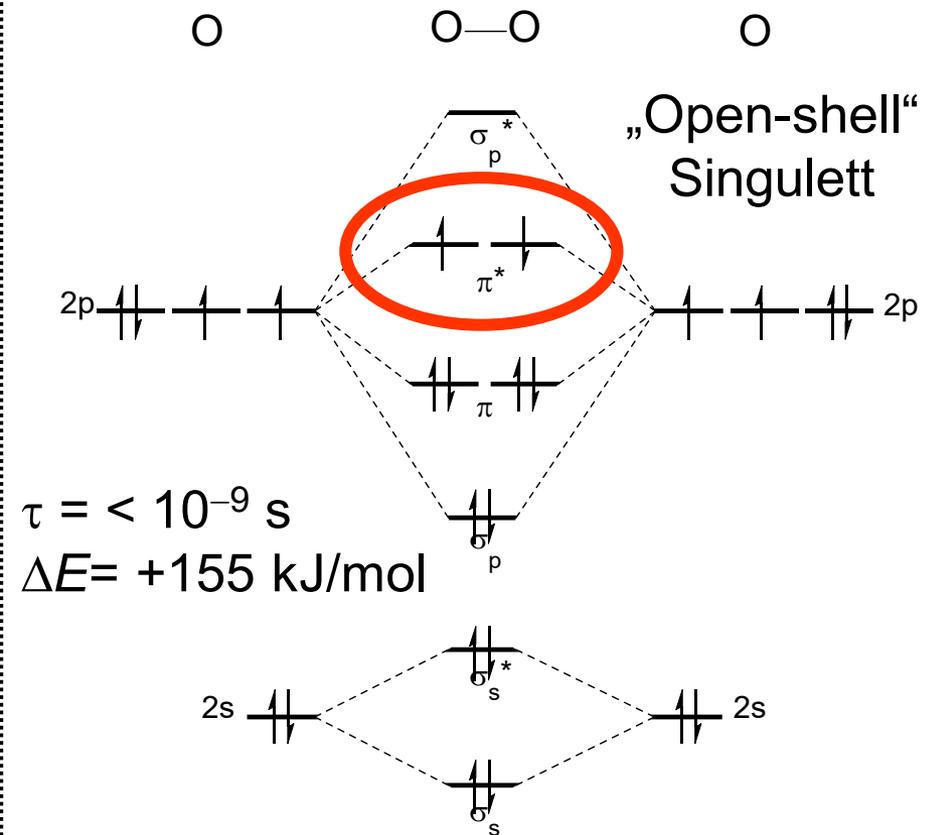
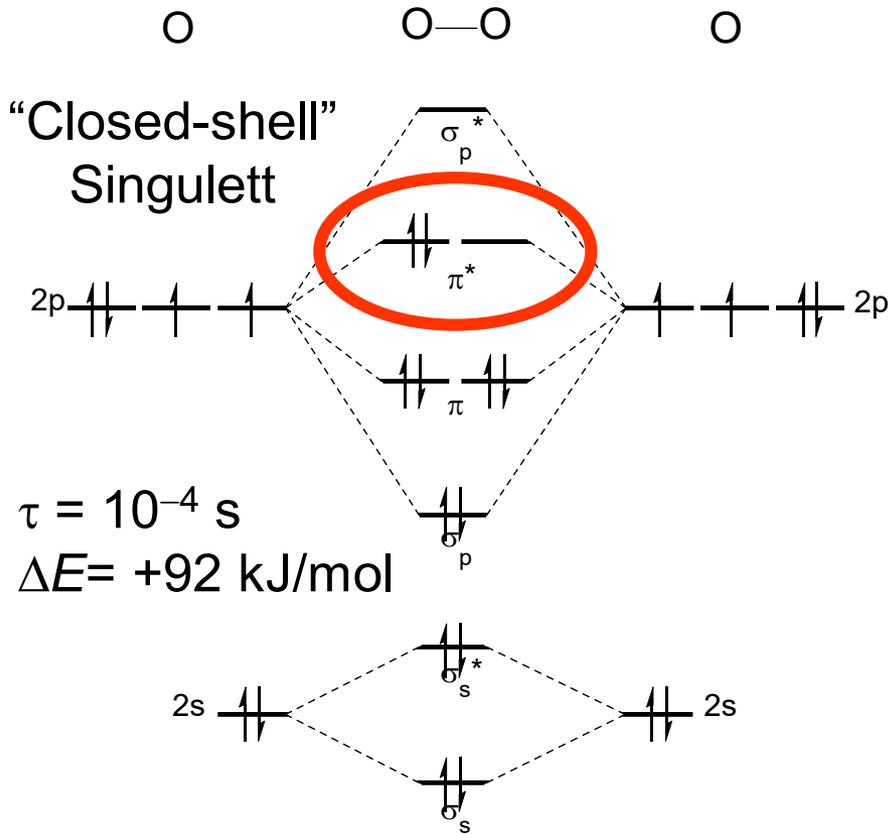
Spinzustände (Multiplizitäten)

Der Spinzustand, S , einer Verbindung errechnet sich nach: $\mathbf{S = 2S+1}$, mit $S =$ Gesamtspin. Verbindungen mit gepaarten Elektronen ($S = 0$) sind diamagnetisch und haben einen **Singulettzustand**.

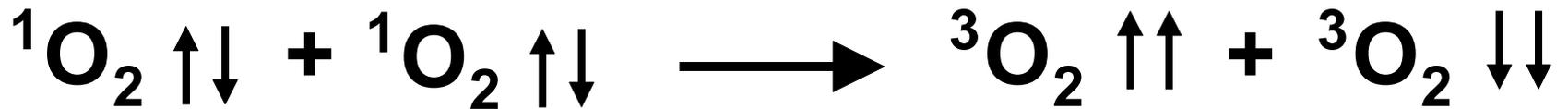
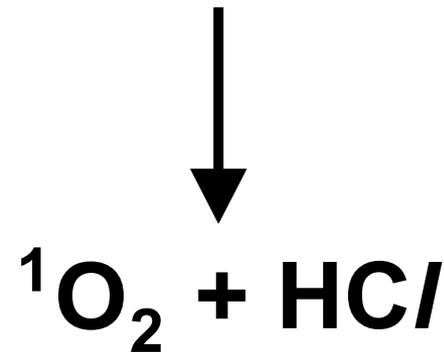
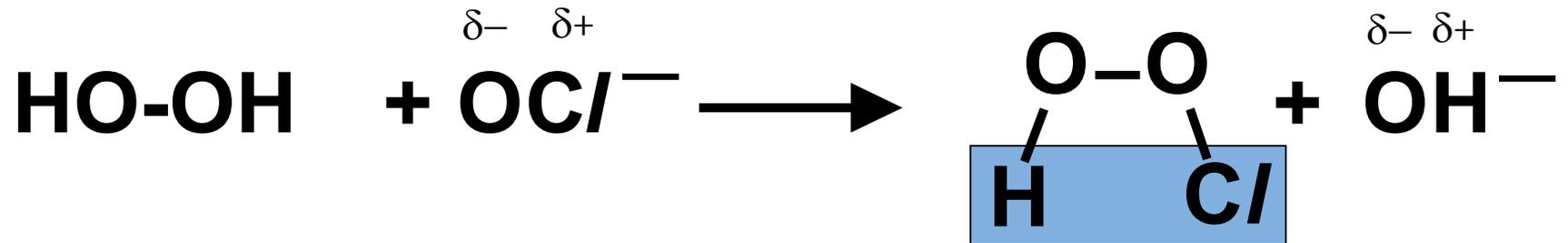
Für paramagnetische Verbindungen mit ungepaarten Elektronen gilt: $S = \Sigma |m_s|$ und somit:

Anzahl ungepaarter Elektronen	Gesamtspin $S = \Sigma m_s $	Zustand \mathbf{S} , <i>Bezeichnung</i>
1	1/2	2, <i>Dublett</i>
2	1	3, <i>Triplet</i>
3	3/2	4, <i>Quartett</i>
4	2	5, <i>Quintett</i>

Singlet O_2 – zwei kurzlebige diamagnetische angeregte Zustände



Synthese von Singulett O₂



$$\Delta_{\text{R}}H^\circ = -184 \text{ kJ mol}^{-1}$$
$$\lambda = 633 \text{ nm}$$

Die bei der *Relaxation* von Singulett-O₂ Molekülen in den Triplett-Grundzustand freigesetzte Energie wird als rotes Licht abgegeben (*Chemilumineszenz*).

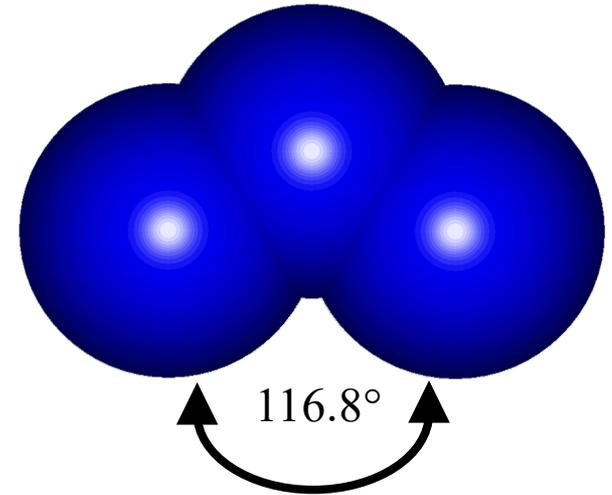
Ozon O₃

Metastabile allotrope Form des Sauerstoffs:

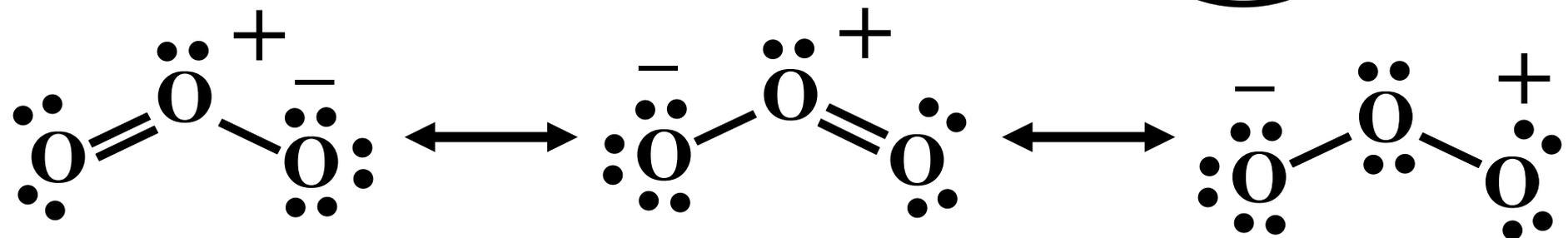


diamagnetisch, blassblau, charakteristischer Geruch.

Herstellung aus O₂ durch UV Bestrahlung oder elektrische Entladung (Ozonisator, Blitzlicht, Photokopierer).



mesomere Grenzformen:

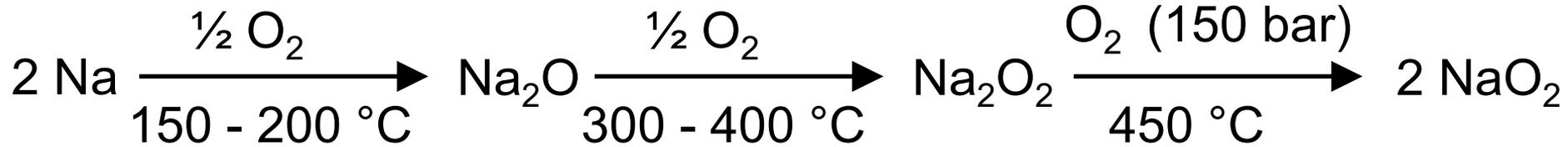


Synthese von Oxiden, Peroxiden, Hyperoxiden

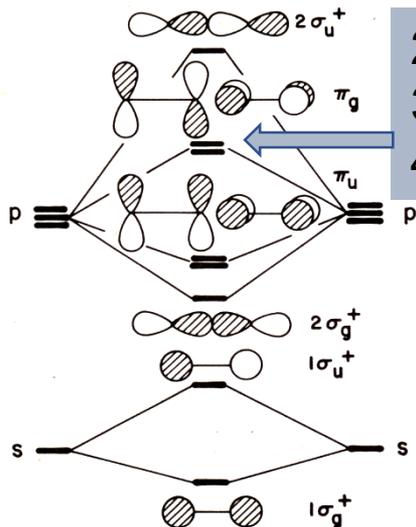
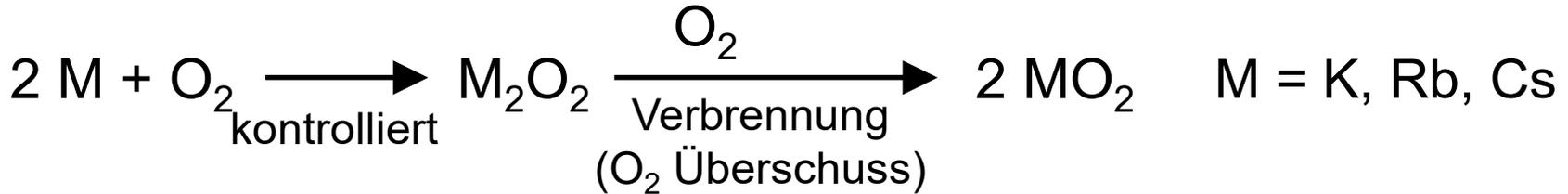
Je schwerer M desto stabiler sind die sauerstoffreichen Oxide



Sukzessive Umwandlung unter kontrollierten Bedingungen



Mit K, Rb, Cs werden nur die Peroxide und Hyperoxide im Direktverfahren erhalten:



2e: O₂
 3e: (O₂)^{•-}
 4e: (O₂)²⁻

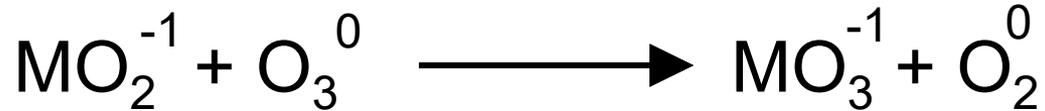
Die sukzessive Besetzung der π* Orbitale führt zur Erniedrigung der B.O.

