

Schwefelatome zeigen in vielen Stoffklassen die Tendenz (S)-_x-Ketten zu bilden. Diese sind häufig auch zu Ringen geschlossen. Hier sind wichtige Beispiele:

1. Allotrope des Schwefels und das sonderbare Verhalten der Schwefels beim Erhitzen

In den natürlichen und langfristig stabilen Schwefelmodifikationen findet sich eine einzige Molekülsorte, der **Cyclooctaschwefel**. Es gibt allerdings mehrere Modifikationen, die sich in der Packungsweise der S₈-Ringe im Kristall unterscheiden.

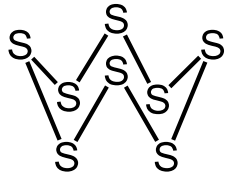


Abb. 1.1: Der gekrönte König der Schwefelringe: Cyclooctaschwefel

Der Schmelzpunkt des Schwefels liegt bei 120°C. Hält man diese Temperatur für einige Zeit, so erstarrt die Flüssigkeit beim Abkühlen anschließend erst bei ca. 115 °C! Dieser scheinbare Widerspruch ist darauf zurückzuführen, dass sich in der Flüssigkeit mit der Zeit S₈-Ringe in andere ringförmige S_x-Moleküle umwandeln. Dadurch kommt es zu einer

Schmelzpunktniedrigung. Im nun wieder festen Schwefel wandeln sich diese S_x-Ring-Anteile innerhalb weniger Tage bis Wochen wieder in S₈-Ringe um. Solche S_x-Ringe können auch bei chemischen Reaktionen entstehen und einige Zeit beständig sein, bevor es wieder zur Umwandlung in eine S₈-Ring-Modifikation kommt.

Erhöht man die Temperatur der Schmelze über 120°C hinaus immer weiter, so wird sie zuerst dünnflüssiger, weil kleinere Ringe entstehen (vor allem S₆, aber auch S₅, S₄ etc.). Ab ca. 160 °C nimmt die Viskosität wieder zu und die Flüssigkeit wird zähflüssiger. Die Ringe brechen auf und lagern in die Ketten weitere Schwefelatome ein. Es entstehen **lange S_x-Ketten (catena-Polyschwefel oder plastischer Schwefel)**.

Sowohl die verschiedenen Ringstrukturen als auch der catena-Polyschwefel (plastischer Schwefel) lassen sich durch plötzliche Kühlung aus der Schmelze heraus stabilisieren und weiter isolieren. Deshalb ist Schwefel das Element mit den meisten Allotropen, also Festkörperphasen mit unterschiedlichen Kristallstrukturen. Es sind über 30 Allotrope bekannt. Allerdings erfolgt bei Raumtemperatur die langsame Umwandlung in S₈-Modifikationen, von denen es nicht so viele gibt.

Über 200°C nimmt die Viskosität erneut ab und es dominieren wieder niedermolekulare Ringe. Beim Siedepunkt (440 °C) liegen wieder S₈-Ringe vor, stärkeres Erhitzen des Gases führt zu S₂-Molekülen (S=S), bei Temperaturen über 1500°C auch zu S-Atomen.

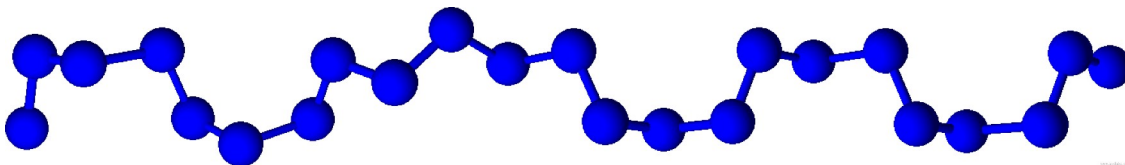


Abb. 1.1: Schwefelkette in plastischem Schwefel. Quelle: eigenes Werk

Abb. 1.2 (rechts): Niedermolekulare S-Ringe. Quelle: Royal Society of Chemistry: A universal chemical potential for sulfur vapours. A.J.Jackson, D. Tiana, A. Walsh (2016). (CC-BY), verändert

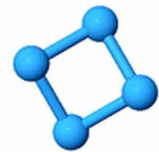
Sehenswertes 1,5-min-Video: Erhitzen von Schwefel:



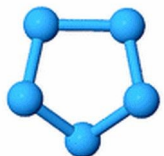
<https://youtu.be/LjAiHZWdf4s>



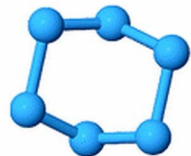
S₃



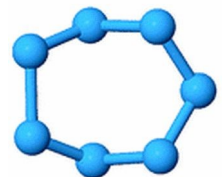
S₄



S₅



S₆



S₇



S₈

2. Polysulfide und die Vulkanisation

Negativ geladene **Polysulfide** entstehen aus einfachen Sulfidanionen durch Addition von Schwefel. Aus Natriumsulfid entsteht so das rotbraune Natriumpolysulfid: $\text{Na}_2\text{S} + x \text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_{x+1}$. Die Polysulfide liegen in S-Kettenformen vor: $[\text{S}(\text{S})_x\text{S}]^{2-}$.

Neben diesen anorganischen Polysulfiden, finden sich Schwefelketten häufig auch in Organika:

Natürliche oder künstliche doppelbindungsreiche Makromoleküle, z.B. im **Milchsaft aus Kautschukpflanzen (= Latex)** oder Polybutadien werden durch Schwefelketten quervernetzt. Dadurch entstehen elastische Polymere, die wir **Gummi** nennen, weil die ursprünglichen Makromoleküle sich nicht mehr frei gegeneinander bewegen können.

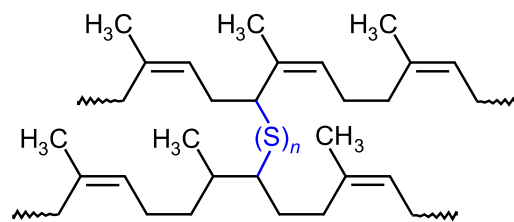


Abb. 2.1 Vulkanisation: Quervernetzung von doppelbindungsreichen kettigen Polymeren führt zu elastischem Gummi. Q: wikicommons. A: Roland.chem

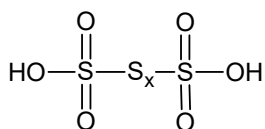


Sehenswertes 2-min.-Video zur Vulkanisation:

<https://youtu.be/mCP2c3PN-2k>

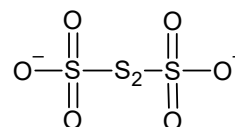
Diese von CHARLES GOODYEAR durch Zufall entdeckte Reaktion, die **Vulkanisation**, hat das Alltagsleben revolutioniert. Wo früher Wagenräder aus Holz gebaut wurden, gibt es heute high-tech-Pneus. Gummisohlen ersetzen Holz- und Ledersandalen. Und auch das: Latex-Kondome ersetzen Schafsdärme, 1855 präsentierte er das erste Exemplar der Weltöffentlichkeit, ab 1870 war es serienmäßig in der Produktion. CHARLES GOODYEAR starb verarmt in relativ jungen Jahren. Der weltumspannende Global Player **GOODYEAR Tire and Rubber company** wurde erst 40 Jahre nach seinem Tod gegründet, benannte sich aber ihm zu Ehren.

3. Polythionsäuren



Polythionsäuren

Auch Polythionsäuren enthalten Schwefelketten. Am bekanntesten ist wohl das Tetrathionat-Anion aus der Iodometrie. Es entsteht als Produkt bei der Titration I_2 -haltiger Lösungen mit Thiosulfat.



Tetrathionat-Anion

4. Warum neigt Schwefel zur Kettenbildung?

Auszug aus der Bindungsenthalpie-Tabelle (**alle Angaben in kJ/mol**)

C-C: 348	N-N: 163	P-P: 202	O-O: 146	S-S: 255
C=C: 614	N=N: 418	P=P: 375	O=O: 498	S=S: 423
C≡C: 839	N≡N: 945	P≡P: 490		

Finden Sie Argumente!