

# Das Element Schwefel

Roland Heynkes

12.5.2005, Aachen

Als direkt unter Sauerstoff stehendes **Element** der sechsten **Hauptgruppe** ist Schwefel ein Nichtmetall, welches zum Erreichen einer Edelgaskonfiguration zwei zusätzliche Elektronen von Metallen übernehmen und dadurch zum zweifach negativ geladenen **Anion** werden kann. Aber auch in Ringen aus acht Schwefelatomen hat jedes seine vier **Valenzorbitale** mit acht Elektronen gefüllt. In **Molekülen** mit **elektronegativeren Halogenen** oder Sauerstoff kann Schwefel aber auch bis zu sechs Elektronen spenden. Spätestens angesichts der sechs **kovalenten** Bindungen im Schwefelhexafluorid zeigt sich, daß Schwefel als **Element** der dritten **Periode** hinsichtlich seiner Bindungen wesentlich flexibler als Sauerstoff ist. Erklären lassen sich seine Reaktionen und **Molekül**-Geometrien nur mit verschiedenartigen **Hybridorbitalen**, bei deren Bildung auch die bizarren **d-Orbitale** einbezogen werden, obwohl diese beim Schwefel eigentlich gar nicht gefüllt sind. Unentbehrlich für das Verständnis auch der wichtigsten Verbindungen des Schwefels ist ebenfalls die Einbeziehung des wichtigen Phänomens der **Mesomerie**. Spätestens mit der Schwefelchemie müssen daher **Hybridorbitale** und **Mesomerie** eingeführt werden, und davon profitiert dann auch das Verständnis der Kohlenstoffchemie.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Generelle Eigenschaften des Schwefels</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Sulfide</b>	<b>2</b>
<b>3</b>	<b>Schwefelwasserstoff</b>	<b>2</b>
<b>4</b>	<b>Schwefelhalogenverbindungen</b>	<b>2</b>
<b>5</b>	<b>Schwefelsauerstoffverbindungen</b>	<b>3</b>
5.1	Schwefeldioxid und schweflige Säure . . . . .	3
5.2	Schwefeltrioxid . . . . .	5
5.3	Schwefelsäure . . . . .	6
	<b>Quellenverzeichnis</b>	<b>8</b>

# 1 Generelle Eigenschaften des Schwefels

Die Chemie des Schwefels ist für Schüler frühestens im Rahmen eines Leitungskurses der 12. oder 13. Klasse verständlich. Voraussetzung für das Begreifen ist nämlich das Wissen um die Bildung von **Hybridorbitalen** [4]. Mir ist es daher ein Rätsel, wie man auf die törichte Idee kommen konnte, den Schwefel in den Lehrplan für die Mittelstufe aufzunehmen. Das ist, als wollte man mit aller Gewalt die Schüler von dem bei intelligenter pädagogischer Darstellung eigentlich hochinteressanten Fach Chemie abschrecken.

Schwefel kommt in der Natur in großen Mengen in unterirdischen Lagern vor und wird aus diesem mit einem Reinheitsgrad von rund 99,5% nach dem sogenannten Frash-Verfahren durch Auswaschen mit 170°C heißen Wasser gewonnen [5].

Im Gegensatz zum molekularen Sauerstoff  $O_2$  ist  $S_2$  instabil [2]. Elementarer Schwefel kommt als rhombischer oder monokliner Schwefel vor und bildet kronenförmige  $S_8$ -Ringe [2] mit Winkeln von ungefähr  $105^\circ$  [5]. Dies spricht für eine tetraedrische Anordnung seiner **Valenzelektronen** und damit für  $sp^3$ -**Hybridorbitale** [5].

