

Schwingungsspektren der Schwefelringe S_8 , $^{34}S_8$, S_{12} und $S_{12} \cdot CS_2$ sowie thermodynamische Funktionen der Moleküle S_n ($n = 2 - 12$)

Ralf Steudel und Hans-Joachim Mäusle

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin

Z. Naturforsch. **33a**, 951–958 (1978); eingegangen am 30. Mai 1978

Vibrational Spectra of the Sulfur Rings S_8 , $^{34}S_8$, S_{12} , and $S_{12} \cdot CS_2$ and Thermodynamic Functions of the Molecules S_n ($n = 2 \dots 12$)

Raman spectra of S_8 , $^{34}S_8$, S_{12} , and $S_{12} \cdot CS_2$ are reported and force constants have been calculated for S_8 and S_{12} using a modified Urey-Bradley force field. The fundamental vibrations and molecular geometries of S_8 and S_{12} have been used for the calculation of thermodynamic functions. The standard entropies, S° , as well as the molar heat capacities, C_p , of sulfur species S_n are shown to depend linearly on the molecular size, n , as follows (in $J \cdot \text{mole}^{-1} \cdot K^{-1}$):

$$S_{298}^\circ = 35.16 n + 147.0, \quad C_p(298 \text{ K}) = 21.00 n - 11.7.$$

By interpolation entropies for S_9 , S_{10} and S_{11} have been obtained, and these data are used to show that the concentrations of sulfur rings larger than S_8 in sulfur vapor must be negligibly small.

Einleitung

Schwefel ist das Element mit den meisten Modifikationen [2], da außer polymerem Schwefel auch die Ringmoleküle S_n mit $n = 6 - 10, 12, 18, 20$ in reiner Form dargestellt wurden [3]. Die thermodynamisch stabile Form, S_8 , geht beim Schmelzen in ein Gemisch von Ring- und Kettenmolekülen über [4], aus dem S_7 [5], S_{12} [6] und S_{18} [5] isoliert werden konnten. Der Dampf über der Schmelze besteht aus den Spezies S_2 bis S_8 , die miteinander im druck- und temperaturabhängigen Gleichgewicht stehen [7–9]. Während der gesättigte Dampf unterhalb von 400°C zu mehr als 95 Mol-% aus S_8 , S_7 und S_6 besteht, treten im ungesättigten Dampf vermehrt auch kleinere Moleküle auf.

Um die komplizierten Gleichgewichte in der Schwefelschmelze und im -dampf berechnen und verstehen zu können, müssen möglichst viele thermodynamische Daten der Moleküle S_n bekannt sein. Zu diesen Daten gehören unter anderem die Standardentropien (S°) und die Molwärmern (C_p), die sich aus den Molekülstrukturen und den Normalschwingungen der betreffenden Spezies nach den Formeln der statistischen Thermodynamik [10] berechnen lassen. Für S_6 [11], S_7 [12] und S_8 [13–15] wurden solche Rechnungen bereits durchgeführt, nicht jedoch für größere und kleinere Moleküle (ausgenommen S_2 [16]), da von den meisten weder

die Strukturen noch die Schwingungsspektren bekannt sind.

Wir berichten hier über neue spektroskopische Untersuchungen an S_8 und S_{12} , über die Berechnung ihrer thermodynamischen Funktionen sowie über die Abschätzung der thermodynamischen Eigenschaften von S_3 , S_4 , S_5 , S_9 , S_{10} und S_{11} .

Cyclooctaschwefel, S_8 und $^{34}S_8$

Das Schwingungsspektrum von S_8 ist zahllose Male untersucht worden, jedoch gelang erst Scott et al. [17] im Jahre 1964 eine endgültige Zuordnung der Normalschwingungen, die seitdem von verschiedenen Autoren bestätigt wurde [18–22]. Scott et al. haben auch eine Normalkoordinatenanalyse durchgeführt, wobei sie jedoch für die Raman-aktiven Schwingungen des S_8 eine „kritische Auswahl“ älterer Literaturwerte, die noch mit Quecksilberlampen-Spektrometern gemessen worden waren, verwendeten. Wir haben das Raman-Spektrum des S_8 erneut untersucht, wobei ein Spektrometer mit Dreifachmonochromator (Cary 82) und Krypton-Laser (647,1 nm) verwendet wurde. Die Wellenzahlskala wurde mittels Inden geeicht [23]. Gemessen wurden polykristallines S_8 , eine auf 25°C abgekühlte unterkühlte Schmelze von S_8 , in CS_2 gelöstes S_8 und polykristallines $^{34}S_8$ mit einer Reinheit [24] von 97,97% ^{34}S (Abbildung 1). Die Ergebnisse sind in Tab. 1 angegeben. Die für S_8 gefundenen Wellenzahlen weichen um bis zu 7 cm^{-1} von den bei Scott et al. [17] angegebenen ab.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Steudel, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Sekr. C 2, D-1000 Berlin 12.

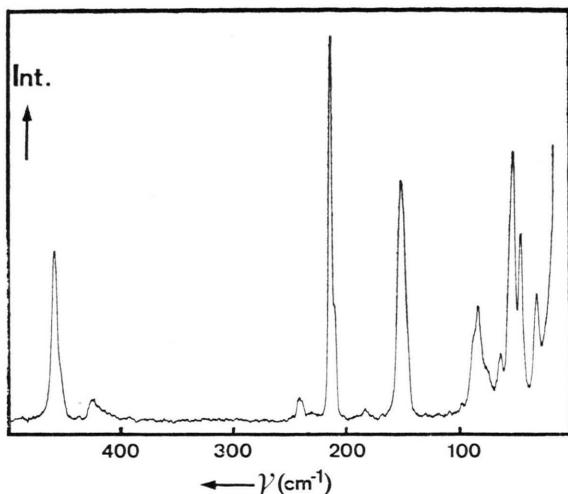


Abb. 1. Raman-Spektrum von polykristallinem $^{34}S_8$ bei 25 °C (Spalt 2,0 cm^{-1}).

