

HUBERT SCHMIDBAUR und WALTER SIEBERT

Notiz über die Protonenresonanzspektren des H₂S und HSD

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/L.

(Eingegangen am 19. Februar 1964)

Für unsere systematischen Untersuchungen über die Protonenresonanzspektren der Polyschwefelwasserstoffe H₂S_x (x = 1, 2, 3...) und deren Derivate¹⁾ war eine Kenntnis der NMR-Parameter des „Monosulfans“ H₂S, als des Grundgliedes dieser Reihe, unerlässlich. Gleichzeitig mußte ein Vergleich mit den bereits bekannten Parametern des Monosilans SiH₄²⁾ und Monophosphins PH₃³⁾ von besonderem Interesse sein. Alle bisher am H₂S durchgeführten NMR-Untersuchungen waren u. W. auf die Bestimmung der chemischen Verschiebung des Protonensignals in verschiedenen Aggregatzuständen und in bezug auf verschiedene, schwer vergleichbare Standardsubstanzen beschränkt⁴⁻⁶⁾.

Gesättigte und verdünnte Lösungen von H₂S in reinem Schwefelkohlenstoff zeigen bei 35 ± 2° ein scharfes Protonensignal, dessen Lage (innerer Standard Tetramethylsilan) sich als praktisch unabhängig von den dabei vorliegenden geringen Konzentrationen erweist. Daraus kann auf die Abwesenheit nennenswerter Wasserstoffbrückenbindungen zwischen H₂S-Molekülen geschlossen werden^{4,6)}. In der Tab. sind die δ- bzw. τ-Werte angegeben.

Die *Spin-Spin-Wechselwirkung* der Protonen im H₂S-Molekül ist aus dessen PMR-Spektrum prinzipiell nicht bestimmbar. Die zugehörige Kopplungskonstante sollte jedoch auf dem Umweg über das Spektrum der partiell deuterierten Verbindung HSD zugänglich sein. Wir stellten deshalb durch Umsetzung von Al₂S₃ mit verschiedenen Gemischen von H₂O und D₂O (in denen in statistischer Verteilung auch DOH vorliegt) Gemische von H₂S, HSD und D₂S unterschiedlicher Zusammensetzung her und nahmen deren PMR-Spektren in CS₂ in Gegenwart von TMS auf.

Das aus Al₂S₃ mit H₂O/D₂O 5:95 (v/v) erhaltene, fast völlig H₂S-freie Gasgemisch von HSD und D₂S ergab in seinem Spektrum die erwartete 1:1:1-Tripletstruktur des Mono-deuteroschwefelwasserstoffs mit δ = -41.0 Hz und J(H-S-D) ≈ 2.0 Hz, die durch Mittelwertbildung aus 15 Messungen mit befriedigender Genauigkeit bestimmt werden konnten. Die überraschend unterschiedlichen Werte der Abschirmung der Protonen in H₂S und HSD (gemessen an den reinen Verbindungen in CS₂), konnten durch die Spektren der *Gemische* von H₂S und HSD eindeutig bestätigt werden. Es zeigte sich, daß das Singulettsignal des H₂S tatsächlich nicht mit dem mittleren Signal des HSD-Tripletts, sondern mit dem bei niedrigeren Feldstärken liegenden Flankensignal desselben zusammenfällt. Der auftretende *Isotopeneffekt* Δδ beträgt demnach ebenfalls wie die Kopplungskonstante genau 2.0 ± 0.1 Hz (bei 60 MHz). Diese H/D-Isotopenverschiebung von umgerechnet Δτ = 0.033 ppm ist ungewöhnlich groß und übertrifft fast alle bekannten Vergleichswerte der geminalen H/D-Substitution^{3,7)}.

1) H. SCHMIDBAUR, M. SCHMIDT und W. SIEBERT, in Vorbereitung.

2) E. A. V. EBSWORTH und J. J. TURNER, J. chem. Physics 36, 2628 [1962] und J. J. TURNER, Molecular Physics 3, 417 [1960].

3) R. M. LYNDEN-BELL, Trans. Faraday Soc. 57, 888 [1961].

4) M. FIXMAN, J. chem. Physics 35, 679 [1961].

5) R. A. OGG, J. chem. Physics 22, 560 [1954].