	O-O (Å)	B.O	
O ₂	1.207	2.0	
(O ₂) ^{•-}	1.330	1.5	orange
(O ₂) ²⁻	1.490	1.0	gelb

Oxide und Ozonide

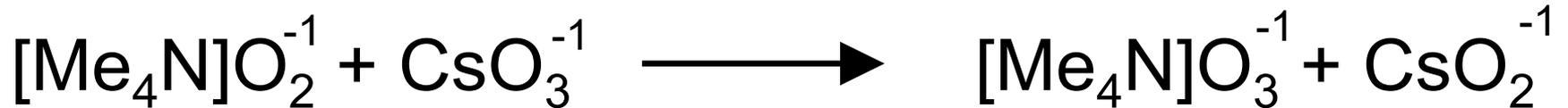
Mit Sauerstoff sind nur $(\text{O})^{2-}$ (*Oxid*), $(\text{O}_2)^-$ (*Hyperoxid*), $(\text{O}_2)^{2-}$ (*Peroxid*) und Ozonide $(\text{O}_3)^{n-}$ ($n = 1, 2$) bekannt (keine längeren Ketten).

Ladungsaustausch

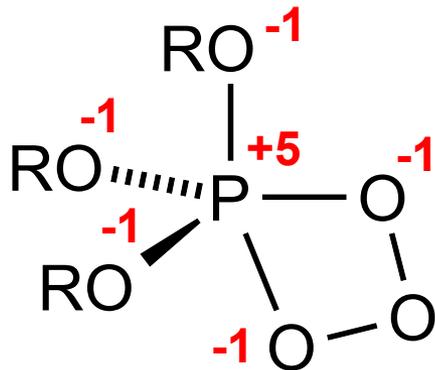


tiefrote Farbe, instabil

Ionenaustausch

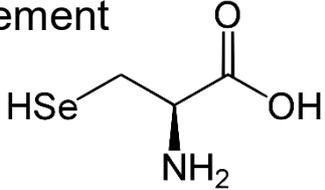
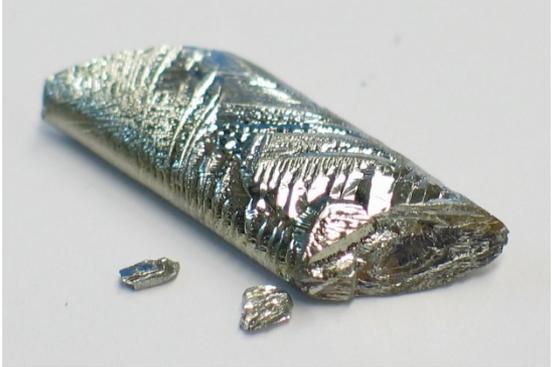


stabil bis 75 °C

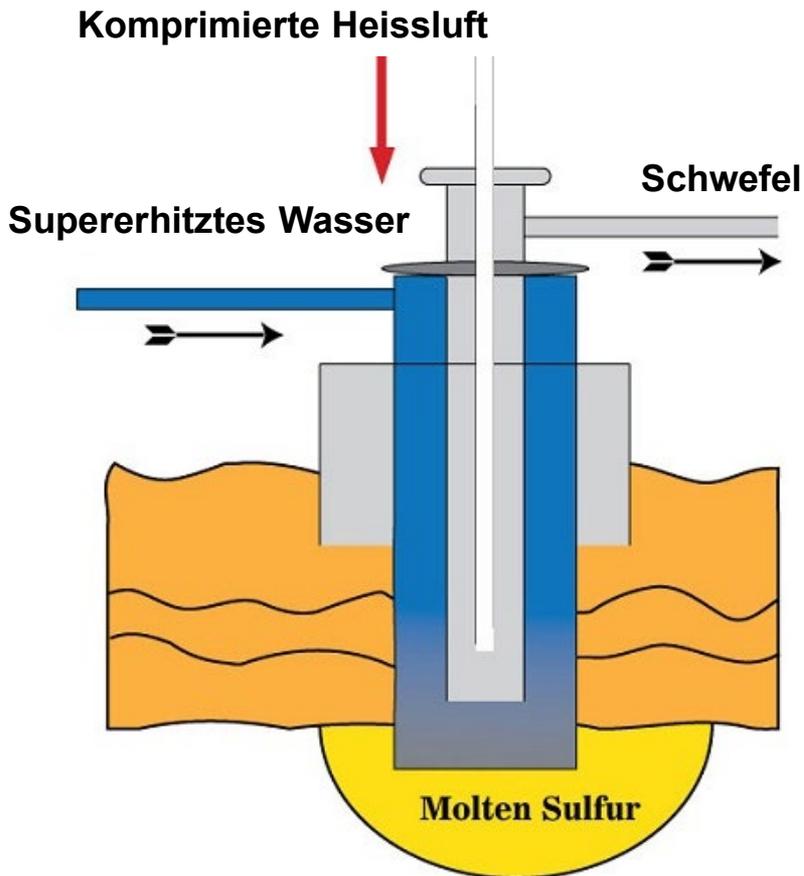


Phosphitozonid

relativ stabil, O_2 Übertragungsreagenz
 $(\text{RO})_3\text{PO}_3 \rightarrow (\text{RO})_3\text{P}=\text{O} + \text{O}_2$

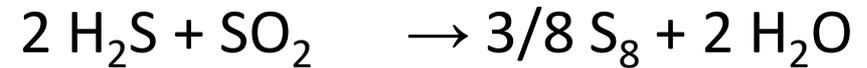
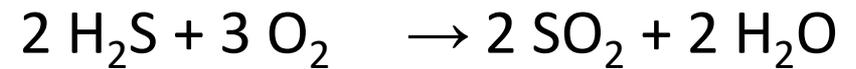
	Vorkommen	
S	elementar Vulkane, unter Tage (70% der Schwefelproduktion) mineralisch: Bleiglanz (PbS) Zinkblende (ZnS) Eisenkies (Pyrit) (FeS ₂) Gips (CaSO ₄ ·2H ₂ O) Kohle, Erdöl	
Se	Begleiter von Schwefel in sulfidischen Erzen (Selenide)	Essentielles Spurenelement L-Selenocystein 
Te	Spurenweise in sulfidischen Erzen (Häufigkeit etwa wie Gold oder Platin) Minerale: Bi ₂ Te ₃ (Tellurobismutit) Bi ₂ Te ₂ S (Tetradymit) Ag ₂ Te (Hessit) gediegen (elementar)	Halbmetall 