Unter Normalbedingungen ist die rhombische Form die stabile Form des Schwefels. Erwärmt man ihn in einem geschlossenen Gefäß, dann geht er bei  $95,5^\circ\text{C}$  allmählich in monoklinen Schwefel über. Erhitzt man diesen weiter, dann schmilzt er bei  $119^\circ\text{C}$ . Erhitzt man rhombischen Schwefel schnell, dann schmilzt dieser bei  $114^\circ\text{C}$ , ohne zuvor in die monokline Form zu wechseln. Am Schmelzpunkt ist Schwefel eine hellgelbe, bewegliche Flüssigkeit, die hauptsächlich aus  $S_8$ -Ringern besteht. Wahrscheinlich durch Öffnung der Ringe und Bildung langer Ketten geht sie bei weiterem Erhitzen in eine zähe, rotbraune Masse über, die ihre größte Viskosität bei  $160\text{-}200^\circ\text{C}$  erreicht. Danach wird sie bei weiterem Erhitzen bis zum Siedepunkt bei  $444,6^\circ\text{C}$  vermutlich durch das Zerbrechen in kürzere Ketten immer flüssiger. Gießt man etwa  $200^\circ\text{C}$  heißen Schwefel in kaltes Wasser, dann bildet er eine rotbraune, gummiartige Masse, die plastischer Schwefel genannt wird. Dabei handelt es sich um eine unterkühlte Flüssigkeit, die wohl aus langen Ketten besteht. Bei Raumtemperatur bilden sich darin langsam wieder  $S_8$ -Ringe. In Schwefeldampf fand man  $S_8$ -,  $S_6$ -,  $S_4$ - und die instabilen  $S_8$ -**Moleküle**. Genau wie  $O_2$  ist auch  $S_2$  paramagnetisch. [5]

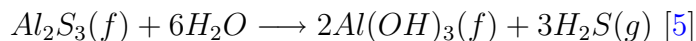
Als rein nichtmetallisches **Element** der sechsten **Hauptgruppe** kann Schwefel durch Aufnahme zweier Elektronen die Edelgaskonfiguration erreichen. Schwefel ist allerdings deutlich weniger elektronegativer als der im **Periodensystem** direkt über ihm stehende Sauerstoff. In Verbindungen mit elektronegativeren **Elementen** wie Sauerstoff oder Fluor kann daher der Schwefel auch seine 6 **Valenzelektronen** in polarisierte **Atombindungen** abgeben und eine positive Partialladung tragen. [5]

Die Elektronenhülle des Schwefelatoms enthält 16 Elektronen in 3 Schalen. Die erste Schale besteht wie bei Wasserstoff und Helium lediglich aus einem kugelförmigen s-**Orbital**, während die zweite Schale wie beim Sauerstoff neben dem s-**Orbital** auch drei hantelförmige p-**Orbitale** besitzt, welche entlang der drei Raumachsen x, y und z ausgerichtet sind. Die dritte Schale enthält ebenfalls ein s-**Orbital** und drei p-**Orbitale**, wobei das 3s-**Orbital** mit einem **Elektronenpaar** vollständig besetzt ist, während von den drei 3p-**Orbitalen** nur eines mit einem **Elektronenpaar** und zwei mit nur jeweils einem Elektron besetzt sind. Darüber hinaus bietet die dritte Schale aber auch noch fünf seltsam geformte d-**Orbitale**. Letztere sind zwar im Schwefelatom leer, sie können aber bei chemischen Bindungen trotzdem eine Rolle spielen. Insbesondere können 1-2 d-**Orbitale** gemeinsam mit s- und p-**Orbitalen** Hybride bilden, wie das Beispiel des Schwefelhexafluorids  $SF_6$  in Kapitel 4 auf der nächsten Seite zeigt. [5]

## 2 Sulfide

Den wenig elektronegativen Metallen der ersten beiden **Hauptgruppen** kann Schwefel zwei Elektronen vollständig abnehmen und Sulfide (Schwefelsalze) wie  $Na_2S$  oder  $MgS$  mit rein ionischen Bindungen bilden. In diesen Salzen ordnet man Schwefel die Oxydationszahl -2 zu, weil es zwei Elektronen aufnimmt. In Wasser sind sie löslich, zerfallen also in ihre Ionen, die von den polaren Wassermolekülen ummantelt werden. Dabei bilden die Schwefelionen kurze Ketten (Polysulfide) aus 2 bis 6 Schwefelatomen, die an jedem der beiden Enden jeweils eine negative Ladung tragen. [5]

Sulfide der restlichen Metalle sind entweder kaum löslich oder sie zersetzen sich unter Bildung wenig löslicher Hydroxide. Ein Beispiel dafür ist:



Bei Raumtemperatur zersetzen sich Polysulfide in saueren Lösungen hauptsächlich zu  $H_2S$  und freiem Schwefel. Bei vorsichtigem Behandeln mit konzentrierter Salzsäure bei  $-15^\circ C$  entstehen jedoch aus Polysulfiden  $H_2S_2$ ,  $H_2S_3$  und kleinere Mengen längerer Ketten. Solche Wasserstoffpolysulfide sind unbeständige gelbe Öle. [5]

