

### 3.3.2. Kén(S) – [Ne]3s<sup>2</sup>3p<sup>4</sup>

#### Általános tulajdonságok.

Sárga, szilárd, nemfémes, vegyértékhejon 6 elektron, Oxidációs szám: -2,(+2),+4,+6.

*Előfordulás.* Elemi állapotban (S<sub>8</sub>) vulkáni gőzben, sótelepek fölött, Vénusz légkörében.

Ásványi formában: szulfid(S<sup>2-</sup>), földgáz, kőolaj, olajpala, kőszén; diszulfid(S<sub>2</sub><sup>2-</sup>): pirit FeS<sub>2</sub>.

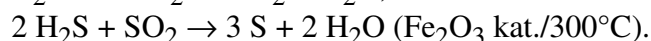
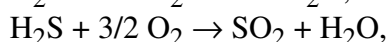
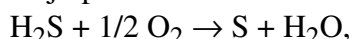
Szulfid ércek: Mo/Fe/Ni/Cu/Ag/Zn/Cd/Hg/Ga/In/Tl/Pb/As/Sb/Bi/Se/Te. SO<sub>2</sub>(kén-dioxid):

füstgázok - savas eső, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(szulfátok): CaSO<sub>4</sub>·2 H<sub>2</sub>O (gipsz), CaSO<sub>4</sub>(anhidrit),

MgSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O(epsomit), szulfátok K,Al,Fe,Cu,Pb ércekben is.

*Előállítás:* a) *Frasch*-eljárást a kéreg mélyebb fekvésű rétegében lévő kéntelepek bányászására alkalmazzák, lényege a kén olvasztása: 165°C víz + levegő(túlnyomás)/3-as csőrendszer/ középen olvadt kén jön fel, 99.5% tisztaság.

b) *Földgázból:* H<sub>2</sub>S elnyelés etanol-aminban (H<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH), majd parciális oxidálás elemi kénné (S<sub>8</sub>):



c) *Kőolajból* parciális redukcióval: S → H<sub>2</sub>S, majd fentiek szerint → S<sub>8</sub> (elemi kén).

d) *Szulfid pörkölés:* M<sup>II</sup>S + O<sub>2</sub> → MO + SO<sub>2</sub> { + O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O } → H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

e) *Szulfát feldolgozás:* 2 CaSO<sub>4</sub> + C → 2 CaO + CO<sub>2</sub> + 2 SO<sub>2</sub> → H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,

f) CaSO<sub>4</sub> + 2 NH<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O → CaCO<sub>3</sub> + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (műtrágya).

*Felhasználás:* a) SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 88%-ban: műtrágya (szuperfoszfát), (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, galvánfürdő, akkumulátor, petrolkémiai finomítás, szintetikus mosószer, detergens(szulfonsavak, szulfátok), robbanóanyag (nitrálás), viszkóz-selyem, celofán...

b) CS<sub>2</sub>: celofán, CCl<sub>4</sub>, gumiipar, műselyem.

c) S<sub>8</sub>: gumi vulkanizálása, gombaölők, gyufa, fekete lőpor.

d) SO<sub>2</sub>: papíripari fehérítők, hűtőipar (cseppfolyós SO<sub>2</sub>), cukoripar.

#### Allotróp módosulatok

Sokféle módosulatban: -S-S- láncok (stabilis, flexibilis), sokféle molekula rács is.

Az S-S<sub>hossz</sub> = 180-260 pm / S-S-S<sub>szög</sub> = 90-180° / S-S-S<sub>torz.szög</sub> = 0-180°.

*Természetes módosulatok:* (mind ciklo-S<sub>8</sub>)

**α-S<sub>8</sub>** rombos-kén: ρ=2,07 g/cm<sup>3</sup>, tömör, jó hővezető, elektromos szigetelő, oldódik:

CS<sub>2</sub>/S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Me<sub>2</sub>CO/benzol/CCl<sub>4</sub>/EtOH, Op=119.6°C.

Szerkezet: szabályos, minden szög=107,9°.

**β-S<sub>8</sub>** monoklin-kén: 95.3° felett stabilis, 115,1°-on olvad,

α-S<sub>8</sub> ↔ β-S<sub>8</sub> átalakulás reverzibilis: *enantiotróp* allotrópia. β-S<sub>8</sub> Op=119° > 95.3° = T

átalkulási hőmérséklet.(lásd: **β-kvarc** ↔ **β-tridimit** ↔ krisztoballit reverzibil *enantiotróp* polimorfia, ellenpélda: **gyémánt** ↔ **grafit**, mely irreverzibilis *monotróp* átalakulás).

Szerkezet: szög torzul, lazább rács: ρ=1,94 g/cm<sup>3</sup>.

Előállítás: α-S<sub>8</sub> olvasztása 120°-on, gyors hűtés, napokig tús β-S<sub>8</sub>, majd szétporlad, mivel szobahőmérsékleten az α-S<sub>8</sub> a stabilis.

**γ-S<sub>8</sub>** rombos ez is, Op=106,8°, ρ=2,19 g/cm<sup>3</sup>.

Előállítás: 150°-ról lassú hűtés v. forró, tömény oldószerből kristályoítás.

*Mesterséges ciklo-allotrópok:*

**cyclo-S<sub>6</sub>**, ε- romboédes (1891) ρ=2,21 g/cm<sup>3</sup> – legnagyobb sűrűségű allotróp!

Előállítás: H<sub>2</sub>S<sub>4</sub> + S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> → cyc-S<sub>6</sub> + 2 HCl (híg etanolban).

Szerkezet: 6-os gyűrű, szimmetrikus, feszült szerkezet, szög=100°.

**cyclo-S<sub>p</sub>áros**

Előállítás:  $S_{12-n}Cl_2 + H_2S_n \rightarrow cyc-S_{12} + 2 HCl$ . Ily módon:  $S_6/S_{10}/S_{12}/S_{18}/S_{20}$  is.

**cyclo-S<sub>p</sub>áratlan**

Előállítás:  $S_xCl_2 + [Ti(\eta^5-C_5H_5)_2S_5] \rightarrow cyc-S_{x+5} + [Ti(Cp)_2Cl_2]$ . Igy:  $S_7/S_9/S_{10}/S_{11}$   
Ily módon lehet párost is:  $2 SO_2Cl_2 + [Ti(Cp)_2S_5] \rightarrow cyc-S_{10} + 2 [Ti(Cp)_2Cl_2] + 2 SO_2$ .

**cyc-S<sub>n</sub> tulajdonságai:**

**cyc-S<sub>7</sub>** négy módosulat. Szög: 105.5-107.5°

**cyc-S<sub>9</sub>, S<sub>11</sub>** ciklusos

**cyc-S<sub>10</sub>** fényérzékeny, ritka kristályrács. Szög: 78.5-110°

**cyc-S<sub>12</sub>** Op=148° (magas!) Előállítás:  $H_2S_8 + S_4Cl_2 \rightarrow S_{12} + 2 HCl$  (diethyl-éterben).

**cyc-S<sub>18</sub>** két módosulat, két helix kapcsolódik. Op=128°C, citromsárga kristály.

Előállítás:  $H_2S_8 + S_{10}Cl_2 \rightarrow S_{18} + 2 HCl$ .

**cyc-S<sub>20</sub>** citromsárga, bomlás=124°C Előállítás:  $H_2S_{10} + S_{10}Cl_2$

*Lánc módosulatok, poli-catena-S*

Rugalmas-kén ( 15x-re nyújtható)  $\chi$  plasztikus-kén /  $\phi, \psi$  szálas-kén (jól definiált

helixek kötege, 6-szöges rács) /  $\mu$  polimer-kén /  $\omega$  oldhatatlan-kén / fehér-kén.

Szerkezetmeghatározás nehéz. Előállítás: kb. 400°C olvadékból, metastabil elegy: cyclo-S<sub>8</sub> és catena-S <sub>$\infty$</sub>

*Folyékony kén:* T $\approx$ 160°C *catena-S<sub>8</sub>*. A hőmérséklet emelésével változik a sűrűség, viszkozitás, szín, elektromos vezetés:

*catena-S<sub>8</sub> + catena-S<sub>8</sub>  $\rightarrow$  catena-S<sub>16</sub>* (fényérzékeny, gyökös folyamat)

*catena-S<sub>16</sub>  $\rightarrow$  catena-S<sub>200.000</sub>* (T=180°C, viszkozitás nő), barna/sárga

*catena-S<sub>1000</sub> (T=400°C)  $\rightarrow$  catena-S<sub>100</sub>* (600°C), viszkozitás csökken, termikus degradáció

*Kén gőz:* S<sub>n</sub>, 2 $\leq$ n $\leq$ 10, S<sub>3</sub> sötét piros, T>720°: S<sub>2</sub> ibolya gőz, kétféle van: <sup>3</sup>S<sub>2</sub>, a triplétt, mint a <sup>3</sup>O<sub>2</sub>, és a szingulett, <sup>1</sup>S<sub>2</sub> (gerjesztett).

**Atomi és fizikai tulajdonságok**

Izotópok: <sup>32</sup>S 95% / <sup>33</sup>S 0.75% I=3/2 NMR aktív -nehéz mérni / <sup>34</sup>S 4 % / <sup>36</sup>S 0.02%

M<sub>s</sub>=32.06 $\pm$ 0.01 lelőhelyfüggő: kőolaj/meteor/óceán/kén-bánya

Radioaktív izotóp: 6 db. Legstabilabb: <sup>35</sup>S t<sub>1/2</sub>=88 nap. Kapható: S<sup>\*</sup><sub>8</sub>/H<sub>2</sub>S<sup>\*</sup>/S<sup>\*</sup>OCl<sub>2</sub>/KS<sup>\*</sup>CN

**Kémiai tulajdonságok.** Reaktív (magas hőmérsékleten), az S-S kötés felszakad.

*Biner vegyületek* direkt szintézissel állíthatók elő (kivételesen nemesgázok - nincs biner vegyület): az N<sub>2</sub>/Te/I<sub>2</sub>/Ir/Pt/Au kénvegyületeiben ismert ilyen biner típusú kötés.

*Reakciók kénnel, szulfidok*

H<sub>2</sub>  $\rightarrow$  H<sub>2</sub>S / F<sub>2</sub>  $\rightarrow$  SF<sub>2</sub> / Cl<sub>2</sub>  $\rightarrow$  S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + SCl<sub>2</sub> / Br<sub>2</sub>  $\leftrightarrow$  S<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> / I<sub>2</sub>  $\rightarrow$  fizikai oldás /

O<sub>3</sub>  $\rightarrow$  SO<sub>2</sub> + SO<sub>3</sub> / melegen O<sub>2</sub>  $\rightarrow$  SO<sub>2</sub> + SO<sub>3</sub> / B,C,Si,Ge,P,As,Sb,Se melegen reagál,

Cu/Ag/Hg/Pb/Sn/Bi  $\rightarrow$  hidegen is. Fe/Co/Ni/Mn/W/La/Ac  $\rightarrow$  melegen hevesen reagál.

*Reaktivitás változása:* cyclo-S<sub>8</sub> < catena-S<sub>8</sub> < S<sub>2</sub><S.

Gőzök: <sup>3</sup>S<sub>2</sub> előállítása: CS<sub>2</sub>  $\rightarrow$  <sup>3</sup>S<sub>2</sub> (UV-hatására),

<sup>1</sup>S<sub>2</sub> előállítása: 2 COS  $\rightarrow$  2 CO + <sup>1</sup>S<sub>2</sub> (UV).

**3.3.2.1. Kén hidridjei, és szulfidok**

Oxidációs szám: -2, +6, kötéstípus: kovalens, koordináció(2-10 ligandum), ionos, fémes-jelleg.

**Poliatomos S<sub>n</sub><sup>2+</sup> ionok.** (1804) S<sub>8</sub> + óleum  $\rightarrow$  sötétsárga / vörös / kék folyadék

Előállítás erős oxidálószerrel: S<sub>8</sub> + 3 AsF<sub>5</sub>  $\rightarrow$  [S<sub>8</sub><sup>2+</sup>][AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>]<sub>2</sub> + AsF<sub>3</sub>, sötétkék folyadék

Szerkezet: gyűrűn belül átkötés.

Analógok: [S<sub>4</sub><sup>2+</sup>][SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>]<sub>2</sub> világos sárga kristály [S<sub>19</sub><sup>2+</sup>][SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>]<sub>2</sub>

**Kén ligandumok**

A kén lehet terminális,  $\mu_1$  /híd,  $\mu_{2-6}$  pozícióban, soft ligandum, jól deformálható.

**-S- hídban**

$\mu_2$	$\mu_3$	$\mu_4$	$\mu_{6-8}$
2 el. Donor	4 el. Donor	6 el. donor	ionos
$\mu_2$ -S(Au..) <sub>2</sub>	$\mu_3$ -S(Au(PPh3)..) <sub>3</sub>		

*S<sub>5</sub> ligandum.* Előállítás(1903):  $[\text{Ti}(\text{Cp})_2\text{Cl}_2] + \text{Na}_2\text{S}_5 \rightarrow [\text{Ti}(\text{Cp})_2\text{S}_5] + 2 \text{NaCl}$ .

Szerkezet(1903):  $\text{TiS}_5$ , hatos gyűrű.

Analóg:  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + (\text{NH}_4)_2\text{S}_x \rightarrow (\text{NH}_4)_2[\text{Pt}(\text{S}_5)_3]^{2-}$ , királis.

**3.3.2.1. Kén hidridjei, és szulfidok****Szulfánok****H<sub>2</sub>S** (dihidrogén-szulfid, kénhidrogén)

*Tulajdonság:* Stabilis, természetben is előfordul, záptojás szagú, megszokható, nagyon mérgező. Víznél illékonyabb, nincs hidrogén-híd, dielektromos állandó=9, nem nagyon poláros. Oldódik: savban, lúgban.

$\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HS}^-$ , pK=7;  $\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{S}^{2-}$ , pK=14, gyenge sav.