Frasch Prozess



Claus Prozess

Oxidation von H_2S aus
Kohle oder fossilen Brennstoffen



Se und Te:

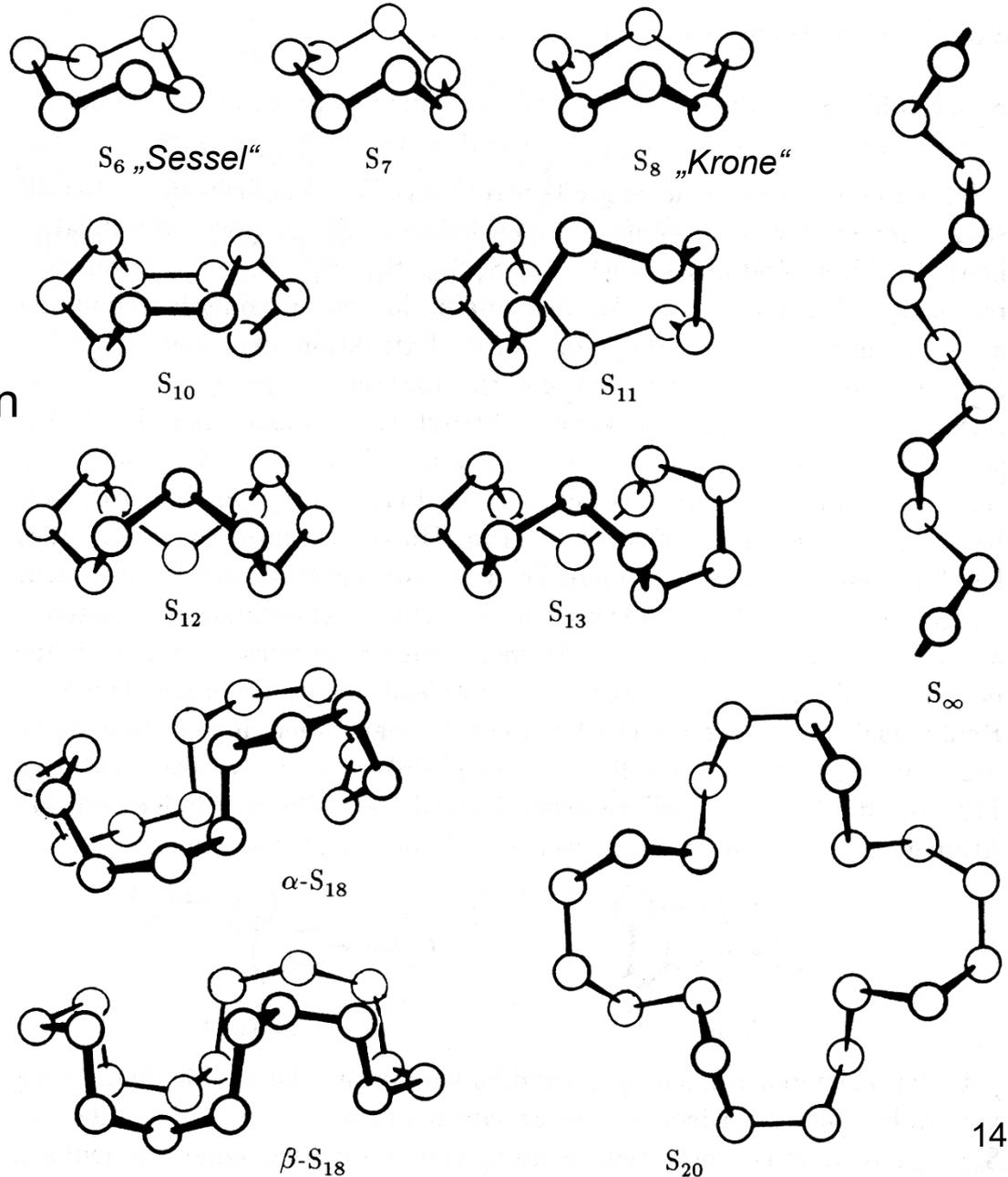
Nebenprodukte aus Raffinieren
von $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CuS}$

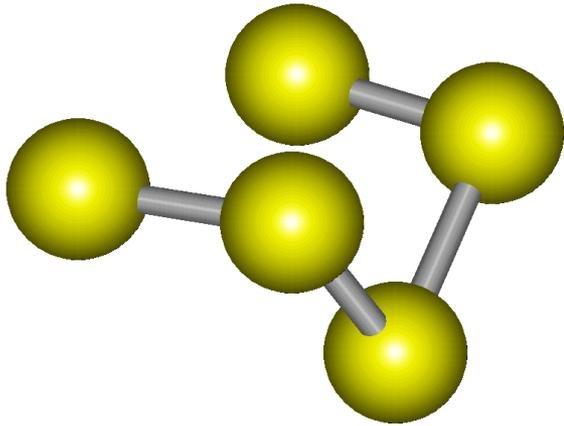
Allotrope Formen von Schwefel:

Schwefel bildet unzählige allotrope Formen

(z. T. noch strukturell unbekannt). In allen ist S zweibindend (8-N-Regel) und es entstehen entweder Ringe oder Ketten.

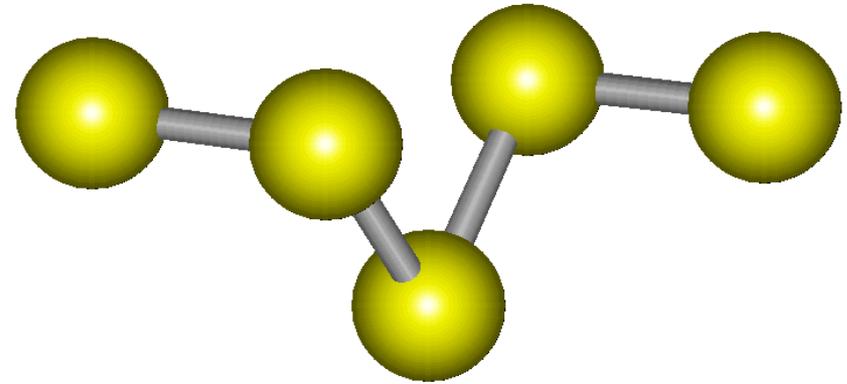
S_6 ist am reaktivsten. Die gelbe Farbe von S_8 ist auf Spuren von S_6 zurückzuführen.





cisoid Anordnung:

Ringe S_6 , S_7 , S_8



transoid Anordnung;

liegt nur diese Anordnung vor, so entstehen *helikale Spiralketten*. Grössere Ringe, S_n , erfordern das Vorliegen von cisoiden und transoiden Anordnungen (z.B. alternierende Abfolge in S_{12}).

Ähnliche Strukturen werden in vielen Polymeren gefunden, in denen die S-Atome isovalenzelektronisch ersetzt sind, z.B. Polyethylen, $(CH_2)_n$, Polyethylenoxid $(CH_2O)_n$, etc.

Allotrope Formen von Schwefel

α -S₈ (stabilste)

↕ 95.6°C

β -S₈

↓ 119.6°C

λ -S₈ S₈-Ringe
+5% S₆, S₇;
S_n, n>8

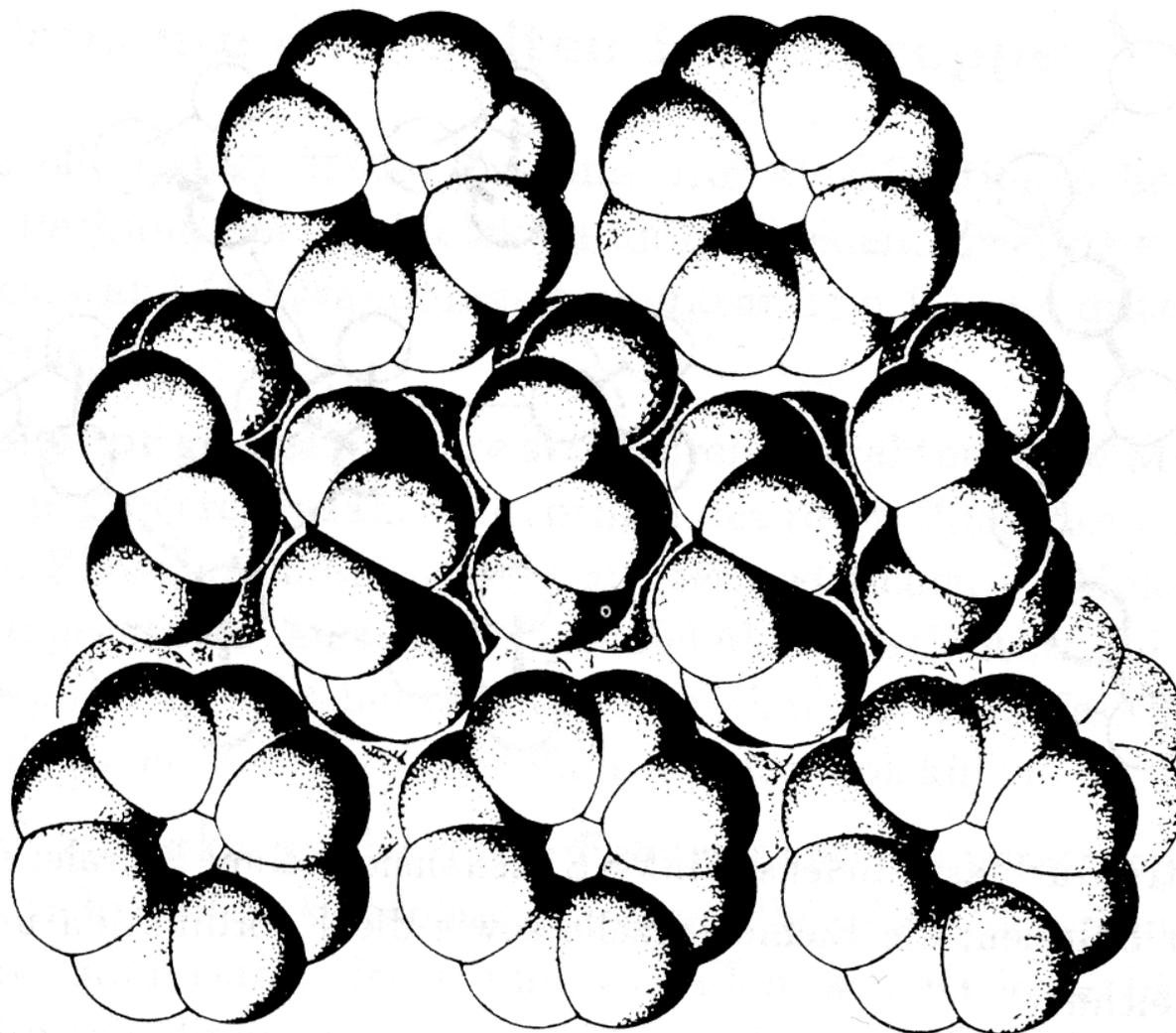
↓ π -S_n, n=6-26

↓ 159°C

μ -S_x, x = 10³-10⁶

Hohe Viskosität
(max: 187°C)

Sdp. 444.6°C



Dichte "kurbelwellenartige" Packung von α -S₈-Molekülen.

Allgemeines Prinzip: Im festen Zustand packen sich auch Moleküle so dicht wie möglich.

van-der-Waals-Radien = kürzeste, üblicherweise beobachtete Abstände zwischen Atomen des gleichen Elementes in benachbarten Molekülen.

*Ausgewählte van-der-Waals-Radien (pm), sphärische Näherung**

				He: 140
C: 170	N: 155	O: 152	F: 147	Ne: 154
Si: 210	P: 180	S: 180	Cl: 175	Ar: 188
	As: 185	Se: 180	Br: 185	Kr: 202
	Sb: 200	Te: 206	I: 198	Xe: 216

*kovalent gebundene Atome sind nicht kugelförmig und es sind auch elliptische Näherungen bekannt.

Unterschreitungen der vdW-Radien treten auf, wenn es zwischen den Molekülen besondere, anziehende Kräfte gibt.

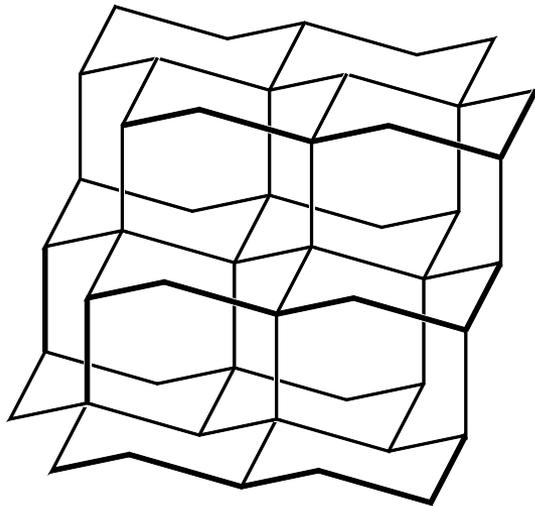
vdW-Radien sind erheblich grösser (50 – 120%) als die kovalenten Radien.