## 3 Schwefelwasserstoff

Bei erhöhten Temperaturen reagiert Schwefel mit molekularem Wasserstoff ( $H_2$ ) zu dem farblosen, jedoch unangenehm riechenden und äußerst giftigen Gas (zu Atemlähmung führendes Nervengift<sup>1</sup>) Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ). Im Labor bevorzugt man die Herstellung aus Sulfiden (Salzen wie  $FeS$ ) durch Einwirkung verdünnter Säuren. Schwefelwasserstoffmoleküle sind ähnlich wie Wassermoleküle gewinkelt, aber wegen der deutlich geringeren **Elektronegativität** des Schwefelatoms längst nicht so polar und bilden deshalb auch kaum Wasserstoffbrückenbindungen. Deshalb ist Wasser eine Flüssigkeit, während der chemisch sehr ähnliche Schwefelwasserstoff ein Gas ist. In Wasser ist Schwefelwasserstoff mäßig löslich und reagiert darin sehr schwach sauer ( $K_1(H_2S) = 1,1 \times 10^{-7}$ ,  $K_2(HS^\ominus) = 1,0 \times 10^{-14}$ ). [5]

## 4 Schwefelhalogenverbindungen

In Verbindungen mit **Halogenen** kann Schwefel die Oxidationszahlen +1 ( $S_nCl_2$ ,  $S_nBr_2$ ,  $FSSF$ ,  $SSF_2$ ,  $ClSSCl$ ,  $BrSSBr$ ,  $ISSI$ ), +2 ( $SF_2$ ,  $S_2Cl_2$ ), +4 ( $SF_4$ ,  $S_2Cl_4$ ), +5 ( $S_2F_10$ ) oder +6 ( $SF_6$ ) annehmen [2]. Das bedeutet, daß Schwefel in diesen **Molekülen** der Oxidationszahl entsprechend 1-6 **Valenzelektronen** als Bindungselektronen einbringt. Da Jod mit dem Wert 2,5 [5] praktisch exakt die selbe **Elektronegativität** wie Schwefel besitzt, bildet Jod mit Schwefel in  $ISSI$  perfekte **kovalente** Bindungen ohne jede Polarisierung. Die **Elektronegativitäten** von Brom (2,8), Chlor (3,0) und Fluor (4,0) liegen deutlich über der von Schwefel, sodaß in Verbindungen mit diesen **Elementen** die bindenden **Elektronenpaare** zu den **Halogenatomen** hin verformt sind und Schwefel mehr oder weniger starke positive Teilladungen trägt [5].

Im Schwefelhexafluorid  $SF_6$  bildet ein zentrales Schwefelatom 6 **kovalente** Bindungen zu Fluoratomen, welche genau in rechten Winkeln über und unter, vor und hinter, sowie

<sup>1</sup>[http://www.uni-lueneburg.de/fb4/institut/oekchem/uchemie/praktikum/AnorgPr\\_L04\\_05.pdf](http://www.uni-lueneburg.de/fb4/institut/oekchem/uchemie/praktikum/AnorgPr_L04_05.pdf)

rechts und links von ihm angeordnet sind. Alle sechs Bindungen sind gleich lang, weil das Schwefelatom in diesem **Molekül** sechs oktaedrisch angeordnete  $d^2sp^3$ -**Hybridorbitale** bildet. [5]

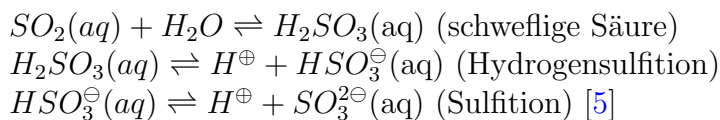
## 5 Schwefelsauerstoffverbindungen

Schwefel bildet mit Sauerstoff das gasförmige, aber aufgrund seiner Polarität gut wasserlösliche Schwefeldioxid  $SO_2$ , das ebenfalls gasförmige Schwefeltrioxid  $SO_3$ , das feste, ringförmige Trimer  $S_3O_9$  sowie ein kettenförmig asbestartiges Schwefeloxid [2]. Wichtig ist auch noch das  $SO_4^{2-}$ -**Ion** [5].