Hidrátja:  $\text{H}_2\text{S} \cdot 5/4 \text{H}_2\text{O}$ .

*Előállítás:* a)  $\text{FeS} + \text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$  (híg sav, Kipp-készülék)

b)  $\text{CaS}/\text{Al}_2\text{S}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{CaCl}_2/\text{AlCl}_3$  (tisztább)

c)  $\text{H}_2 + \text{S}_8 \rightarrow \text{H}_2\text{S}$  (600°C, legtisztább)

*Reakciók:*  $\text{H}_2\text{S} + \text{levegő} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 / \text{S}$  (égés)

$\text{H}_2\text{S} + \text{SbF}_5 + \text{HF} \rightarrow [\text{H}_3\text{S}^+][\text{SbF}_6^-]$ , erős sav protonálja.

**H<sub>2</sub>S<sub>n(2-8)</sub>** (poliszulfánok)

*Tulajdonságok:* Nem stabilak, catena-S szerkezet, *n* nő → viszkozitás növekszik.

$\text{H}_2\text{S}_2$  színtelen,  $\text{H}_2\text{S}_n$  sárga, büdös.

*Előállítás:*  $\text{Na}_2\text{S} + \text{S}_8 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_x$  (főzés) + híg HCl →  $\text{H}_2\text{S}_x + 2 \text{NaCl}$  (-10°C), sárga olaj, vákuumban desztillálható.

*Reakciók:*  $\text{H}_2\text{S}_n \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{S}_8$  (termikusan bomlik, katalizálja: üveg, alkálifémsók)

$\text{H}_2\text{S}_2 + \text{CN}^- \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{SCN}^-$

$\text{H}_2\text{S}_2 + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

**S<sup>2-</sup>** (szulfidok)

*Előfordulás:* fontos ásványok, ércek, felhasználás:  $\text{MS} + \text{levegő} \rightarrow \text{MO} + \text{SO}_2/\text{MSO}_4/\text{M} + \text{SO}_2$

*Előállítás:* a)  $\text{Fe} + \text{S} \rightarrow \text{FeS}$ , b)  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4 \text{C} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} + 4 \text{CO}$  c)  $\text{Cd}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \underline{\text{CdS}} + 2\text{H}^+$ ,

d)  $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{NaHS} + \text{H}_2\text{O} / \text{NaHS} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ .

*Tulajdonságok:* vízoldhatók: alkálifém-, alkáliföldfém-sók; lúgos hidrolízis,  $\text{H}_2\text{S}$  fejlődik.

Vízben oldhatatlanok: nehézfémsók, színesek(ionok kvalitatív analízise).

**3.3.2.2. Kén-halogenidek**

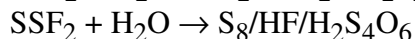
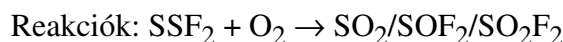
**Kén-fluoridok.** Oxidációs szám:+1..+6, koordinációs szám:1...6.

**S<sub>2</sub>F<sub>2</sub>** (dikén-difluorid) Fp. +15°C, instabil.

Szerkezet: F-S-S-F. Előállítás:  $3 \text{S}_8 + 16 \text{AgF} \rightarrow 8 \text{S}_2\text{F}_2 + 8 \text{Ag}_2\text{S}$ .(125°C).

**SSF<sub>2</sub>** (tio-tionilfluorid) Fp.= -11°C. Szerkezet: S=SF<sub>2</sub>

Előállítás:  $\text{S}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{SSF}_2$  (KF jelenlétében izomerizál)



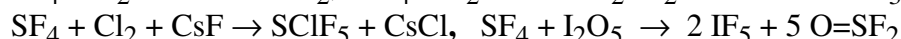
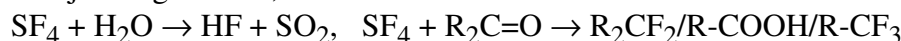
**SF<sub>2</sub>** (*monokén-difluorid*). Szerkezet: F-S-F, instabil.

Előállítás:  $\text{SCl}_2 + \text{HgF}_2 \rightarrow \text{SF}_2 + \text{HgS} + \text{HgCl}_2$  (150°C), mellette:  $\text{SSF}_2$ ,  $\text{S}_2\text{F}_2$  (szerkezetben különböznek),  $\text{ClSSF}$ ,  $\text{ClSSF}_3$ , **F<sub>3</sub>S-SF**.

**SF<sub>4</sub>** (*kén-tetrafluorid*) Fp=-38°C.

Előállítás:  $3 \text{SCl}_2 + 4 \text{NaF} \rightarrow \text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{SF}_4 + 4 \text{NaCl}$  (oldószer: MeCN, 75°C).

Tulajdonságok: erős, szelektív fluorozószer:



**S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>** Fp=+30°C. Előállítás:  $2 \text{SClF}_5 + \text{H}_2 \rightarrow \text{S}_2\text{F}_{10} + 2\text{HCl}$  (UV fény).

Szerkezet: F<sub>5</sub>S-SF<sub>5</sub>. Tulajdonság: SF<sub>4</sub>-nél gyengébb fluorozószer.

**SF<sub>6</sub>** (*kén-hexafluorid*) Fp=-64°C.

Előállítás:  $\text{S} + 3 \text{F}_2 \rightarrow \text{SF}_6$ , vagy:  $\text{SF}_4 + \text{F}_2 \rightarrow \text{SF}_6$

Tulajdonság: színtelen, szagtalan, nem mérgező, nem gyúlékony, oldhatatlan, elektromosan szigetelő (5 bar, 5 cm, 1 millióV), inert gáz.

Reakció:  $\text{SF}_6 + \text{Na}_{\text{olvadék}}/\text{NH}_3 \rightarrow$  redukálódik!  $\text{SF}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$  nincs reakció (kinetikai gát)

$\text{SF}_6 + \text{fém,As,P} \rightarrow$  nincs reakció(500°C !).

### **Kén-oxo-fluoridok**

OSF <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> SF <sub>2</sub>	F <sub>5</sub> S-OO-COF	FSO <sub>2</sub> (OH)
tionil-fluorid	szulfuril-fluorid	peroxo-	fluor-szulfonsav

Előállítás:  $\text{SO}_3 + \text{HF} \rightarrow \text{FSO}_2(\text{OH})$

$\text{FSO}_2(\text{OH}) + \text{SO}_3 + \text{SbF}_5$  ("szuper-sav" legerősebb savak elnevezése).

### **Kén-kloridok/bromidok/jodidok**

**S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** (*dikén-diklorid*) Fp=+138°C, mérgező sárga folyadék.

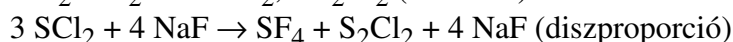
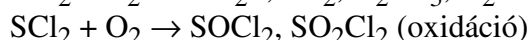
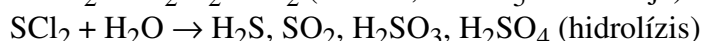
Előállítás:  $\text{S}_8 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{S}_2\text{Cl}_2$ . Szerkezet: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-szerű.

Felhasználás: gumi vulkanizálása, fém-feltárás, extrahálás.

**SCl<sub>2</sub>** (*kén-diklorid*) Fp=+59°C, cseresznyepiros folyadék.

Előállítás:  $\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{SCl}_2$  (FeCl<sub>3</sub> katalizátor).

Reakció:  $2 \text{SCl}_2 \leftrightarrow \text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2$  (bomlás, de PCl<sub>5</sub> stabilizálja)



Felhasználás:  $\text{SCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{S}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl})_2$  (mustárgáz)

**S<sub>x</sub>Cl<sub>2</sub>** (*polikén-diklorid*) Tulajdonság: narancs sárga folyadék.

**SCl<sub>4</sub>** (*kén-tetraklorid*), instabil, szerkezet: [SCl<sub>3</sub><sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]

Reakció:  $\text{SCl}_4 + \text{AlCl}_3 \rightarrow [\text{SCl}_3^+][\text{AlCl}_4^-]$  (stabil só).

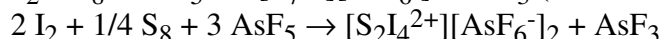
**SBr<sub>2</sub>** (*kén-dibromid*) csak alacsony hőmérsékleten tartható.

**S<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>** (*dikén-dibromid*)

Előállítás:  $\text{S}_8 + \text{Br}_2 \leftrightarrow \text{S}_2\text{Br}_2$  (100°C-on).

**SI<sub>2</sub>/S<sub>2</sub>I<sub>2</sub>** (*kén-dijodid/dikén-dijodid*) Nem sikerült az előállításuk, endotermek

Származékok:  $\text{I}_2 + \text{S}_8 + \text{SbF}_5 \rightarrow [\text{S}_7\text{I}^+][\text{SbF}_6^-] + \text{SbF}_3$  (sötét narancs kristály)



### **Kén-oxo-halogenidek**

**SOCl<sub>2</sub>** (*tionil-klorid*) folyadék, ismert a SOBr<sub>2</sub> is.

Labor-előállítás:  $\text{SO}_2 + \text{PCl}_5 \rightarrow \text{SOCl}_2 + \text{O}=\text{PCl}_3$

Ipari előállítás:  $\text{SO}_3 + \text{SOCl}_2 \rightarrow \text{SOCl}_2 + \text{SO}_2$

Felhasználás:  $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} + \text{SOCl}_2 \rightarrow \text{AlCl}_3 + 6 \text{SO}_2 + 12 \text{HCl}$  (kristályvíz eltávolítás).

**$\text{SO}_2\text{Cl}_2$**  (szulfuril-klorid) színtelen folyadék, bomlik, ismert a  $\text{SO}_2\text{Br}_2$  is.

Előállítás:  $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{SO}_2\text{Cl}_2$  (aktív szén vagy  $\text{FeCl}_3$  katalizátor, hűtés).

Felhasználás: szerves vegyületek klórozása, szulfoklórozás, azaz  $\text{SO}_2\text{Cl}$  bevitel.

### 3.3.2.3. Kén-oxidok

**$\text{SO}_2$**  (kén-dioxid)

Tulajdonság: színtelen, szúrósszagú, mérgező gáz, vízben jól oldódik, disszociál:

hidrátja gyenge sav:  $\text{SO}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , dielektromos állandó( $\epsilon$ ) = 15.4 kicsi, Oldószerei:  $\text{SOX}_2$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{CS}_2$ , alkoholok, aminok.

Autodisszociáció:  $2 \text{SO}_2 \leftrightarrow \text{SO}^{2+} + \text{SO}_3^{2-}$ . Szolvólízis:  $2 \text{SO}_2 + \text{UCl}_6 \leftrightarrow \text{UO}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{SOCl}_2$

Előállítás: S,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{FeS}_2$  égetése, pörkölése; pl:  $2 \text{H}_2\text{S} + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Felhasználás: kén-trioxid előállítása:  $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{SO}_3$  (katalizátor:  $\text{V}_2\text{O}_5$ ),

fehérít, fertőtlenít, tartósít, hűtőfolyadék, nemvizes oldószer, sók előállítása: szulfit, ditionit, szénhidrogén szulfoklórozása.

Eltávolítás: a)  $\text{SO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaSO}_3/\text{CaSO}_4$ . A  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$  cellulóz iparnak kell,

b)  $\text{SO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \{ + \text{O}_2 \} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow 3 \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ .

Kimutatása: a)  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ , b) lángfotometria,

c) pulzus fluoreszcencia (  $\text{SO}_2$  UV-ben fluoreszkál, érzékenyég: 1:10<sup>9</sup>).

Szerkezet: V-alak (119°),  $\text{SO}_2$  mint ligandum:  $\eta^1\text{-SO}_2$ ,  $\eta^1\text{-bridge-SO}_2$ ,  $\eta^2\text{-SO}_2$  stb...

**$\text{SO}_3$**  (kén-trioxid)

Szerkezet: gáz: síkháromszög, folyadék:  $\text{S}_3\text{O}_9$  trimer( $\gamma\text{-SO}_3$ ), szilárd: lánc-polimer:

S-O-S-O...

Előállítás: a)  $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{SO}_3$ , folyadék polimerizálódik, inhibitor:  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SOCl}_2$

b) szulfátok hevítése, c) óleum desztillálás.: cc.  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 25\text{-}65\% \text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_3$

Reakció: a)  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$  b)  $\text{SO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{HO-SO}_2\text{-Cl}$  (klór-szulfonsav)

c)  $\text{SO}_3 + \text{szénhidrátok} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{"C"}$  d)  $\text{SO}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{N-SO}_3\text{H}$  (szulfonsav-amid)

Eltávolítása:  $\text{SO}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

**$\text{S}_n\text{O}_2 / \text{S}_n\text{O}$**  "Alacsonyabb oxidok"

Előállítás: a) cyclo- $\text{S}_n + \text{CF}_3\text{-CO-OOH} \rightarrow \text{S}_n\text{O}_2, \text{S}_n\text{O}, \text{S}_6\text{O}_2, \text{S}_7\text{O}_2 \dots$  b)  $\text{SO}_2 + \text{S} \rightarrow \text{S}_{12}\text{O}_2$

c)  $\text{SO}_2 \rightarrow \text{S}_2\text{O} / \text{S}_2\text{O}_2 / \text{SO}$ .

**"Magasabb oxidok"**

Előállítás: a)  $\text{SO}_2 / \text{SO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow [-\text{O-SO}_2\text{-O-O-SO}_2\text{-O-}]_n$

b)  $\text{SO}_3 + \text{O}_3 \rightarrow \text{SO}_4$ . Szerkezet:  $\text{O}_2\text{-SO}_2(?)$ .