Sie nehmen innerhalb einer Periode ab und innerhalb einer Gruppe zu.

Diamantgitter \Rightarrow helikale Kettenstrukturen von Se & Te
(thermodynamisch stabilste Modifikationen)

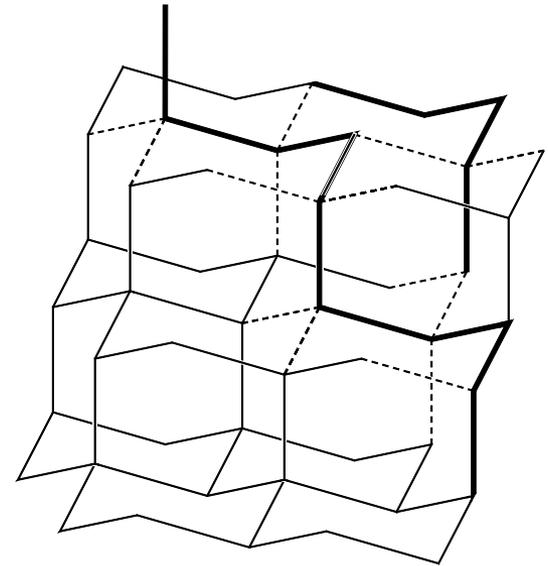
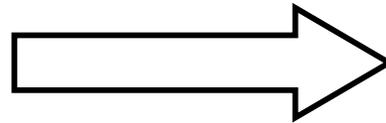
Werden die Elemente der 14. Gruppe durch die der 16. Gruppe ersetzt, so werden im Diamantgitter zwei 2Z-2e-Bindungen/Atom gebrochen und es entstehen zwei ungebundene Elektronenpaare/Atom \rightarrow helikale Kettenstrukturen von S, Se und Te.

Die Abstände zwischen den Ketten relativ zu den E-E-Abständen innerhalb der Kette nehmen innerhalb der Gruppe ab \Rightarrow erhöhter metallischer Charakter.



*kubisches Diamantgitter
in den Strukturen
von C, Si, Ge und α -Sn.*

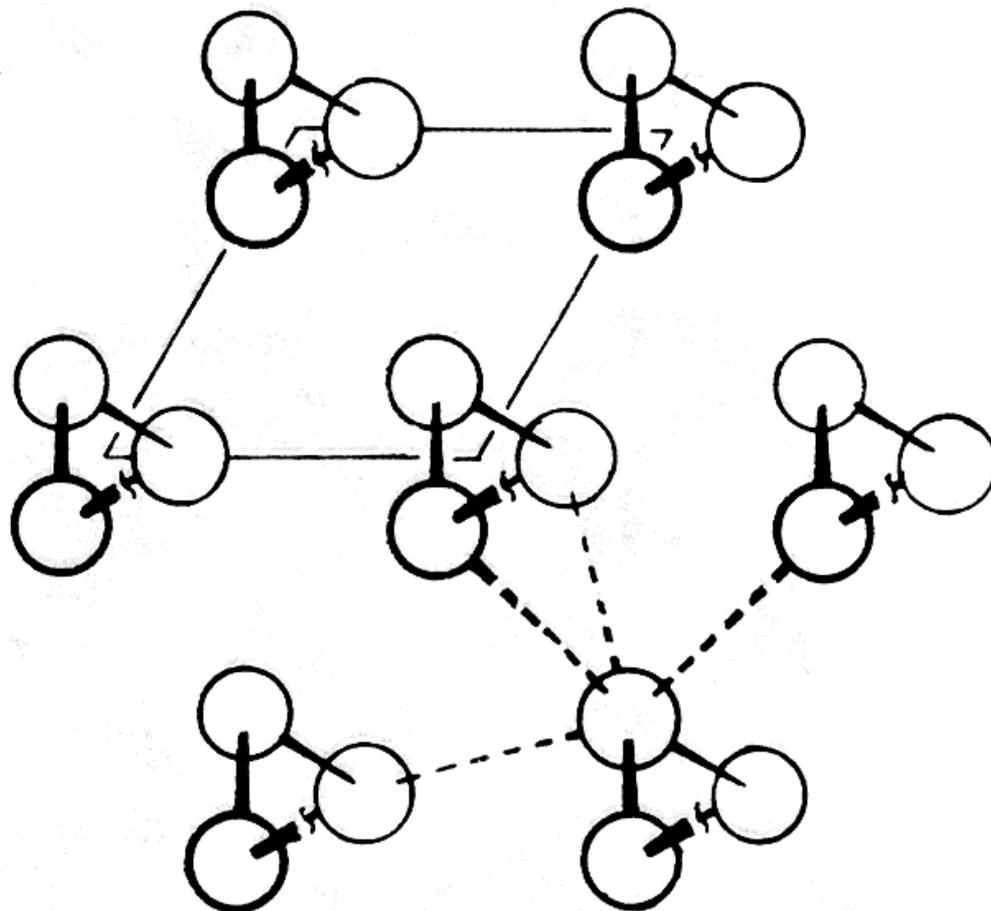
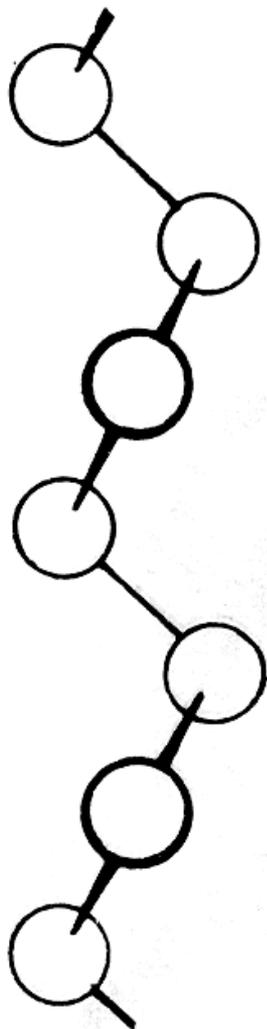
Lösen von zwei Bindungen/Atom.



*Helikale Kettenstrukturen
(fett gezeichnet) von
polymerem S, Se und Te.*

Rotes Selen: Se_8 -Ringe (drei molekulare *metastabile* Modifikationen).

Graues Selen: thermodynamisch stabilste Modifikation aus helikalen Ketten;
Photohalbleiter (d.h. Leitfähigkeit wird durch Licht verstärkt).



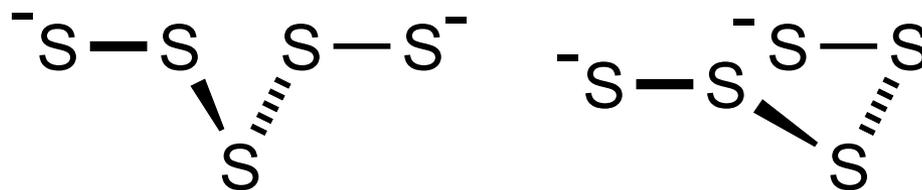
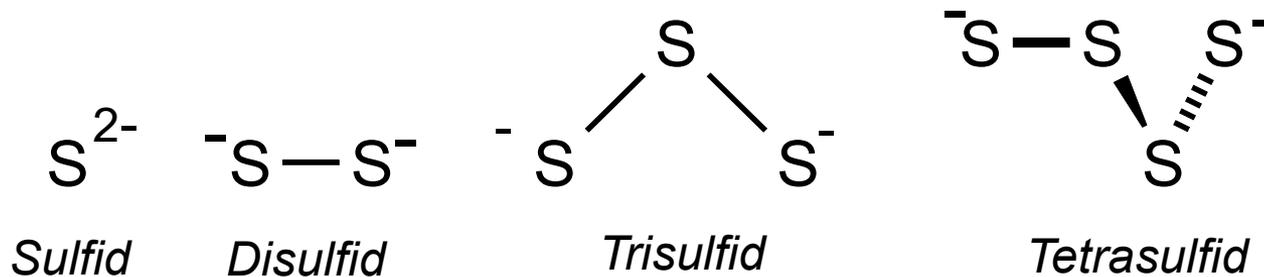
(Eine analoge Struktur bildet das Halbmetall Tellur)

Elemente der Gruppe 16 (**Chalkogene**) reagieren mit $M = \text{Li} - \text{Cs}$ oder $\text{Mg} - \text{Ba}$ in $\text{NH}_3(\text{l})$ zu *Chalkogeniden*.

Die Anionen haben Kettenstrukturen.

Für Se, Te mit $n > 6$: Ausbildung von zusätzlichen schwachen Wechselwirkungen \rightarrow kompliziertere Strukturen (vgl. Elementstrukturen).

Beispiele für *Catena- α, ω -oligosulfide*:

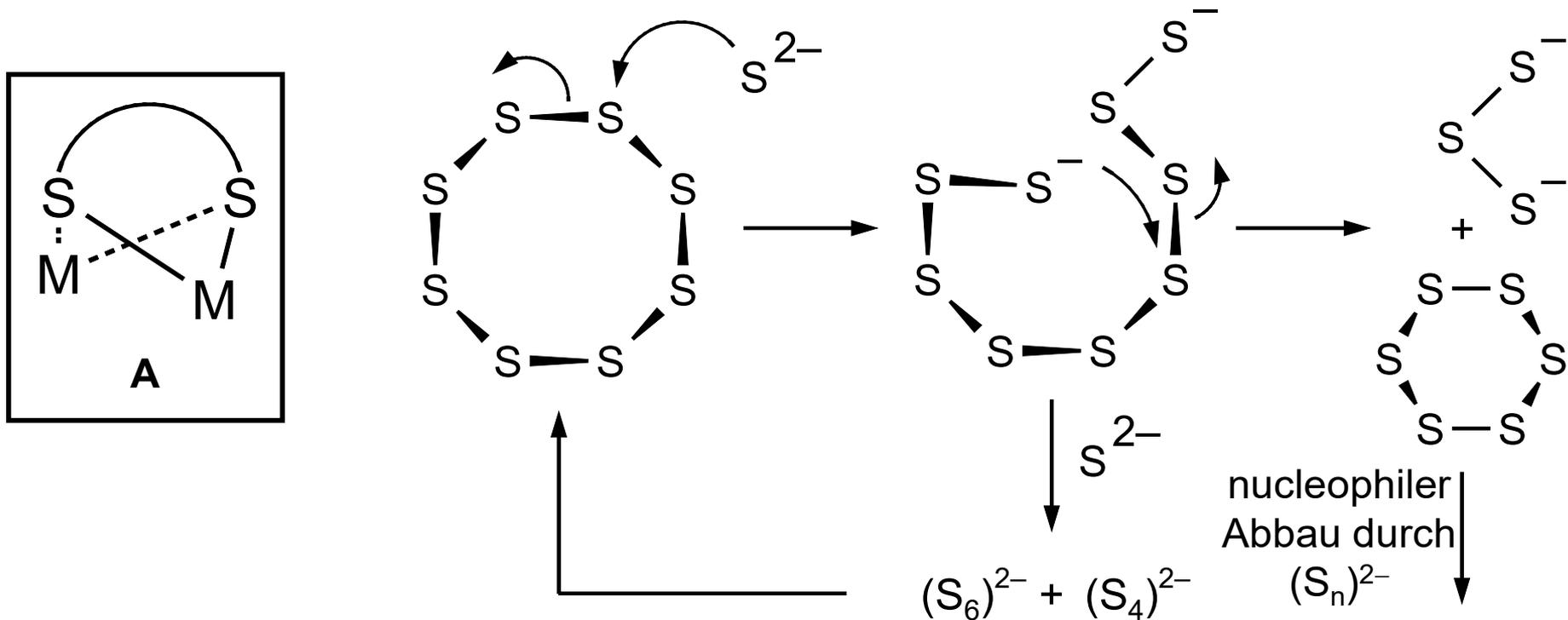


Stereoisomere des *Pentasulfids*

Oligosulfide, $(S_n)^{2-}$, mit $n < 6$ sind in polaren Lösungsmitteln (z.B. $NH_3(l)$) als **Kontaktionenpaare A** stabil.

Längere Sulfide zerfallen leicht in kürzeres Sulfid ($n < 6$) und S_8 .

Umgekehrt: Oligosulfide $(S_n)^{2-}$ ($n = 2 - 6$) entstehen aus S_8 und S^{2-} in heissem H_2O :

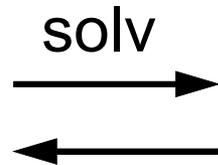
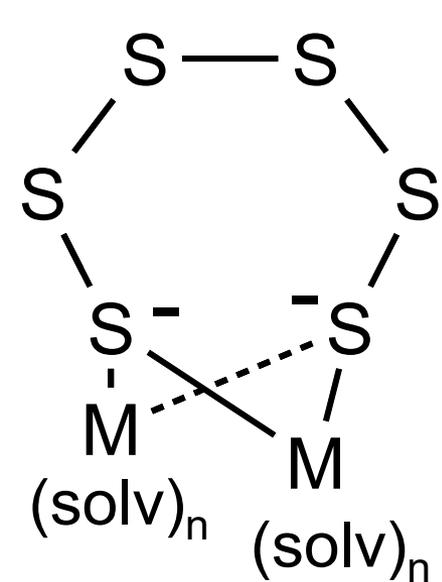


Es ist eine „Spezialität“ der Hauptgruppenelementverbindungen, dass ihre X-X-Bindungen durch Nukleophile (freies Elektronenpaar) oder Elektronen unter Bindungsspaltung angegriffen werden.