### 5.1 Schwefeldioxid und schweflige Säure

Schwefeldioxid ( $SO_2$ ) entsteht durch Verbrennung oder durch das Rösten schwefelhaltiger Erze an der Luft [5], und es kommt natürlich in Vulkangasen vor [3].  $SO_2$  ist ein farbloses, aber stechend riechendes und hustenreizendes, ziemlich giftiges Gas [5]. Da es auch Bakterien und Schimmelpilze abtötet, benutzt man es zur Desinfektion (Ausschweffeln) von Fässern, Gärungshemmung und Konservierung von Lebensmitteln [3]. Auch als Bleichmittel wird es verwendet, weil es Farbstoffe zerstört [3]. Bekannt wurde  $H_2SO_3$  außerdem als Bestandteil des sauren Regens [3].

Da die beiden Sauerstoffatome aufgrund ihrer deutlich größeren **Elektronegativität** die Bindungs**elektronenpaare** in ihre Richtung deformieren, ist das **Molekül** polar [5]. Deshalb ist es in Wasser einigermaßen gut löslich und verflüssigt sich bei normalem Druck schon bei  $-10^\circ\text{C}$  [5]. In Wasser gelöstes  $SO_2$  reagiert mit Wassermolekülen zu  $H_2SO_3$ , der besonders bei hohen Temperaturen unbeständigen und daher nicht in reiner Form isolierbaren schwefeligen Säure [3], die wie Schwefelwasserstoff (Kapitel 3 auf der vorherigen Seite) eine zweibasige, aber ausweislich ihrer Dissoziationskonstanten ( $K_1(H_2SO_3) = 1,3 \times 10^{-2}$ ,  $K_2(HSO_3^-) = 5,6 \times 10^{-8}$ ) eine wesentlich stärkere Säure ist [5].



Als zweibasige bzw. zweiprotonige Säure bildet schweflige Säure auch zwei Arten von Salzen, die normalen Salze (Sulfite) wie  $Na_2SO_3$  sowie die (noch) sauren Salze (Hydrogensulfite) wie  $NaHSO_3$ . Schwefeldioxid, der schwefligen Säure und deren Salzen wird der Oxydationszustand +4 zugeordnet, weil das Schwefelatom in diesen **Molekülen** von seinen 6 **Valenzelektronen** nur 2 in einem freien **Elektronenpaar** ganz für sich behält. Die Sulfite können als milde Oxydationsmittel wirken, sind aber wichtiger als milde Reduktionsmittel. Dabei erhöht sich ihre Oxydationsstufe auf +6 und aus den Sulfiten werden Sulfate ( $SO_4^{2-}$ ). [5]

Die Theorie der **kovalenten** Bindungen ermöglicht nicht immer eine Vorhersage der genauen räumlichen Anordnung der Atome eines **Moleküls**. Deshalb konnte die räumliche Struktur von Schwefeldioxid  $SO_2$  nur experimentell ermittelt werden. Es stellte sich heraus, daß dieses **Molekül** ähnlich wie das Wassermolekül gewinkelt ist und zwei identische Bindungen zwischen dem zentralen Schwefelatom und den beiden Sauerstoffatomen besitzt. Dieser Befund ist allerdings nicht einfach zu erklären, wenn man versucht, die 18 **Valenzelektronen** der 3 beteiligten Atome in einer **Lewis-Struktur** zu verteilen. [5]

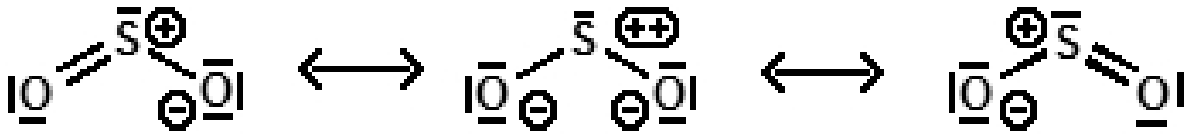


Abbildung 1: Keine dieser Lewis-Strukturen wird Schwefeldioxid ganz gerecht.

Wie man in Abbildung 1 sieht, gibt es drei Möglichkeiten, die 18 **Valenzelektronen** des **Moleküls** zu verteilen. Dabei treten jeweils an unterschiedlichen Positionen Formalladungen auf und bei zwei der drei denkbaren Strukturformeln sind die Sauerstoffatome unterschiedlich an den Schwefel gebunden. Die beiden äußeren **Lewis-Strukturen** widersprechen damit dem experimentellen Befund der Gleichartigkeit beider Bindungen und die mittlere ist unwahrscheinlich, weil das Schwefelatom seine Elektronen nicht so weitgehend den Sauerstoffatomen überlassen würde. Außerdem beträgt der Winkel zwischen beiden Bindungen ungefähr  $120^\circ$ , was für zwei  $\sigma$ -Bindungen über zwei von drei rechteckig planar angeordneten  **$sp^2$ -Hybridorbitalen** spricht. Das in dieser Konfiguration unverändert bleibende **3p-Orbital** des Schwefelatoms steht damit für Doppelbindungen zur Verfügung. Man sieht dies in der Mitte von Abbildung 2. [5]

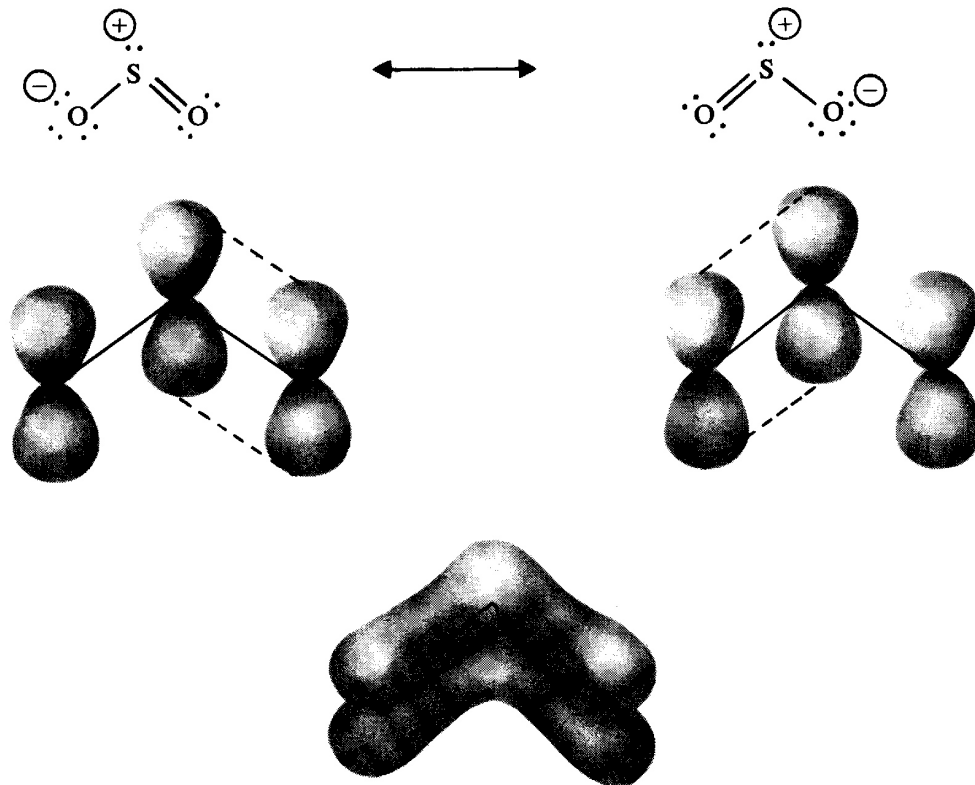


Abbildung 2: Schwefeldioxid in der Mesomerie- oder Resonanzdarstellung [5]

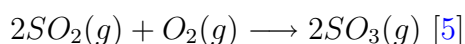
Schwefeldioxid gehört zu den Problemfällen, bei denen **Moleküle** durch **Lewis-Strukturen** nicht korrekt dargestellt werden können. Der Wirklichkeit dürfte eine Mischung aller drei **Lewis-Strukturen** am nächsten kommen. Wie in Abbildung 2 dargestellt, zeichnet man jedoch normalerweise nur die beiden gleichwertigen mesomeren Formen, die gemeinsam ein sogenanntes Resonanzhybrid symbolisieren. [5]

Dieses darf man sich aber nicht so vorstellen, daß das **Molekül** abwechselnd diese beiden Formen annimmt. Vielmehr stellt man sich Schwefeldioxid als eine konstante Überlage-

rung beider mesomeren Formen vor. Deshalb sind beide Schwefel-Sauerstoff-Bindungen Mischungen zwischen Einfach- und Doppelbindungen und die negative Partialladung ist auf beide Sauerstoffatome gleichmäßig verteilt. Das unterste Bild in Abbildung 2 auf der vorherigen Seite macht dies anschaulich. [5]