Hidrolízis:  $(+\text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_5 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \dots$

### 3.3.2.4. Kén-oxosavak

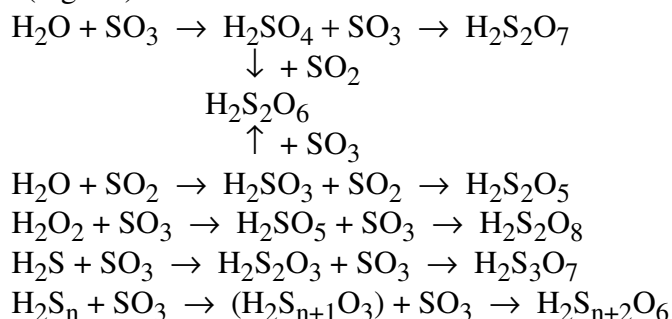
A kén oxosavainak száma nagy. Többségük kiemelkedő fontosságú. Bár egyes savak tisztán nem állíthatók elő, sóik azonban az utóbbiaknak is stabilisak és felhasználásuk is jelentős.

**Kén-oxosavak, savanionjaik összetétele, szerkezeti sémája, elnevezésük**

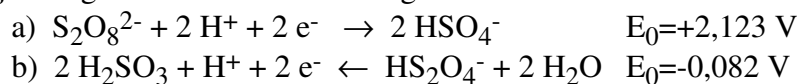
<i>Képlet</i>	<i>Elnevezés</i>	<i>Oxid. szám</i>	<i>Sók(savanionok)</i>	<i>Elnevezésük</i>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Kénsav	+6	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> HOSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Szulfát Hidrogén-szulfát
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Dikénsav	+6	S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	Diszulfát
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tiokénsav	+6/-2 +4/0	SSO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Tioszulfát
H <sub>2</sub> SO <sub>5</sub>	Peroxo-monokénsav	+6	OOSO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Peroxo-monoszulfát
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Peroxo-dikénsav	+6	S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	Peroxo-diszulfát
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>*</sup>	Ditionsav	+5	S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	Ditionát
H <sub>2</sub> S <sub>n+2</sub> O <sub>6</sub>	Politionsav	+5/0/+5	S <sub>n+2</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	Politionát
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> <sup>*</sup>	Kénessav	+4	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> HOSO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Szulfít Hidrogén-szulfít
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>*</sup>	Dikénessav	+5/+3	S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup>	Diszulfít
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>*</sup>	Ditionossav	+3	S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ditionit

\*a szabad sav nem stabil.

Kapcsolatuk (logikai):



Redox tulajdonságok: sok féle reakció. Végletek:



**Részletes tárgyalás****H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (kénsav/dikénsav)**

Vízmentesen állapotban a kénsav sűrű, viszkózus, színtelen folyadék, 300°-on bomlik, vízben oldódik, e folyamat nagyon exoterm. Oldja a SO<sub>3</sub>-ot. Dielektromos állandó=100.

Előállítás: a)  $\text{FeSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$

b)  $\text{SO}_2 + \text{HNO}_3/\text{NO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NO}]$  (kéksav)  
 $[\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NO}] + \text{H}_2\text{O} + \text{levegő} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}_2$

c)  $\text{S}/\text{FeS}_2/\text{CuS}/\text{NiS} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ ,

katalízis:  $\text{SO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{V}_2\text{O}_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_4 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{V}_2\text{O}_5$

$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (kevés H<sub>2</sub>S<sub>4</sub>O<sub>13</sub>), hígítás vízzel  $\rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$

Termelés: > 100 Mt/év.

Tulajdonságok. Autodisszociáció:  $2 \text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{H}_3\text{SO}_4^+ + \text{HSO}_4^-$  (elektromos vezető),

hidrolízis:  $2 \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HS}_2\text{O}_7^-$

$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$ ,

nem illékony:  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KCl} \rightarrow \text{K}^+\text{HSO}_4^- + \text{HCl}$ ,

nitrálsavban:  $\text{HNO}_3 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NO}_2^+ + 2 \text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$

**Sói** (szulfátok, hidrogén-szulfátok).

Előállítás: a)  $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2$

b)  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ,

c)  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2(\text{NaH})\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ,

d)  $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + 2 \text{NaCl}$ ,

e)  $3 \text{K}_2\text{SO}_3 + 2 \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{MnO}_2 + 2 \text{KOH}$ .

Szerkezet: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HOSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, tetraéderes, AX<sub>4</sub>

**H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** (tiokénsav). Tulajdonság: vízben is bomlik, sói stabilak.

Előállítás:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2 \text{NaCl}$

Sói előállítása: a)  $2 \text{HS}^- + 4 \text{HSO}_3^- \rightarrow 3 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3 \text{H}_2\text{O}$ ,

b)  $3/8 \text{S}_8 + 3 \text{HSO}_3^- + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3 \text{H}_3\text{O}^+$

c)  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Ipari előállítás: a)  $\text{Na}_2\text{S}_5 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{S}$ .

b)  $\text{CaS}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CaS}_2\text{O}_3$

Felhasználás:  $\text{AgBr} + 3 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{aq} \rightarrow \text{Na}_5[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]\text{aq} + \text{NaBr}_{\text{aq}}$

$2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \leftrightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{e}^-$ ,  $E_0 = +0,169 \text{ V}$

$2 \text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  (-tetracionát) + 2 I<sup>-</sup>

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 4 \text{Cl}_2 + 13 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HSO}_4^- + 8 \text{H}_3\text{O}^+ + 8 \text{Cl}^-$

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{Br}_2 \rightarrow$  koncentráció függő, nem definiált termék

**H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>** (peroxo-monokénsav, Caro-sav). Tulajdonság: fehér, Op=45°C, robban.

Előállítás: cc.  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{ClSO}_2(\text{OH}) \rightarrow \text{HOOSO}_2\text{OH} + \text{HCl}$ .

**H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>** (peroxo-dikénsav) Tulajdonság: fehér szilárd, 65°C-on bomlik.

Elállítás: elektrolízis, a (K/NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oldat anódos oxidációjával  $\rightarrow (\text{K}/\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , mely kristályosítható és a sav H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-el szabadabbá tehető. Erős oxidálószer:  $E_0 > +2\text{V}$ .

**H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>** (ditiionsav) Tulajdonság: nem stabil, sói viszont igen. Sói előállítása:

$2 \text{MnO}_2 + 3 \text{SO}_2 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{MnS}_2\text{O}_6$ , {+BaCl<sub>2</sub>}  $\rightarrow \text{BaS}_2\text{O}_6$  (aláhúzással jelölve a rosszul

oldódó só kicsapódása).  $\text{BaS}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ (oldatban)+  $\text{BaSO}_4$

Tulajdonságok:  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-} + \text{X}_2/\text{KMnO}_4/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$

$\text{S}_2\text{O}_6^{2-} + \text{Na}_{(\text{Hg})} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  (-ditiionit).

**H<sub>2</sub>S<sub>n</sub>O<sub>6</sub>** (*politionsavak*, 1808)Szerkezet: HO<sub>3</sub>S-S<sub>n-2</sub>-SO<sub>3</sub>H (*poliszulfán-szulfonsavak*)Előállítás: a) H<sub>2</sub>S + SO<sub>2</sub> → H<sub>2</sub>S<sub>5</sub>O<sub>6</sub> + H<sub>2</sub>O, b) S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 2 HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> → [S<sub>4</sub>O<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> + 2 HClc) S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> + I<sub>2</sub> → [S<sub>4</sub>O<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> + 2 I<sup>-</sup>, d) KNO<sub>2</sub> + K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + cc. HCl → K<sub>2</sub>S<sub>6</sub>O<sub>6</sub>**H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>** (*kénessav*). Tulajdonság: vizes oldatban kimutatható, sói és savanyú sói stabilakElőállítás: SO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O ↔ H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, sóinak: NaOH + SO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O → NaHSO<sub>3</sub>NaHSO<sub>3</sub> + NaOH → Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O.*ipari*: SO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O → NaHSO<sub>3</sub> + NaHCO<sub>3</sub>NaHSO<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> → Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + NaHCO<sub>3</sub>,NaHSO<sub>3</sub> + SO<sub>2</sub> + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> → Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + NaHCO<sub>3</sub> (*-diszulfít*).Felhasználás. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 1 Mt/év: papíripar/fotoipar. Szerkezet: AX<sub>3</sub>EReakciók: a) H<sub>2</sub>O + HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> + I<sub>2</sub> → HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> + 2 I<sup>-</sup> + 2 H<sup>+</sup>b) 2 H<sub>2</sub>O + 2 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> + 2 Na/Hg → S<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> + 4 OH<sup>-</sup> + 2 Na<sup>+</sup>c) 2 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> + 4 HCO<sub>2</sub><sup>-</sup> → S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> + 2 C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> + 2 OH<sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O.**H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>** (*dikénessav*). Tulajdonság: csak sói stabilak.Előállítás: 2 HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> ↔ S<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup> + H<sub>2</sub>O. Reakció: S<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup> + H<sup>+</sup> → HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> + SO<sub>2</sub>**H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>** (*ditionossav*). Tulajdonság: sói stabilak.Előállítás: a) NaHSO<sub>3</sub> + SO<sub>2</sub> + 2 Zn + H<sub>2</sub>O → ZnSO<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + 2 H<sub>2</sub>Ob) NaHSO<sub>3</sub> + NaBH<sub>4</sub> → Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Tulajdonság: redukálószer: I<sub>2</sub> → I<sup>-</sup> / CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> → Cr<sup>3+</sup> / TiO<sub>2</sub><sup>+</sup> → Ti<sup>3+</sup> / Cu<sup>+</sup> → Cu

Felhasználás: redukálószer, papír-, cellulóz-, szappan-gyártás.

---