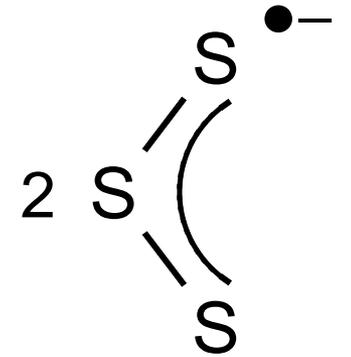
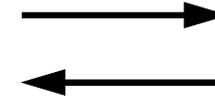
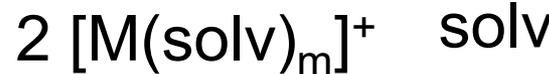
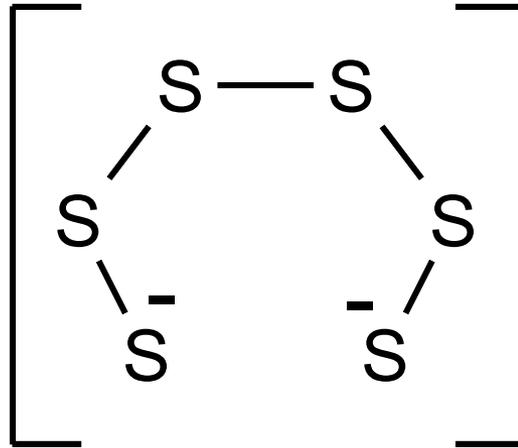
Schwefelradikalanionen

Stabil nur im Kontakt mit den Gegenkationen sonst
«Coulomb-Explosion» in Radikalmonoanionen:

„enges“ Ionentriplett
stabil



solvenzgetrennte Ionen
instabil



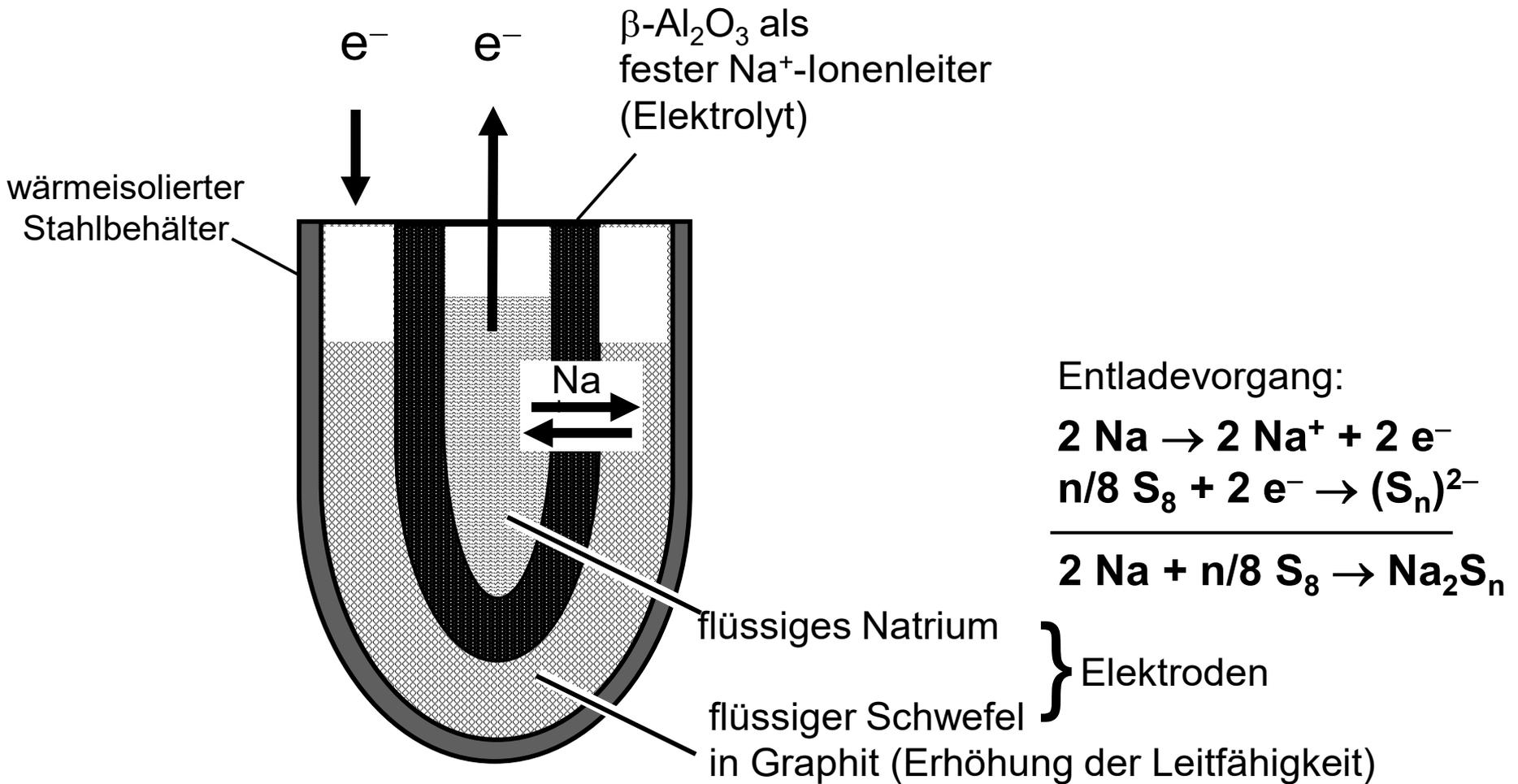
intensiv blau

(Chromophor im *Lapislazuli*)



Analog: (S₄)²⁻ ⇌ 2 (S₂)^{•-} (gelbgrün);
(S₈)²⁻ ⇌ 2 (S₄)^{•-} (rot)

Stabilitäten der Radikalanionen: (S₃)^{•-} > (S₂)^{•-} > (S₄)^{•-}



Zellspannung: 2.08 V, Betriebstemperatur 350°C, 5×Energie/kg als Bleiakku.

Aus praktischen Gründen wird beim Entladevorgang der Schwefel nur bis $\text{Na}_2\text{S}_{n \approx 5}$ reduziert (niedere Sulfide haben höhere Schmelzpunkte) und beim Ladevorgang Sulfid nur bis $\text{Na}_2\text{S}_{n \approx 10}$ oxidiert (Aufrechterhalten einer genügend hohen Leitfähigkeit).

Bei $T = 350 \text{ °C}$ haben die Na^+ Ionen eine ausreichend hohe Wanderungsgeschwindigkeit im $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$.