Für die Neuberechnung der Kraftkonstanten wurden die Wellenzahlen der S_8 - CS_2 -Lösung verwendet, wobei jedoch die e_2 -Torsionsschwingung (82,5 cm^{-1}), die in CS_2 wegen der Lösungsmittelfluoreszenz nicht beobachtbar ist, von der unterkühlten Schmelze genommen werden mußte. Das IR-Spektrum von S_8 in CS_2 ist von Scott et al. [17] gemessen worden und wurde unverändert übernommen. Die zur Verfügung stehende $^{34}S_8$ -Menge

war für die Aufnahme von Lösungsspektren zu gering. Daher wurden alle Wellenzahlen des polykristallinen $^{34}S_8$ um den gleichen Betrag verändert, um den sich die S_8 -Werte beim Übergang vom Pulver zur CS_2 -Lösung verändern. Die so erhaltenen korrigierten Werte wurden für die Normalkoordinatenanalyse verwendet, wodurch sich 16 beobachtete Wellenzahlen ergaben.

Die Schwingungsanalyse wurde mit dem früher schon für S_8 [17] und andere Schwefelringe [25] benutzten modifizierten Urey-Bradley-Kraftfeld mit folgenden 6 Kraftkonstanten durchgeführt:

- K Bindungsdehnung (Δr),
- H Valenzwinkeldeformation ($\Delta \alpha$),
- F Abstoßung nichtgebundener Atome S_i und S_{i+2} ,
- P Wechselwirkung benachbarter Bindungen,
- Y Torsion ($\Delta \tau$),
- C Abstoßung nichtgebundener Atome S_i und S_{i+3} .

Für die Berechnung der cartesischen Atomkoordinaten wurden die bei der neuesten Röntgenstrukturanalyse von S_8 erhaltenen Molekülparameter [26] $r = 204,8$ pm und $\alpha = 108,2^\circ$ bei gleichzeitiger Annahme einer perfekten D_{4d} -Symmetrie verwendet.

Die nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durch gleichzeitige Variation aller 6 Kraftkonstanten zwecks Anpassung der berechneten an

Tabelle 1. Infrarot- und Raman-Spektren von S_8 und $^{34}S_8$ bei 25 °C sowie berechnete Normalschwingungen (cm^{-1}).

Infrarot [17]	Raman				Zuord- nung	berechnet			
	S_8			$^{34}S_8$		$^{32}S_8$	$^{34}S_8$		
S_8 in CS_2	fest	in CS_2	Schmelze	fest	in CS_2				
	472,5	476	475	459	462,5	} a_1	475	461	
							} e_2	475	461
471	—	—	—	—	—	} e_1		475	460
—	439	444	444	426	430		} e_3	444	431
—	—	—	—	—	—	} b_1		424	411
—	249 } 245,5 }	248	—	242 } 239,5 }	241		} e_3	241	234
243	—	—	—	—	—	} b_2		239	232
—	218,5 } 214 }	218,5	220	212,5 } 208,5 }	212,5		} a_1	218	212
191	187	—	—	181,5	—	} e_1		193	188
—	153	152,5	152	149	148,5		} e_2	163	159
—	82,5	—	82,5	80,5	80,5	} Gitter		83	80
	62			60					
	50			48,5					
	42,5			41,5					
	27			26					

die beobachteten Wellenzahlen erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 2 angegeben. Die berechneten Wellenzahlen finden sich in Tabelle 1. Tabelle 2 enthält außerdem die wichtigsten Valenzkraftkonstanten, die aus der F-Matrix berechnet wurden.

Die maximale Abweichung zwischen berechneten und beobachteten Wellenzahlen beträgt 11 cm^{-1} . Versuche, die Übereinstimmung durch Einführung einer weiteren Wechselwirkungskraftkonstanten in das Urey-Bradley-Kraftfeld zu verbessern, führten entweder nur zu unwesentlichen Änderungen oder scheiterten daran, daß die Kraftkonstanten dann nicht mehr unabhängig voneinander waren.

Die für CS_2 -Lösungen von S_8 beobachteten Wellenzahlen (Tab. 1) wurden nun zusammen mit

Tabelle 2. Urey-Bradley- und Valenzkraftkonstanten von S_8 (alle Werte in N/cm ; f_i diagonale Kraftkonstanten, f_{ij} Wechselwirkungskraftkonstanten zwischen den nächsten und f'_{ij} zwischen den übernächsten der angegebenen Koordinaten i und j).

K	1,89	f_r	2,32
H	0,08	f_{rr}	0,55
F	0,26	f'_{rr}	0,04
P	0,29	f'_z	0,23
Y	0,02	f_{az}	0,04
C	0,07	f_τ	0,03
		$f_{r\alpha}$	0,19
		f_{rr}	0,06

Tabelle 3. Thermodynamische Funktionen von gasförmigem cyclo-Oktaschwefel (S_8) in $J/mol \cdot K$ (C_p Molwärme, S^0 Standardentropie, H Enthalpie, G freie Enthalpie).

