

# Über die Dissoziationsenergien von S—S-Bindungen und verwandte Probleme.

Von  
N. W. Luft\*.

(Eingelangt am 15. Februar 1955.)

Durch kritische Überprüfung bekannter Literaturangaben sowie theoretische Überlegungen und Berechnungen wird gezeigt, daß Schwefeldampf außer den Molekülen  $S_8$ ,  $S_6$ ,  $S_2$  und dem kürzlich beobachteten  $S_4$  auch noch die ringförmigen Moleküle  $S_3$ ,  $S_5$  und  $S_7$  enthält. Hochpolymere sind im Schwefeldampf wegen der mit fortschreitender Polymerisation verbundenen Entropieabnahme nicht vorhanden.

Die Gleichgewichtskonzentration von Biradikalen im Schwefeldampf ist unbedeutend, da die Aufbrechung spannungsfreier Schwefelringe etwa 63 kcal/Mol erfordert. Die niederen Biradikale zeigen wahrscheinlich Resonanz bis zu etwa  $\cdot S_6 \cdot$ ; infolgedessen sollte eine gewinkelte ozonartige Struktur  $S=S=S$  mit Doppelbindungen erhöhte Stabilität gegenüber dem Biradikal  $\cdot S_3 \cdot$  besitzen. Das stabilste Trimere ist jedoch ein Dreiering mit Einfachbindungen.

Bis vor kurzem galten die Daten von Kelley<sup>1</sup>, welche sich im wesentlichen auf die Arbeiten von Preuner und Schupp<sup>2</sup> sowie von West und Menzies<sup>3</sup> stützten, als grundlegend für die Zusammensetzung und thermodynamischen Eigenschaften des Schwefeldampfes. Kelleys Daten wurden

\* Adresse: 52, Lady Bridge Road, Cheadle Hulme, Cheshire, England.

<sup>1</sup> K. K. Kelley, U. S. Bur. Mines, Bull. 406, 1 (1937). — Vgl. D. R. Stull, Ind. Eng. Chem. 41, 1968 (1949). — G. Wunderlich, Z. Elektrochem. 56, 218 (1952).

<sup>2</sup> G. Preuner und W. Schupp, Z. physik. Chem. 68, 129 (1909).

<sup>3</sup> W. A. West und A. W. Menzies, J. Physic. Chem. 33, 1880 (1929). — Vgl. R. S. Bradley, Trans. Faraday Soc. 50, 1182 (1954). — Neuerdings gibt J. R. West, Ind. Eng. Chem. 42, 713 (1950), verbesserte Werte an, nämlich  $\log P = 6,04892 - 4087,8/T$  bzw.  $\log P = 4,57579 - 3288,5/T$  für den Sättigungsdampfdruck des Schwefels zwischen 100 und 300° bzw. 300 bis 1040° C, ferner den normalen Sdp.  $t_b = 444,6^\circ \text{C}$  ( $646^\circ \text{C}$  bei 10 Atm.) und die kritischen Daten  $P_k = 116 \text{ Atm.}$ ,  $t_k = 1040^\circ \text{C}$ ,  $p_k = 0,403 \text{ g/cm}^3$ .

beispielsweise auch noch in den jüngsten Veröffentlichungen von *Gee*<sup>4</sup> sowie *Gamson* und *Elkins*<sup>5</sup> übernommen. Danach soll gasförmiger Schwefel zur Hauptsache aus den drei Molekülarten  $S_8$ ,  $S_6$  und  $S_2$  bestehen; mit steigender Temperatur tritt fortschreitende Depolymerisation ein, so daß oberhalb 1000° K praktisch nur noch  $S_2$  existiert, während oberhalb 2000° K auch atomarer Schwefel auftritt. *Aten*<sup>6</sup> konnte zwar tetrameren Schwefel in Schwefelschmelzen von 160° C durch Abschrecken und Lösen in Schwefelkohlenstoff nachweisen, aber erst in jüngster Zeit erscheint durch die thermodynamischen<sup>7</sup> und spektroskopischen<sup>8</sup> Untersuchungen von *Braune* und Mitarbeitern die Existenz von  $S_4$  im Schwefel gesichert.

*Kelley* und auch *Braune* und Mitarbeiter faßten die experimentellen Ergebnisse in empirischen Gleichungen (mit 3 bzw. 2 Konstanten) für die Gleichgewichtskonstanten:

$$K_{2n} = P_{S_2}^n / P_{S_{2n}} \quad (1)$$

der Depolymerisationsreaktionen:



mit  $n = 1, 3, 4$  und bzw. 2 zusammen. Aus diesen wurden die Reaktionsenthalpien  $\Delta H_{2n}$  und -entropien  $\Delta S_{2n}$  ermittelt, welche in Kolonne I bzw. II der Tabelle I angegeben sind. Für die Auswertung wurde die

Tabelle I. