

## Schwefelsäure aus Schwefeltrioxid und Wasser – eine überraschend komplexe Reaktion\*\*

Ralf Steudel\*

Schwefelsäure ist nicht nur eine der am längsten bekannten und genutzten Chemikalien, sondern auch eine der wichtigsten Verbindungen überhaupt; die Weltjahresproduktion lag in den letzten vier Jahren je nach Konjunktur zwischen 135 und 152 Millionen Tonnen<sup>[1]</sup>. Vor diesem Hintergrund ist es überraschend, daß die Struktur des Moleküls  $H_2SO_4$  erst im Jahre 1981 experimentell ermittelt wurde: Mikrowellenspektroskopische Untersuchungen<sup>[2]</sup> an gasförmigem  $H_2SO_4$  ergaben, daß das Molekül  $C_2$ -symmetrisch ist, und die beiden H-Atome *anti* zueinander stehen (Abb. 1). Zuvor war eine etwas höher symmetrische Konformation mit den H-Atomen in *trans*-Stellung ( $C_{2v}$ -Symmetrie) angenommen worden, nachdem das Schwingungsspektrum von gasförmiger Schwefelsäure in dieser Punktgruppe zugeordnet worden war. Inzwischen bestätigten mehrere ab-initio-MO-Berechnungen<sup>[3–5]</sup> die  $C_2$ -Konformation von  $H_2SO_4$  als stabilste Form<sup>[6]</sup>. Dieses Beispiel zeigt einmal mehr, daß die oft geäußerte Ansicht, die symmetrischste Struktur sei die stabilste, nicht immer zutrifft.

Technisch wird Schwefelsäure aus Schwefeltrioxid und Wasser hergestellt. Die direkte Vereinigung dieser beiden Verbindungen verbietet sich jedoch aus mehreren Gründen. Zum einen ist die Reaktion (a) stark exotherm, was zu einer starken Erwärmung und damit zu enormen Korrosionsproblemen führen würde. Zum anderen bilden die hygroskopische Schwefelsäuremoleküle mit Wasserdampf einen schwer niederzuschlagenden Nebel von  $H_2SO_4 \cdot nH_2O$ -Tröpfchen. Daher wird das schwefel-

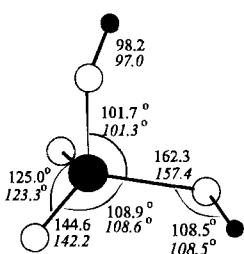


Abb. 1. Struktur des Moleküls  $H_2SO_4$  in der Gasphase (Abstände in pm). Die geometrischen Parameter wurden durch ab-initio-MO-Rechnungen erhalten; kursiv gesetzte Werte wurden durch Mikrowellenspektroskopie bestimmt.

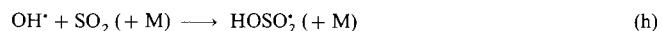


wärzung und damit zu enormen Korrosionsproblemen führen würde. Zum anderen bilden die hygroskopische Schwefelsäuremoleküle mit Wasserdampf einen schwer niederzuschlagenden Nebel von  $H_2SO_4 \cdot nH_2O$ -Tröpfchen. Daher wird das schwefel-

trioxidhaltige Gasgemisch, das beispielsweise nach dem Kontaktverfahren gewonnen wird und neben  $SO_3$  auch  $S_3O_9$  enthält, mit konzentrierter Schwefelsäure (98 %) gewaschen, wobei Polyschwefelsäuren entstehen, die dann mit Wasser hydrolysiert werden<sup>[7]</sup> [Gl. (b)–(e)].



Dennoch ist auch die einfache Reaktionsgleichung (a) von erheblichem Interesse, und zwar im Zusammenhang mit der Schwefelsäurebildung in der Erdatmosphäre.  $H_2SO_4$  entsteht dort hauptsächlich aus  $SO_2$ , das überwiegend anthropogenen Ursprungs ist, wodurch es in bestimmten Gebieten der Nordhalbkugel zum Phänomen des sauren Regens kommt. Der Weg von  $SO_2$  zu  $H_2SO_4$  ist jedoch, wie jüngste Arbeiten zeigen, recht kompliziert, aber auch höchst interessant.  $SO_2$  wird in der Atmosphäre hauptsächlich von Hydroxylradikalen oxidiert, die ihrerseits aus photochemisch erzeugten, elektronisch angeregten Sauerstoffatomen und Wassermolekülen entstehen<sup>[8]</sup> [Gl. (f)–(h)]. Die  $HOSO_2^\bullet$ -Radikale reagieren rasch und exotherm mit



Disauerstoffmolekülen zu  $SO_3$ <sup>[9]</sup> [Gl. (i)]. Reaktion (h) ist langsamer als die Folgereaktion (i) und damit geschwindigkeitsbestimmend ( $M$  = Stoßpartner). Die  $OH$ -Radikale werden durch Reaktion von  $HO_2^\bullet$  mit  $NO$  zu  $HO^\bullet$  und  $NO_2$  regeneriert.



Wegen des geringen  $SO_3$ -Partialdrucks spielt das Gleichgewicht (b) in der Atmosphäre keine Rolle, so daß man meinen könnte, nunmehr würden sich  $SO_3$ - und  $H_2O$ -Moleküle nach Gleichung (a) zu  $H_2SO_4$  vereinigen. Diese Reaktion erfolgt jedoch in mehreren Stufen und nur unter bestimmten Voraussetzungen. Zunächst entsteht aus der Lewis-Säure  $SO_3$  und der

[\*] Prof. Dr. R. Steudel

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität  
D-10623 Berlin  
Telefax: Int. + 30/314 2-65 19  
E-mail: steudel@wap0204.chem.tu-berlin.de

[\*\*] Schwefelverbindungen, 189. Mitteilung. Für die Anfertigung der Abb. 1–4 danke ich Frau Dr. Yana Drozdova. – 188. Mitteilung: M. Pridöhl, R. Steudel, J. Buschmann, P. Luger, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

Lewis-Base  $\text{H}_2\text{O}$  in Analogie zu anderen Reaktionen von  $\text{SO}_3$  mit Basen ein Addukt  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$  [Gl. (j)]. Dieses Addukt wurde



zuerst mit Matrixisolierung schwingungsspektroskopisch nachgewiesen<sup>[10, 11]</sup>. Aus den Spektren folgt, daß das Produkt eine  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$ -Bindung aufweist und nicht etwa durch eine Wasserstoffbrücke ( $\text{HOH} \cdots \text{OSO}_2$ ) gebunden ist. Eine exakte strukturelle Charakterisierung wurde durch hochkarätige ab-initio-MO-Rechnungen<sup>[3–5]</sup> erreicht (Abb. 2). Die genaueste dieser

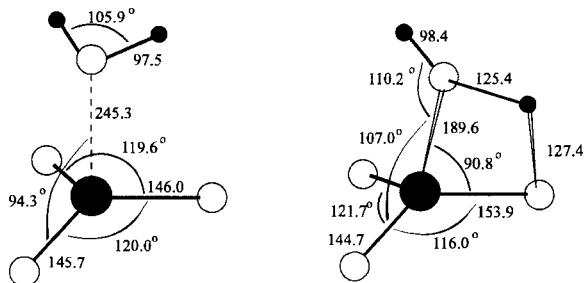


Abb. 2. Links: Struktur des Addukts  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$  nach ab-initio-MO-Rechnungen (Abstände in pm). Die H-Atome des Wassermoleküls stehen nahezu auf Deckung mit zwei O-Atomen des Schwefeltrioxids (Symmetrie  $C_s$ ). Der intermolekulare  $\text{H} \cdots \text{O}$ -Abstand ist größer als der intermolekulare  $\text{O} \cdots \text{S}$ -Abstand; daher ist der Protonentransfer mit einer hohen Aktivierungsenergie verbunden. Rechts: Struktur des Übergangszustands der Reaktion  $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$  nach ab-initio-MO-Rechnungen.

Rechnungen ergab eine leicht pyramidalisierte  $\text{SO}_3$ -Gruppe und einen „intermolekularen“ S-O-Kernabstand zwischen den beiden Komponenten von 245 pm<sup>[4]</sup>. Überraschenderweise sind die H-Atome von den O-Atomen des  $\text{SO}_3$ -Moleküls *abgewandt*, und der Winkel zwischen den beiden Molekülebenen beträgt 22°<sup>[4]</sup>. Kürzlich konnte auch das Rotationsspektrum von  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$  durch FT-Mikrowellenspektroskopie gemessen werden<sup>[12]</sup>, jedoch wurden nur wenige geometrische Parameter aus den Spektren abgeleitet. Unter der Annahme, daß  $d_{\text{OH}}$  und  $\alpha_{\text{HOH}}$  die gleichen Werte wie im freien  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül aufweisen, ergab sich ein intermolekularer S-O-Abstand von 243.2(3) pm. Die  $\text{SO}_3$ -Einheit ist tatsächlich leicht pyramidalisiert, und der Winkel zwischen den beiden Molekülebenen beträgt 13°. Der Torsionswinkel um die intermolekulare S-O-Bindung konnte jedoch nicht bestimmt werden<sup>[12]</sup>.

Früher hat man angenommen, daß sich  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$  durch eine einfache Protonenwanderung zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  isomerisieren kann, jedoch wurde schon 1985 gezeigt, daß dabei eine beträchtliche Energiebarriere überwunden werden muß<sup>[3]</sup>. Nach neuesten MO-Rechnungen<sup>[4]</sup> auf dem sehr hohen Niveau MP4SDQ/6-311+G(2df,p)//RMP2(fu)/6-31+G\* unter Berücksichtigung der Nullpunktsenergie, berechnet auf dem RMP2(fu)/6-31G\*-Niveau, beträgt die Aktivierungsenergie für die Reaktion  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$  bei 0 K 114 kJ mol<sup>-1</sup>. Da jedoch Reaktion (j) nach diesen Rechnungen mit nur 33 kJ mol<sup>-1</sup> exotherm ist, würde die Zufuhr einer Energie von über 100 kJ mol<sup>-1</sup> wohl eher zur Dissoziation des Addukts als zur Isomerisierung führen. Mit anderen Worten, die Bildung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist auf diesem Wege nicht möglich! Überträgt man diese Ergebnisse unter Berücksichtigung der thermischen Energie auf 25°C, ergibt sich

für das Gleichgewicht (j) wegen der negativen Reaktionsentropie  $\Delta G_{298}^{\circ} = 0$  und damit die Gleichgewichtskonstante  $K = \exp(-\Delta G_{298}^{\circ}/RT) = 1$ . Die freie Aktivierungsenthalpie der Isomerisierung  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$  beträgt  $\Delta G_{298}^{\ddagger} = 119.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ <sup>[4]</sup>.

Läßt man in dem System jedoch ein zweites Molekül  $\text{H}_2\text{O}$  zu, so ändert sich das Bild drastisch. In der Gasphase steht  $\text{H}_2\text{O}$  mit seinem Dimer im Gleichgewicht, dessen Struktur gut bekannt ist [Gl. (k)]. Nun kann entweder  $\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$  reagieren



oder  $(\text{H}_2\text{O})_2$  greift direkt  $\text{SO}_3$  an. In beiden Fällen entsteht ein Addukt  $(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{SO}_3$ , dessen nach ab-initio-MO-Methoden berechnete Struktur (Abb. 3 links)<sup>[5]</sup> sofort erkennen läßt, daß jetzt eine Protonenverschiebung zwecks Bildung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sehr viel leichter möglich sein sollte, da der Abstand  $\text{HOH} \cdots \text{OSO}_2$  mit 210.8 pm deutlich kleiner ist als bei  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$  (> 250 pm). Allerdings erfordert die Bildung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus  $(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{SO}_3$  die synchrone Verschiebung zweier Protonen in den bereits vorgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen. Die für den Übergangszustand (Abb. 3 rechts), der

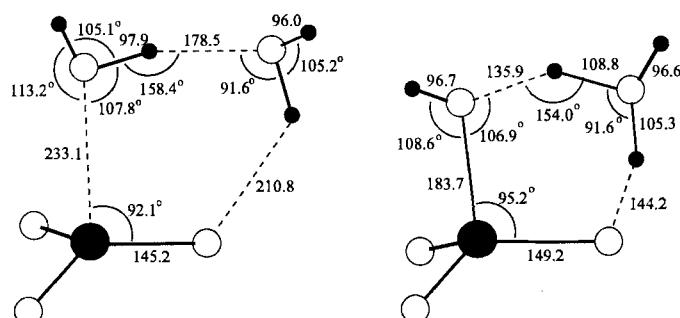
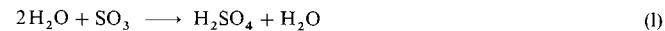


Abb. 3. Links: Struktur des Addukts aus  $\text{SO}_3$  und  $(\text{H}_2\text{O})_2$  nach ab-initio-MO-Rechnungen (Abstände in pm). Der intermolekulare  $\text{S} \cdots \text{O}$ -Abstand von 233.1 pm ist kleiner als der im  $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (245.3 pm). Rechts: Übergangszustand für die Reaktion von  $\text{SO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$  zu  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Die beiden H-Atome in den nahezu linearen Wasserstoffbrücken gehen simultan und im Uhrzeigersinn an den neuen Bindungspartner über. Die Struktur entspricht einem cyclischen Oxoniumhydrogensulfat-Ionenpaar,  $\text{H}_3\text{O}^+ \text{HSO}_4^-$ . Das daraus entstehende Produkt  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ist kein Ionenpaar.

quasi einen sechsgliedrigen Ring aufweist, berechnete Energie liegt nur um ca. 96 kJ mol<sup>-1</sup> über der Energie des Addukts  $(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{SO}_3$ ; dessen Bildung aus  $2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_3$  ist mit ca. 110 kJ mol<sup>-1</sup> exotherm. Mit anderen Worten: hier ist die Aktivierungsenergie *kleiner* als die Dissoziationsenergie und die Isomerisierung  $(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{SO}_3 \rightarrow (\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  ist problemlos möglich. Die Energieprofile der Reaktionen (a) und (l) sind in Abbildung 4 dargestellt.

Neuere kinetische Messungen<sup>[13]</sup> stützen die Vorstellung einer Reaktion, die bezüglich der Komponente  $\text{H}_2\text{O}$  zweiter Ordnung ist [Gl. (l)]. Derartige Messungen sind nicht einfach, da



Wandreaktionen ausgeschlossen werden müssen. Unter Verwendung eines Reaktors mit turbulenter Strömung, in dem die Wandreaktionen minimiert werden, konnte gezeigt werden, daß  $\text{SO}_3$  bei 22°C beim Mischen mit Wasserdampf in einer Umset-

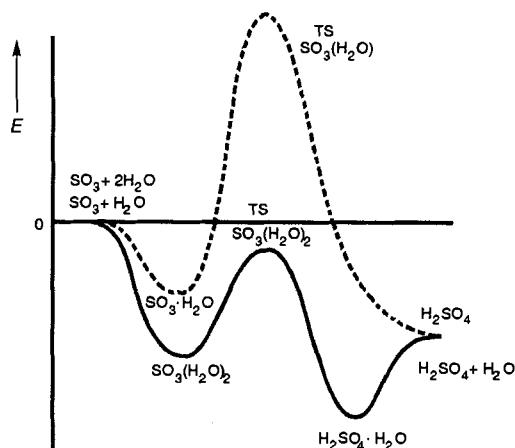


Abb. 4. Energieprofile für die Reaktionen von  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  über  $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bzw. von  $\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  über  $\text{SO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$  zu  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Die x-Achse entspricht der Reaktionskoordinate; TS = Übergangszustand.

zung abreaktiert, deren Ordnung bezüglich der  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration 2.04 beträgt. Reaktion (I) erfolgt in zwei Stufen: Dimerisierung von  $\text{H}_2\text{O}$  nach Gleichung (k) und Reaktion des Dimers mit  $\text{SO}_3$  zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Wegen des vorgelagerten, schwach exothermen Gleichgewichts (k) nimmt die Geschwindigkeit der Reaktion (I) mit fallender Temperatur zu<sup>[13]</sup>. In der Erdatmosphäre wird die Konzentration von  $(\text{H}_2\text{O})_2$  am Erdboden auf ca.  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  und in 40 km Höhe auf ca.  $10^4 \text{ cm}^{-3}$  geschätzt, was ausreicht, daß sich ein erheblicher Teil an Schwefelsäure nach Gleichung (I) bilden kann<sup>[13]</sup>. Zur Klarstellung sei jedoch darauf hingewiesen, daß ca. 50 % des Schwefeldioxids in der Atmosphäre nicht in homogenen Gasphasenreaktionen, sondern gelöst in den Wassertröpfchen der Wolken zu Schwefelsäure oxidiert werden, wobei als Oxidationsmittel vor allem Ozon und Wasserstoffperoxid, daneben aber auch Peroxoessigsäure, Methylhydroperoxid und Peroxoacetyl Nitrat in Frage kommen. Welche dieser Reagentien am wirksamsten sind, hängt unter anderem vom pH-Wert und der Temperatur der Tröpfchen ab<sup>[8]</sup>.

Neben  $\text{SO}_2$  werden auch gewaltige Mengen an Carbonylsulfid (COS) und Dimethylsulfid (DMS) in die Erdatmosphäre eingetragen. DMS ist biogenen Ursprungs, wird hauptsächlich von marinem Phytoplankton produziert und ist zusammen mit seinen Abbauprodukten und COS sozusagen die Grundlast der Atmosphäre an Schwefelverbindungen. Der oxidative Abbau von DMS ist komplex; er führt ebenso wie der von COS unter anderem auch zu  $\text{SO}_2$ <sup>[14]</sup>.

Abschließend sei bemerkt, daß die in der Erdatmosphäre gebildete Schwefelsäure vielfältige Auswirkungen hat.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Moleküle dienen als Kondensationskerne für Wasser und bilden Tröpfchen von weniger als 1  $\mu\text{m}$  Durchmesser (die Größe hängt von der Luftfeuchtigkeit ab). Diese Tröpfchen absorbieren atmosphärisches Ammoniak und bilden ein flüssiges „Sulfat-

Aerosol“, das nicht nur die Sicht trübt, sondern das Albedo der Atmosphäre erhöht. Die Sonnenstrahlung wird dadurch verstärkt reflektiert, und es ist wahrscheinlich, daß dadurch ein Teil der Erwärmung der Erdatmosphäre infolge des Treibhauseffekts in industrialisierten Gegenden kompensiert wird<sup>[15, 16]</sup>. Etwa 90 % der anthropogenen  $\text{SO}_2$ -Emissionen erfolgen auf der Nordhalbkugel. Da die Verweilzeiten von  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Atmosphäre nur wenige Tage betragen, tritt im Gegensatz zum  $\text{CO}_2$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  und Fluorchlorkohlenwasserstoffen kein merklicher Austausch mit der Südhalbkugel ein. Das erklärt eventuell, daß zwar die Hauptmenge der Luftverschmutzung auf der Nordhalbkugel verursacht wird, die globale Erwärmung jedoch überwiegend auf der Südhalbkugel registriert wird<sup>[15]</sup>.

Als saurer Regen verursacht  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die bekannten Schäden, dient aber gleichzeitig als Düngemittel für Pflanzen, die auf die regelmäßige Zufuhr von Sulfat-Ionen zum Aufbau schwefelhaltiger Aminosäuren angewiesen sind. Eine rigorose Verringerung der  $\text{SO}_2$ -Emissionen, die aus vielen Gründen zu fordern ist, bedingt daher gleichzeitig, daß auf landwirtschaftlich intensiv genutzten Böden verstärkt schwefelhaltige Düngemittel ausgetragen werden müssen.

**Stichworte:** Atmosphärenchemie · Schwefelsäure · Schwefelverbindungen · Strukturaufklärung · Wasserstoffbrücken

- [1] *Sulphur* **1994**, 235 (Statistical Suppl., Tab. 4).
- [2] R. L. Kuczkowski, R. D. Suenram, F. J. Lovas, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2561.
- [3] T. S. Chen, P. L. Moore Plummer, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 3689.
- [4] M. Hofmann, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4947.
- [5] K. Morokuma, C. Muguruma, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10316.
- [6] Thioschwefelsäure hat eine analoge Struktur. K. Miaskiewicz, R. Steudel, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 87; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 58.
- [7] H. Müller, U. Sander, U. Rothe, R. Kola, *Ullmanns Encycl. Ind. Chem.* **1994**, 25, 635.
- [8] J. G. Calvert, A. Lazarus, G. L. Kok, B. G. Heikes, J. G. Waluga, J. Lind, C. A. Cantrell, *Nature* **1985**, 317, 27.
- [9] J. F. Gleason, A. Sinha, C. J. Howard, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 719; J. F. Gleason, C. J. Howard, *ibid.* **1988**, 92, 3414; W. R. Stockwell, J. G. Calvert, *Atmos. Environ.* **1983**, 17, 2231.
- [10] T.-L. Tsou, E. K. C. Lee, *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 2776; L. Schriver, D. Carrere, A. Schriver, K. Jaeger, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 181, 505.
- [11] V. E. Bondybey, J. H. English, *J. Mol. Spectrosc.* **1985**, 109, 221.
- [12] J. A. Phillips, M. Canagaratna, H. Goodfriend, K. R. Leopold, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 501.
- [13] C. E. Kolb, J. T. Jayne, D. R. Worsnop, M. J. Molina, R. F. Meads, A. A. Viggiano, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10314.
- [14] G. S. Tyndall, A. R. Ravishankara, *Int. J. Chem. Kinet.* **1991**, 23, 483; A. A. Turnipseed, A. R. Ravishankara, *Dimethylsulfide: Oceans, Atmosphere and Climate* (Hrsg.: G. Restelli, G. Angeletti), Kluwer, Dordrecht, 1993, S. 185; I. Barnes, K. H. Becker, I. Patroescu, *Geophys. Res. Lett.* **1994**, 21, 2389.
- [15] R. J. Charlson, T. M. L. Wigley, *Sci. Am.* **1994**, Nr. 2, 28.
- [16] Wolken reflektieren ca. 30 % der auffallenden Sonnenstrahlung, und nach neuesten Ergebnissen absorbieren sie viel mehr, als bisher angenommen wurde: R. D. Cess, M. H. Zhang, P. Minnis, L. Corsetti, E. G. Dutton, B. W. Forgan, D. P. Garber, W. L. Gates, J. J. Hack, E. F. Harrison, X. Jing, J. T. Kiehl, C. N. Long, J.-J. Morcrette, G. L. Potter, V. Ramanathan, B. Subasilar, C. H. Whitlock, D. F. Young, Y. Zhou, *Science* **1995**, 267, 496; V. Ramanathan, B. Subasilar, G. J. Zhang, W. Conant, R. D. Cess, J. T. Kiehl, H. Grassl, L. Shi, *ibid.* **1995**, 267, 499.