6) W. G. SCHNEIDER, H. J. BERNSTEIN und J. A. POPLE, J. chem. Physics 28, 601 [1958].

7) B. L. SHAPIRO, R. M. KOPCHIK und S. J. EBERSOLE, J. chem. Physics 39, 3154 [1963].

Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen gyromagnetischen Konstanten von H und D kann aus $J(\text{H-S-D})$ nun auch der gesuchte Wert für $J(\text{H-S-H})$ berechnet werden⁸⁾ (Tab.). Der Vergleich der Daten des H₂S bzw. HSD mit denen des H₃P und HPD₂³⁾ zeigt eine gute Übereinstimmung der einander entsprechenden Konstanten, aus der auf eine weitgehend analoge p³-Anordnung der Orbitale der beiden Zentralatome geschlossen werden kann. Die große Ähnlichkeit der Bindungslängen und -winkel ist eine verlässliche Bestätigung dieser Annahme (Tab.). Die H-H-Kopplung in Monosilan SiH₄ dagegen ist infolge der sp³-Hybridisierung des Zentralatoms mit tetraedrischen Bindungswinkeln bereits um den Faktor 5 kleiner²⁾. Die angegebenen J -Werte spiegeln demnach besonders deutlich den einschneidenden Hybridisationswechsel zwischen SiH₄ und PH₃ bzw. SH₂ wider.

Der für H₃P/HPD₂ beobachtete Isotopeneffekt³⁾ ist jedoch gegenüber dem für H₂S/HSD sogar um den Faktor 8 geringer, obwohl er als gleichsinnig, nämlich nach höheren Feldstärken gerichtet, angegeben wird. Auch für SiH₄/HSiD₃ wird ein Isotopeneffekt erwähnt (ohne Zahlenwerte)²⁾. Eine Interpretation dieser Effekte muß deshalb ebenso wie eine Ermittlung der Vorzeichen der einzelnen Kopplungskonstanten vorerst aufgeschoben werden¹⁻³⁾.

NMR-Parameter *) des H₂S bzw. HSD und einiger Vergleichssubstanzen^{2,3)} (X = S, P, Si)

	δ [Hz]	τ [ppm]	$\Delta\delta$ [Hz]	$\Delta\tau$ [ppm]	J [HXD]	J [HXH]	$d(\text{XH})$ [Å]	\angle HXH
H ₂ S	-43.0	9.283	} 2.0	0.033	—	13.3	1.335 ⁹⁾	92°10' ⁹⁾
HSD	-41.0	9.316			2.0	—	1.335 ⁹⁾	92°10' ⁹⁾
H ₃ P ³⁾	— **)	—	} 0.24	0.0039	—	13.2	1.419 ¹⁰⁾	93°30' ¹¹⁾
HPD ₂	— **)	—			2.03	—	1.4116	93°15'
H ₄ Si ²⁾	—	6.80 ***)	} ? ²⁾	—	0.43	2.75	1.477 ²⁾	109°28' ²⁾
HSiD ₃	—	—			0.412	2.70	1.477 ²⁾	109°28' ²⁾

*) Varian A 60, 60 MHz, $35 \pm 2^\circ$, CS₂-Lösungen, TMS als innerer Standard. Fehlergrenzen für δ und $\tau \pm 0.5$ Hz, für J und $\Delta \pm 0.1$ Hz.

***) Für CS₂-Lösungen gegen TMS nicht gemessen³⁾.

****) In Cyclohexan/TMS²⁾.

Herrn Prof. Dr. MAX SCHMIDT sind wir für die großzügige Förderung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für das zur Verfügung gestellte NMR-Spektrometer und den FARBWERKEN HOECHST für die kostenlose Überlassung von schwerem Wasser.

8) B. SMALLER, E. YASAITIS und H. L. ANDERSON, *Physic. Rev.* **81**, 896 [1951].

9) M. T. EMERSON und D. F. EGGERS JR., *J. chem. Soc. Physics* **37**, 256 [1962].

10) C. C. LOOMIS und M. W. P. STANDBERG, *Physic. Rev.* **81**, 798 [1951].

11) M. H. SIRVETZ und R. E. WESTON JR., *J. chem. Physics* **21**, 898 [1953].