Temp. (K)	S^0	C_p	$\frac{H_T - H_0}{T}$	$-\frac{(G_T - H_0)}{T}$
100,0	289,3	86,0	54,0	235,3
200,0	365,2	133,5	83,2	282,1
273,2	409,8	151,5	99,3	310,5
298,2	423,2	155,6	103,9	319,4
300,0	424,2	155,9	104,2	320,0
400,0	470,7	166,4	118,6	352,1
500,0	508,5	171,9	128,8	379,7
600,0	540,1	175,1	136,2	403,9
700,0	567,3	177,1	141,9	425,3
800,0	591,0	178,4	146,4	444,6
900,0	612,1	179,4	150,0	462,0
1000,0	631,0	180,0	153,0	478,0
1100,0	648,2	180,5	155,5	492,7
1200,0	663,9	180,9	157,6	506,3
1300,0	678,4	181,2	159,4	519,0
1400,0	691,8	181,4	161,0	530,9
1500,0	704,4	181,6	162,3	542,0
2000,0	756,7	182,2	167,2	589,5
2500,0	797,4	182,4	170,2	627,1
3000,0	830,7	182,6	172,3	658,4

der nur rechnerisch zugänglichen Wellenzahl der b_2 -Schwingung (Tab. 1) zur Berechnung der in Tab. 3 angegebenen thermodynamischen Funktionen verwendet, wofür die Hauptträgheitsmomente aus r und α zu $I_A = I_B = 1275$ und $I_C = 2344$ (in $10^{40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$) berechnet wurden.

Cyclododekaschwefel, S_{12} und $S_{12} \cdot CS_2$

S_{12} besteht aus Molekülen der Symmetrie D_{3d} , wobei sich die Atome im Verhältnis 3:6:3 auf drei zueinander parallele Ebenen verteilen (Abb. 2) [27, 28]. Das Schwingungsspektrum von S_{12} wurde bereits früher mitgeteilt [29], ebenso wie eine dem Vorgehen beim S_8 entsprechende Normalkoordinatenanalyse [30]. Der Schwingungszuordnung waren seinerzeit hauptsächlich die unter Verwendung der Kraftkonstanten des strukturell ähnlichen S_8 -Moleküls berechneten Wellenzahlen als Richtwerte zugrunde gelegt worden, da Polarisationsmessungen wegen der geringen Löslichkeit des S_{12} nicht möglich waren. Dabei mußten einige Ramanlinien willkürlich zugeordnet und andere als Kombinationsschwingungen interpretiert werden, da die Zahl der in bestimmten Spektralbereichen beobachteten Linien größer als die Zahl der zu erwartenden Normalschwingungen war, was andererseits jedoch auch an einer Aufspaltung entarteter Schwingungen unter dem Einfluß der Lagegruppensymmetrie C_{2h} liegen konnte [30].

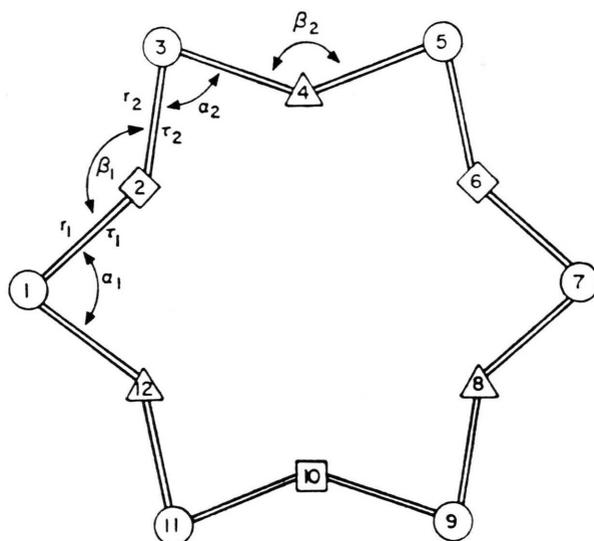


Abb. 2. Geometrie und innere Koordinaten des S_{12} -Moleküls. Die Kreise befinden sich in einer mittleren Ebene, die Dreiecke in einer Ebene darüber und die Quadrate in einer Ebene darunter.

Bei der erneuten Untersuchung des S_{12} -Raman-spektrums haben wir durch Kühlung der Probe auf $-80^\circ C$ Spektren besserer Qualität erhalten. Außerdem wurde das aus Kohlendisulfidlösung erhältliche Solvat $S_{12} \cdot xCS_2$, das in Tafeln kristallisiert [31], spektroskopisch untersucht, wodurch eine eindeutige Zuordnung aller Normalschwingungen des S_{12} -Moleküls ermöglicht wurde.

Tabelle 4 und Abb. 3 zeigen die Ergebnisse dieser Messungen. Struktur und Zusammensetzung des Solvates $S_{12} \cdot xCS_2$ sind nicht genau bekannt, da die Verbindung außerordentlich leicht CS_2 abgibt, wodurch eine von uns versuchte Röntgen-Struktur-analyse scheiterte. Die analytisch ermittelte Zusammensetzung schwankte aus den gleichen Gründen zwischen $x = 1$ und 2 .

Von Kutoglu [32] wurde jedoch das analoge, aus Se_2Cl_2 und H_2S_{10} dargestellte und aus CS_2 in orangegelben Würfeln kristallisierende $S_{10}Se_2 \cdot CS_2$

Tabelle 4. Infrarot- und Raman-Spektren von festem S_{12} und $S_{12} \cdot CS_2$ (in cm^{-1} ; vs sehr stark, s stark, m mittel, w schwach, vw sehr schwach, sh Schulter).

S_{12}		$S_{12} \cdot CS_2$		Zuord- nung	be- rechnet
IR (Preßling)	Raman ($-80^\circ C$)	IR (Nujol)	Raman ($-80^\circ C$)		
870 w				Komb.	—
830 w				Komb.	—
705 vw				Komb.	—
		651		$\nu_1 (CS_2)$	—
	475 vw		476 vw	e_g	473
465 m				a_{2u}	468
	460 vs		461 vs	e_u	466
	449 s		451 m-s	a_{1g}	459
425 vw				e_g	450
				e_u	423
		389		$\nu_2 (CS_2)$	—
	289 m		287 m	a_{1g}	278
265 vs		270		a_{2u}	266
250 vs		248		e_u	255
	245 m }		245 w	e_g	243
	238 m }			S_8	—
	221 vvw			S_8	—
	180 sh			$127 + 58$	—
	177 m-s }		188 s-vs	e_g	187
	170 m }			e_u	165
165 vs				S_8	—
	156 vvw			a_{1g}	116
	127 vs		117 s-vs	a_{2u}	76
72 m			85 s	Gitter	—
62 m				e_u	48
	63 vs		64 vvs	Gitter	—
	58 m-s			$e_g (?)$	46
	43 vs			Gitter	—
	31 vs			Gitter	—

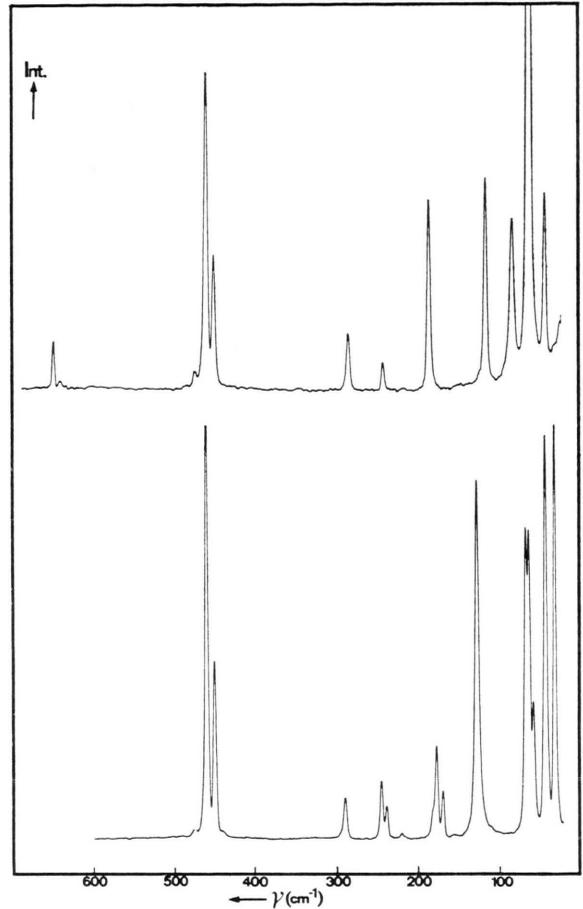


Abb. 3. Raman-Spektren von polykristallinem S_{12} (unten) und $S_{12} \cdot CS_2$ (oben) bei $-80^\circ C$ (Spalt $1,5 cm^{-1}$).

röntgenstrukturanalytisch untersucht. Die Verbindung kristallisiert in der vom Cyclohexaschwefel [2] her bekannten, hexagonalen Raumgruppe $R\bar{3}$, wobei die aus chemischen Gründen stets benachbarten Selenatome statistisch auf die 12 Ringpositionen verteilt sind, so daß der $S_{10}Se_2$ -Ring röntgenographisch ebenfalls die Punktgruppensymmetrie D_{3d} besitzt. Die Lagegruppe ist hier jedoch S_6 . Die CS_2 -Moleküle befinden sich auf den dreizähligen Drehachsen der Ringe, wobei der kleinste Abstand zwischen einem S-Atom des CS_2 und einem Atom des Ringes, auf dessen Achse das CS_2 sitzt, mit $549 pm$ viel größer als der van-der-Waals-Abstand zweier S-Atome ($330 pm$) ist.

Nimmt man für $S_{12} \cdot xCS_2$ die gleiche Zusammensetzung und Kristallstruktur wie für $S_{10}Se_2 \cdot CS_2$ an, so sind zwischen den Schwingungsspektren von S_{12} und $S_{12} \cdot CS_2$ hauptsächlich dadurch Unter-

schiede zu erwarten, daß die Moleküle im S₁₂ auf Lagen der nichtentarteten Symmetriegruppe C_{2h} sitzen, während sie sich im S₁₂·CS₂ auf Lagen der höheren Symmetrie S₆ befinden, die der D_{3d}-Symmetrie des freien S₁₂-Moleküls sehr nahe kommt. Die gemessenen Schwingungsspektren (Abb. 3, Tab. 4) entsprechen genau diesen Verhältnissen.

Die Schwingungen des CS₂ im S₁₂·CS₂ liegen bei 651 (ν_s) und 389 (δ) cm⁻¹. Sie sind damit gegenüber denen des flüssigen CS₂ (654 und 394 cm⁻¹) zwar deutlich, aber doch minimal verschoben, was auf eine sehr schwache Wechselwirkung hinweist. Wird das Addukt in Gegenwart von flüssigem CS₂ gemessen, treten an den entsprechenden Stellen der Spektren „Dubletts“ auf, wobei die höher frequente Bande dem freien und die tiefer liegende dem gebundenen CS₂ entspricht.

Für den S₁₂-Ring ergeben sich gegenüber der früher getroffenen Zuordnung [30] folgende Änderungen. Die höchste Valenzschwingung liegt bei 475 cm⁻¹. Diese Ramanlinie ist früher der Verunreinigung durch S₈ zugeschrieben worden. Sie tritt jedoch auch dann auf, wenn wie im Addukt bei 220 cm⁻¹ kein S₈ nachweisbar ist. Die Dubletts bei 245/238 und 177/170 cm⁻¹ im Raman-Spektrum des S₁₂, denen Einzellinien im Spektrum des S₁₂·CS₂ entsprechen, werden als aufgespaltene e-Schwingungen gedeutet, und für die Kraftkonstantenberechnung (siehe unten) wurden die arithmetischen Mittelwerte der entsprechenden Wellenzahlen verwendet. Bemerkenswert ist, daß die Wellenzahlen einiger Deformationsschwingungen des S₁₂·CS₂ mit den berechneten Wellenzahlen weit besser übereinstimmen als die des reinen S₁₂ (Tabelle 4). Die Raman-Linie bei 58 cm⁻¹ im Spektrum des S₁₂ (früher durch einen Fehler bei 51 cm⁻¹ angegeben) ist möglicherweise als e_g-Torsionsschwingung zuzuordnen; wegen der Unsicherheit der Zuordnung wurde sie jedoch bei der Normalkoordinatenanalyse nicht berücksichtigt.

In der bereits früher [30] beschriebenen Weise wurde nun eine neue Kraftkonstantenberechnung durchgeführt, wobei die in Tab. 5 angegebenen Werte erhalten wurden, die auf 15 beobachteten Normalschwingungen beruhen. Die mit den erhaltenen Kraftkonstanten berechneten Wellenzahlen sind für die beobachtbaren Normalschwingungen in Tab. 4 angegeben. Für die inaktiven Schwingungen wurden folgende Werte berechnet: a_{1u} : 468, 155 cm⁻¹; a_{2g} : 409, 84 cm⁻¹. Die größte

Differenz zwischen beobachteten und berechneten Wellenzahlen beträgt 14 cm⁻¹. Wie der Vergleich mit den S₁₂·CS₂-Spektren zeigt, kann diese Differenz zumindest teilweise auf den Einfluß der intermolekularen Wechselwirkungen im kristallinen S₁₂ zurückgeführt werden.

Aus den 15 beobachteten und den 5 restlichen, berechneten Wellenzahlen wurden unter Verwendung der geometrischen Parameter [27] $r = 205,3$ pm und $\alpha, \beta = 106,6^\circ$ bei Annahme einer perfekten D_{3d}-Symmetrie (Abb. 2) die in Tab. 6 angegebenen thermodynamischen Funktionen berechnet. Die Hauptträgheitsmomente betragen $I_A = I_B = 3050$ und $I_C = 5278$ (in 10⁴⁰ g · cm²).

Tabelle 5. Urey-Bradley- und Valenzkraftkonstanten von S₁₂ (in N/cm). f_i diagonale Kraftkonstanten, f_{ij} Wechselwirkungskraftkonstanten zwischen den nächsten und f'_{ij} zwischen den übernächsten der angegebenen Koordinaten i und j .

K	1,74	f_r	2,41
H	0,01	f_{rr}	0,60
F	0,52	f'_{rr}	0,01
P	0,22	$f_{\alpha(\beta)}$	0,25
Y	0,02	$f_{\alpha\beta}$	0,02
C	0,03	f_τ	0,03
		$f_{r\alpha(\beta)}$	0,18
		f_{rr}	0,03

Tabelle 6. Thermodynamische Funktionen von gasförmigem cyclo-Dodekaskchwefel (S₁₂) in J/mol · K (C_p Molwärme, S^0 Standardentropie, H Enthalpie, G freie Enthalpie).

Temp. (K)	S^0	C_p	$\frac{H_T - H_0}{T}$	$-\frac{(G_T - H_0)}{T}$
100,0	360,4	136,9	83,0	277,4
200,0	480,1	209,0	130,0	350,1
273,2	549,7	236,1	155,1	394,6
298,2	570,6	242,2	162,2	408,5
300,0	572,1	242,6	162,7	409,5
400,0	644,3	258,3	184,8	459,5
500,0	702,9	266,5	200,4	502,5
600,0	752,0	271,2	211,9	540,1
700,0	794,0	274,1	220,6	573,5
800,0	830,8	276,1	227,4	603,4
900,0	863,4	277,4	232,9	630,5
1000,0	892,6	278,4	237,4	655,3
1100,0	919,2	279,1	241,1	678,1
1200,0	943,5	279,7	244,3	699,2
1300,0	965,9	280,1	247,1	718,9
1400,0	986,7	280,5	249,4	737,2
1500,0	1006,1	280,8	251,5	754,5
2000,0	1087,0	281,6	259,0	828,0
2500,0	1149,8	282,0	263,5	886,3
3000,0	1201,3	282,2	266,6	934,7

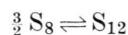
Diskussion

Die in Tab. 1 angegebenen Spektren von S_8 und $^{34}S_8$ sind in Übereinstimmung mit der von Scott et al. [17] getroffenen Zuordnung der Normal-schwingungen des S_8 . Insbesondere entsprechen die isotopen Wellenzahlverschiebungen genau den berechneten Werten, was zugleich ein Beweis für die Brauchbarkeit des modifizierten Urey-Bradley-Kraftfeldes mit 6 Kraftkonstanten ist. Die geringen Änderungen, die die Wellenzahlen beim Übergang vom festen zum gelösten oder flüssigen S_8 erfahren, zeigen, daß die intermolekularen Wechselwirkungen schwach sind und es daher gerechtfertigt ist, die Lösungsspektren zusammen mit der Geometrie im Kristall für die Berechnung von Kraftkonstanten und thermodynamischen Funktionen zu verwenden.

Gegenüber den von Scott et al. erhaltenen Werten sind die Valenzkraftkonstanten nur unwesentlich verändert. Bemerkenswert ist jedoch, daß die Bindungsdehnungskraftkonstante f_r , die ein Maß für die Bindungsstärke ist, von 2,37 auf 2,32 N/cm abgesunken ist, während sie beim S_{12} jetzt mit 2,41 N/cm deutlich größer ist. Da aber andererseits die Kernabstände von S_8 (204,8 pm) und S_{12} (205,3 pm) und die arithmetischen Mittel der Wellenzahlen der SS-Valenzschwingungen von kristallinem S_8 (458 cm^{-1}) und S_{12} (453 cm^{-1}) praktisch identisch sind, darf man wohl der Differenz der f_r -Werte keine allzu große Bedeutung beimessen, obwohl sie andererseits in Übereinstimmung mit der für die Bindungsstärke entscheidenden Abweichung vom idealen Torsionswinkel von 90° ist, die beim S_8 9° , beim S_{12} aber nur 2° beträgt [33].

Im Falle des S_{12} sind wegen der bei 25°C minimalen Löslichkeit selbst in CS_2 Lösungsspektren nicht zu erhalten, und beim Schmelzen zersetzt sich S_{12} (Schmp. 148°C) zu S_8 und anderen Ringen, so daß für Kraftkonstantenberechnungen nur die Werte der kristallinen Verbindungen zur Verfügung stehen. Da sich jedoch insbesondere die Valenzschwingungen von S_{12} und $S_{12} \cdot CS_2$ kaum unterscheiden, wird man zumindest die Kraftkonstanten f_r und f_{rr} als zuverlässig ansehen dürfen. Im übrigen sind alle signifikanten Valenzkraftkonstanten denen des S_8 außerordentlich ähnlich, was zusammen mit den nahezu identischen Kernabständen und Valenzwinkeln auf ganz ähnliche Bindungsverhältnisse hindeutet. Man kann daher annehmen, daß die Bindungsenergien der SS-Bindungen in S_8 und S_{12} praktisch identisch sind, d. h.

für das Gleichgewicht



muß ΔH^0 praktisch Null sein (in der Gasphase).

Zur Berechnung der genauen, temperaturabhängigen Gleichgewichtslage ist wegen

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p, \quad R = 8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}, \\ K_p = p_{S_{12}}/p_{S_8}^{3/2}$$

die Kenntnis der freien Reaktionsenthalpie ΔG^0 erforderlich, die außer von der Reaktionsenthalpie ΔH^0 auch von der Entropieänderung ΔS^0 abhängt:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0.$$

Bei $\Delta H^0 \approx 0$ ist die Entropieänderung allein für die Gleichgewichtslage entscheidend.

Von Guthrie et al. [13] ist die Entropie von S_8 aus spektroskopischen Daten berechnet worden, jedoch mit z.T. inzwischen überholten Wellenzahlen. Verschiedene Tabellenwerke [14, 15] enthalten Entropiewerte, die offenbar auf den von Scott et al. [17] zugeordneten Wellenzahlen des S_8 beruhen und die mit unseren Werten gut übereinstimmen, ohne mit ihnen identisch zu sein. Die Genauigkeit der S^0 -Werte in Tab. 3 ist daran zu erkennen, daß sich S_{298}^0 nur um $0,6 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ erniedrigt, wenn man alle 18 Wellenzahlen des S_8 um je 1 cm^{-1} erhöht. Einen ähnlichen Einfluß haben geringe Änderungen der Molekülgeometrie.

Die Zuverlässigkeit der thermodynamischen Funktionen von S_{12} (Tab. 6) ist möglicherweise etwas geringer als die von S_8 , da hier nur die Spektren der kristallinen Verbindung zur Verfügung standen und da insbesondere die genaue Wellenzahl der e_g -Torsionsschwingung unsicher ist, die wegen ihres kleinen Wertes die Schwingungsentropie stark beeinflusst. Die Werte in Tab. 6 sind mit der berechneten Wellenzahl (46 cm^{-1}) erhalten worden; ordnet man die Raman-Linie bei 58 cm^{-1} dieser Schwingung zu (Tab. 4), so erniedrigt sich S_{298}^0 von $570,6$ auf $566,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Mit den Werten in Tab. 3 und 6 kann jetzt die Lage des Gleichgewichts zwischen S_8 und S_{12} in der Gasphase abgeschätzt werden, wobei von der Annahme $\Delta H^0 = 0$ Gebrauch gemacht wird. Bei 473 K (200°C) erhält man $\Delta S^0 = -60,2 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ und damit $\Delta G^0 = 28,5 \text{ kJ/mol}$ und folglich $K_p = 7,2 \cdot 10^{-4} \text{ bar}^{-1/2}$. Da p_{S_8} bei dieser Temperatur im gesättigten Dampf etwa $1,9 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$ beträgt [7], folgt $p_{S_{12}} = 6 \cdot 10^{-8} \text{ bar}$. Mit steigender Temperatur

wird die S₁₂-Konzentration immer kleiner, und es ist verständlich, daß massenspektroskopisch im Schwefeldampf kein S₁₂ gefunden wurde [9]. Geht man davon aus, daß S₁₂ etwas energiereicher als das thermodynamisch stabile S₈ sein sollte, und schreibt man die Enthalpiedifferenz nicht nur der Gitterenergie sondern (auch) der Bindungsenergie zu, so wird der Wert von ΔG^0 wegen $\Delta H^0 > 0$ noch größer und die S₁₂-Konzentration wird noch kleiner. Wenn man andererseits annimmt, daß jede Bindung im S₁₂ um 1 kJ/mol stärker ist als die im S₈ ($\Delta H^0 = 12$ kJ/mol), so steigt $p_{S_{12}}$ bei 200 °C nur auf $1,2 \cdot 10^{-6}$ bar an.

Nun ist S₁₂ in flüssigem Schwefel bei Temperaturen oberhalb 120 °C Ramanspektroskopisch nachgewiesen [34] und in Ausbeuten von 0,1% bezogen auf S₈ in reiner Form isoliert worden [6]. Das zeigt, daß für die Zusammensetzung der Schwefelschmelze nicht nur die Bildungsenthalpien und Entropien der gasförmigen Moleküle, sondern auch die Wechselwirkungen der verschiedenen Ringe S_n untereinander von entscheidender Bedeutung sind.

In Tab. 7 sind die aus schwingungsspektroskopischen Daten und den Molekülstrukturen berechneten Entropien und Molwärmern von S₂, S₆, S₇, S₈ und S₁₂ bei 25 °C aufgeführt. Dabei ist aus Gründen der besseren Vergleichbarkeit beim S₂ der nur bei diesem Molekül vorhandene Beitrag der beiden ungepaarten Elektronen zur Entropie ($R \cdot \ln 3 = 9,1$ J/mol · K) vernachlässigt worden. Trägt man diese Werte gegen die Molekülgröße n auf, so ergeben sich zwei Geraden (Abb. 4). Die Gleichungen der Ausgleichsgeraden lauten:

$$S_{298}^0 (\text{J/mol} \cdot \text{K}) = 35,16 n + 147,0, \\ n = 2 - 12,$$

$$C_{p, 298} (\text{J/mol} \cdot \text{K}) = 21,00 n - 11,7, \\ n = 2 - 12.$$

Die Korrelationskoeffizienten betragen in beiden Fällen 0,999. Da diese Beziehungen offenbar unabhängig von der bei diesen fünf Molekülen sehr unterschiedlichen Molekülgeometrie und -symmetrie gelten, kann man die entsprechenden Werte für S_n ($n = 3-5, 9-11$) durch Interpolation berechnen. Auf diese Weise wurden die für diese Moleküle in Tab. 7 angegebenen Zahlenwerte erhalten, die dazu dienen können, die Gleichgewichtskonzentrationen von S₉, S₁₀ und S₁₁ im Dampf abzuschätzen. Die Molekülstrukturen von S₉ und S₁₁ sind nicht be-

Tabelle 7. Spektroskopische Entropien (S^0) und Molwärmern (C_p) der Schwefelmoleküle S_n ($n = 2-12$) bei 298 K (in J/mol · K). Im Falle des S₂ ist der elektronische Anteil der Entropie vernachlässigt worden. Die Werte für $n = 3, 4, 5, 9, 10, 11$ wurden durch Interpolation erhalten [36].

	S_{298}^0	C_p		S_{298}^0	C_p
S ₂	218,9	32,4	S ₈	423,2	155,6
S ₃	252	51	S ₉	463	177
S ₄	288	72	S ₁₀	499	198
S ₅	323	93	S ₁₁	534	219
S ₆	353,8	112,6	S ₁₂	570,6	242,2
S ₇	398,6	133,8			

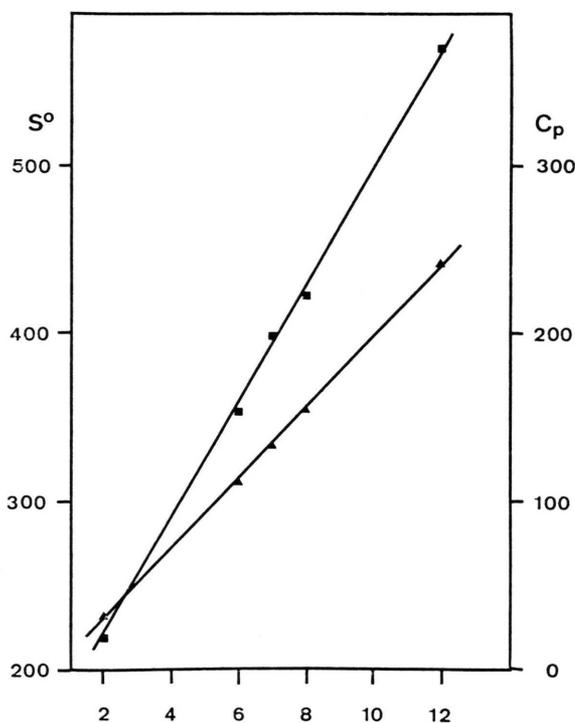
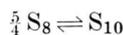


Abb. 4. Abhängigkeit der Standardentropie S^0 (Quadrate) und der Molwärme C_p (Dreiecke) bei 25 °C (in J/mol · K) von Schwefelmolekülen S_n ($n = 2-12$) von der Molekülgröße n ; vgl. auch Tabelle 7.

kannt; S₁₀ ist ein Molekül von D₂-Symmetrie mit Kernabständen von 203,3 bis 207,8 pm und Torsionswinkeln von 77° und 123° [35]. Da diese Werte von denen im S₈ und S₁₂ beträchtlich abweichen, muß ΔH^0 für die Reaktion



größer als Null sein. Im S₇ und S₆ sind die Bindungen um je 4 kJ/mol schwächer als im S₈ [7-9].

Nimmt man für S_{10} eine Schwächung um nur 2 kJ/mol gegenüber S_8 an, so resultiert $\Delta H^0 = 20$ kJ/mol. ΔS_{298}^0 beträgt -30 J/mol · K, und daraus folgt $K_p = 8 \cdot 10^{-6}$ bar $^{-1/4}$ (25 °C). In analoger Weise erhält man für S_9 mit $\Delta H^0 = 18$ kJ/mol $K_p = 1,5 \cdot 10^{-4}$ bar $^{-1/8}$ und für S_{11} mit $\Delta H^0 = 22$ kJ/mol $K_p = 4 \cdot 10^{-7}$ bar $^{-3/8}$. Die Gleichgewichtskonzentrationen aller drei Moleküle sind daher bei 25 °C und erst recht bei höheren Temperaturen vernachlässigbar klein, was den experimen-

tellen Beobachtungen entspricht. Daß im gesättigten Schwefeldampf hauptsächlich S_6 und S_7 (neben S_8) auftreten, liegt daran, daß bei diesen Molekülen zufällig eine weitgehende Kompensation von ΔH^0 und $-T\Delta S^0$ eintritt, wodurch ΔG^0 sehr klein wird und K_p in der Größenordnung von 0,01–0,1 liegt. Bei den größeren Molekülen tritt dagegen wegen des positiven Vorzeichens von $-T\Delta S^0$ eine Addition ein, was zu beträchtlichen ΔG^0 - und damit zu sehr kleinen K_p -Werten führt.

- [1] 56. Mitteilung über Schwefelverbindungen; 55. Mitt.: R. Steudel u. J. Steidel, *Angew. Chem.* **90**, 134 (1978).
- [2] J. Donohue: *The Structures of the Elements*, John Wiley Intersci. New York 1974.
- [3] M. Schmidt, *Angew. Chem.* **85**, 474 (1973).
- [4] R. E. Harris, *J. Phys. Chem.* **74**, 3102 (1970).
- [5] R. Steudel u. H.-J. Mäusle, *Angew. Chem.* **90**, 54 (1978) und unveröffentlicht.
- [6] M. Schmidt u. H.-D. Block, *Angew. Chem.* **79**, 944 (1967).
- [7] H. Rau, T. R. N. Kutty u. J. R. F. Guedes de Carvalho, *J. Chem. Thermodynamics* **5**, 833 (1973).
- [8] D. Detry, J. Drowart, P. Goldfinger, H. Keller u. H. Rickert, *Z. Physik. Chem. NF* **55**, 314 (1967).
- [9] J. Berkowitz u. J. R. Marquart, *J. Chem. Phys.* **39**, 275 (1963). J. Berkowitz in B. Meyer: *Elemental Sulfur*, Interscience, New York 1965, S. 125.
- [10] I. N. Godnow, *Berechnung thermodynamischer Funktionen aus Moleküldaten*, Verlag der Wissenschaften, Berlin 1963.
- [11] J. Berkowitz, W. A. Chupka, E. Bromels u. R. L. Belford, *J. Chem. Phys.* **47**, 4320 (1967).
- [12] R. Steudel u. F. Schuster, *J. Mol. Struct.* **44**, 143 (1978).
- [13] G. B. Guthrie, D. W. Scott u. G. Waddington, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 1488 (1954).
- [14] K. C. Mills, *Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides*, Butterworth, London 1974.
- [15] I. Barin, O. Knacke u. O. Kubaschewski, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances (Supplement)*, Springer-Verlag, Berlin 1977.
- [16] W. H. Evans u. D. D. Wagman, *J. Res. Natl. Bur. Standards*, **49**, 141 (1952).
- [17] D. W. Scott, J. P. McCullough u. F. H. Kruse, *J. Mol. Spectr.* **13**, 313 (1964).
- [18] G. W. Chantry, A. Anderson u. H. A. Gebbie, *Spectrochim. Acta* **20**, 1223 (1964).
- [19] A. T. Ward, *J. Phys. Chem.* **72**, 744 (1968).
- [20] G. A. Ozin, *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 116.
- [21] G. Gautier u. M. Debeau, *Spectrochim. Acta* **30 A**, 1193 (1974).
- [22] G. Gautier u. M. Debeau, *Spectrochim. Acta* **32 A**, 1007 (1976).
- [23] J. Loader, *Basic Raman Spectroscopy*, Heydon & Son, Ltd., Belfast 1970, S. 27.
- [24] Lieferfirma: Isotron GmbH, D-1000 Berlin 62.
- [25] R. Steudel, *Spectrochim. Acta* **31 A**, 1065 (1975).
- [26] P. Coppens, Y. W. Yang, R. H. Blessing, W. F. Cooper u. F. K. Larsen, *J. Amer. Chem. Soc.* **99**, 760 (1977).
- [27] M. Schmidt, E. Wilhelm, T. Debaerdemaeker, E. Hellner u. A. Kutoglu, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **405**, 153 (1974).
- [28] A. Kutoglu u. E. Hellner, *Angew. Chem.* **78**, 1021 (1966).
- [29] R. Steudel u. M. Rebsch, *J. Mol. Spectr.* **51**, 189 (1974).
- [30] R. Steudel u. D. F. Eggers, *Spectrochim. Acta* **31 A**, 879 (1975).
- [31] M. Schmidt, G. Knippschild u. E. Wilhelm, *Chem. Ber.* **101**, 381 (1968).
- [32] A. Kutoglu, persönliche Mitteilung (1977).
- [33] R. Steudel, *Angew. Chem.* **87**, 683 (1975).
- [34] R. Steudel u. H.-J. Mäusle, *Angew. Chem.* **89**, 114 (1977) und unveröffentl. Ergebnisse.
- [35] R. Reinhardt, R. Steudel u. F. Schuster, *Angew. Chem.* **90**, 55 (1978).
- [36] Da die Moleküle S_3 und S_4 wahrscheinlich nicht cyclisch gebaut sind, ist die Interpolation bei ihnen nicht zulässig.