## 5.2 Schwefeltrioxid

Der weiße Feststoff Schwefeltrioxid ( $SO_3$ ) entsteht als weißer Rauch [3] durch die Reaktion von Schwefeldioxid mit dem Sauerstoff in der Luft in einer bei normalen Temperaturen äußerst langsamen Reaktion [2, 4]. Sehr viel rascher verläuft sie bei Temperaturen von 400-700°C in Anwesenheit von Katalysatoren wie Platin oder Vanadinpentoxid [2, 4]. Andererseits zerfällt  $SO_3$  oberhalb 600°C wieder in  $SO_2$  und  $O_2$  [3].  $SO_3$  ist eine flüchtige Substanz mit einem Siedepunkt von 44,8°C [5]. Bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes bei etwa 40°C bildet  $SO_3$  Polymere, sodaß ein farbloser Festkörper entstehen kann [5].



Das **Molekül** ist trigonal planar gebaut und enthält drei gleichstarke S-O-Doppelbindungen. Die Winkel zwischen den Bindungen des Schwefelatoms zu den drei Sauerstoffatomen betragen genau 120°. Diese **Molekülgeometrie** lässt sich mit 3  $sp^2$ -**Hybridorbitalen** erklären, mit welchen das zentrale Schwefelatom  $\sigma$ -Bindungen zu den 3 Sauerstoffatomen bildet. Senkrecht zur Ebene dieser 3 Bindungen stünde dann das verbliebene p-**Orbital** des Schwefelatoms, welches für  $\pi$ -Bindungen zur Verfügung stünde. In verschiedenen Chemie-Diskussionsforen und einem privaten Chemielexikon<sup>2</sup> fand ich allerdings die Ansicht, daß nach der Valence-Bond-Theorie dieses letzte p-**Orbital** (pz) zusammen mit den leeren Atomorbitalen dxy und dyz  $pd^2$ -**Hybridorbitale** bilden sollen, die für auch für  $\pi$ -Bindungen geeignet seien. Notwendig für das Verständnis des  $SO_3$ -**Moleküls** ist das aber nicht und einen Einfluß auf das folgende hat es auch nicht. In jedem Fall kann man drei gleichwertige **Lewis-Strukturen** zeichnen, in denen das Schwefelatom jeweils mit einem anderen Sauerstoffatom die Doppelbindung ( $\pi$ -Bindung) eingeht. Natürlich müssen wir diese drei **Lewis-Strukturen** als mesomere Formen eines Resonanzhybrids auffassen. [5]

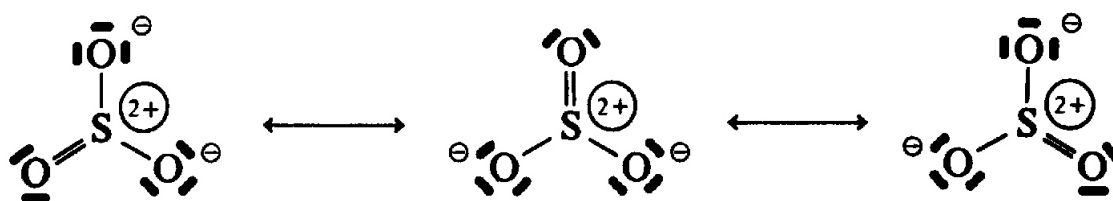
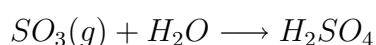


Abbildung 3: Schwefeltrioxid in der Mesomerie- oder Resonanzdarstellung [5]

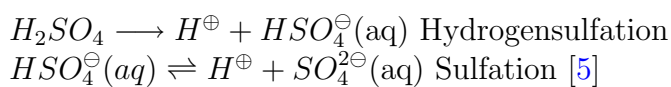
$SO_3$  ist äußerst reaktionsfreudig und ein starkes Oxydationsmittel. Man kann es als das Anhydrid der Schwefelsäure betrachten und zu dieser wird es in einer heftigen Reaktion mit Wasser.



<sup>2</sup><http://www.chempage.de/lexi/schwefeltrioxid.htm>

## 5.3 Schwefelsäure

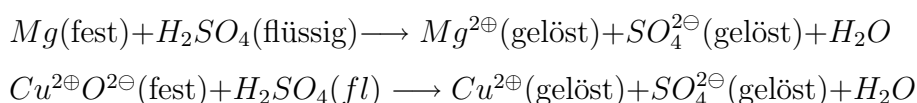
Schwefelsäure ( $H_2SO_4$ ) wird aus elementarem Schwefel über  $SO_2$  und  $SO_3$  hergestellt [3]. Sie ist eine der wichtigsten Labor- und Industriechemikalien und wird daher sogar als Maß für die Leistungsfähigkeit der chemischen Industrie gesehen [3]. Man setzt sie in Autobatterien, beim Verchromen sowie in der Mineral- und Elektroindustrie ein und verarbeitet wird sie zu z.B. zu Düngemitteln, Farbstoffen, Waschmitteln, Sprengstoffen oder Arzneimitteln [3]. Sie ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, die laut Mortimer bei  $10,4^\circ C$  gefriert und bei etwa  $290^\circ C$  siedet, wobei sie in  $SO_3$  und  $H_2O$  zerfällt [5]. Das Schulbuch nennt eine unwahrscheinlich hoch und angesichts des Zersetzungsproblems unrealistisch genau erscheinende Siedetemperatur von  $338^\circ C$  [3]. Bei BASF sollte man es eigentlich genau wissen und nennt<sup>3</sup> für 96%ige Schwefelsäure einen Schmelzpunkt von  $-25$  bis  $-15^\circ C$  sowie einen Siedepunkt von  $300 - 320^\circ C$ . Jedenfalls ist  $H_2SO_4$ , wie der Name schon andeutet, eine sehr starke Säure [5]. Selbst der zweite Dissoziationsschritt ( $HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$ ) hat noch eine Dissoziationskonstante  $K_2$  von  $1,3 \times 10^{-2}$  [5].



Genau wie die schweflige Säure in Kapitel 5.1 auf Seite 3 ist auch die Schwefelsäure eine zweiprotonige Säure, die zwei Arten von Salzen bildet, die normalen Sulfate wie Natriumsulfat ( $Na_2SO_4$ ) sowie die (noch) sauren Hydrogensulfate wie Natriumhydrogensulfat ( $NaHSO_4$ ) [5]. Wichtig ist auch die Eigenschaft der Schwefelsäure, eine Reihe von Hydraten zu bilden [1, 3, 5]. Deswegen wird Schwefelsäure auch als Trocknungsmittel benutzt und sie kann sogar sämtliche Hydroxylgruppen und Wasserstoffatome aus Zuckermolekülen entfernen, sodaß Zucker verkohlen [1, 3, 5].

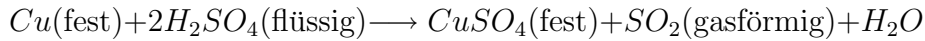
Anstatt einfach ihre Protonen an umgebende Wassermoleküle abzugeben, bindet ein Schwefelsäuremolekül zunächst unter enormer Freisetzung von Reaktionswärme bis zu 8 Wassermoleküle ( $H_2SO_4 \cdot 8H_2O$ ) [1]. Daher kommt es an den Kontaktflächen augenblicklich zu explosionsartigem Verdunsten des Wassers und sehr gefährlichen Säurespritzern, wenn man Wasser in konzentrierte Schwefelsäure gießt [1, 3]. Einer der bekanntesten Merksprüche der Chemie heißt deshalb: „Erst das Wasser, dann die Säure, sonst geschieht das Ungeheure!“ [1] oder „Niemals Wasser auf die Säure, sonst geschieht das Ungeheure!“ [3]. In konzentrierter bis wenig verdünnter Schwefelsäure „kleben“ die Hydrate wie Mikrokristalle so stark zusammen, dass sie insgesamt eine quasikristalline Einheit bilden [1]. Beim weiteren Verdünnen schieben sich wie beim Lösen eines Natriumchlorid-Kristalls nach und nach so viele Wasserdipole dazwischen, dass die Hydrogenium-Ionen abgelöst werden und ihre „Säurewirkung“ voll entfalten können [1]. Deshalb leitet zwar verdünnte, nicht aber konzentrierte Schwefelsäure elektrischen Strom [1, 3]. Erst wenn die Hydratbildung abgeschlossen ist, kann die Schwefelsäure so weit verdünnt werden, dass sie wie eine richtige Säure unter Bildung freier Oxonium-Ionen  $SO_4^{2-}$  auch Protonen an weitere Wassermoleküle abgibt [1]. Eine weitere Verdünnung reduziert dann auch die Leitfähigkeit [3].

Verdünnte Schwefelsäure kann nur unedle Metalle und Metalloxide oxidieren:



Konzentrierte Schwefelsäure oxydiert auch edle Metalle:

<sup>3</sup><http://www.basf.de/de/produkte/chemikalien/anorganika/schwefel/schwefelsaeure.htm?id=V00-allJL6Qnqbsf4Ok>



Weil sie elektronegativer (3,5) als das Schwefelatom (2,5) sind und weil jedes von ihnen 2 Elektronen zum Erreichen der Edelgaskonfiguration benötigt, trägt jedes der 4 Sauerstoffatom in der Schwefelsäure die Oxidationszahl -2. Die beiden Wasserstoffatome sind noch weniger elektronegativer (2,1) als Schwefel und müssen ihre Elektronen weitgehend abgeben. Sie tragen daher die Oxidationszahl +1. Rechnet man die Oxidationszahlen der vier Sauerstoffatome ( $4 \times -2 = -10$ ) und der beiden Wasserstoffatome ( $2 \times +1 = +2$ ) zusammen, dann kann das Schwefelatom nur die Oxidationszahl +6 besitzen. Ansonsten wäre die Gesamtoxidationszahl der Schwefelsäure nicht ausgeglichen. [5]

Auch für die Schwefelsäure und das  $\text{SO}_4^{2\ominus}$ -Ion lassen sich keine eindeutigen Lewis-Strukturen zeichnen und die nur für die ersten beiden Perioden strikt geltende Oktettregel ist hier nicht anwendbar. Die Sauerstoffatome sind oktaedrisch um das Schwefelatom herum angeordnet, sodaß man davon ausgehen muß, daß diese vier Bindungen vom Schwefelatom mit vier identischen  $sp^3$ -Hybridorbitalen ausgeführt werden. Das bedeutet allerdings, daß dem Schwefelatom kein p-Orbital mehr übrig bleibt, um auch noch Doppelbindungen zu bilden. [5]



Abbildung 4: Rätselhafte Schwefelsäure

Nun haben aber Messungen ergeben, daß die Bindungen zu den beiden nicht mit Wasserstoff abgesättigten Sauerstoffatomen zu einem beträchtlichen Anteil Doppelbindungscharakter zeigen. Abbildung 4 zeigt dies. Ohne ein bis zwei zusätzliche Orbitale ist das nicht zu erklären und mit einem einzigen p-Orbital ginge es schon deshalb nicht, weil die beiden zu bindenden Sauerstoffatome mit dem Schwefelatom nicht in einer Ebene liegen. Tatsächlich sollen hier  $p\pi - d\pi$ -Bindungen gebildet werden. Das gleiche gilt für das  $\text{SO}_4^{2\ominus}$ -Ion. [5]



# Quellenverzeichnis

- [1] [5.3](#)  
Prof. Dr. Rüdiger Blume: *Prof. Blumes Bildungsserver für Chemie*.  
[http://dc2.uni-bielefeld.de/dc2/tip/12\\_98.htm](http://dc2.uni-bielefeld.de/dc2/tip/12_98.htm), zuletzt aktualisiert am 23.  
Dezember 2004
- [2] [1](#), [4](#), [5](#), [5.2](#)  
Prof. Roland Boese: *Anorganische Chemie (Grundvorlesung (14.05.2003))*.  
<http://www.structchem.uni-essen.de/seminars/skripte/grundvorl.pdf>, Mai  
2004
- [3] [5.1](#), [5.2](#), [5.3](#)  
Werner Eisner, Paul Gietz, Axel Justus, Werner Schierle, Michael Sternberg:  
*elemente chemie - Nordrhein-Westfalen 9/10. Unterrichtswerk für Gymnasien*. 2.  
Auflage. 1994, Ernst Klett Verlag, Stuttgart, Düsseldorf, Leipzig
- [4] [1](#), [5.2](#)  
Dr. Michael Feist: *Chemie für Lehramtskandidaten Biologie mit nichtchemischem  
Zweifach. Auswahl von Abbildungen zur Vorlesung „Chemie für Lehramtskandidaten  
Biologie mit nichtchemischem Zweifach“ von Prof. Dr. Erhard Kemnitz am Institut  
für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin*.  
<http://www.chemie.hu-berlin.de/kemnitz/vlpdf/vorlesungsmaterial.pdf>
- [5] [1](#), [2](#), [3](#), [4](#), [5](#), [5.1](#), [5.1](#), [2](#), [5.1](#), [5.2](#), [3](#), [5.3](#), [5.3](#)  
Charles E. Mortimer: *Chemie. Das Basiswissen der Chemie in Schwerpunkten*. 2.  
Auflage. 1976, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1976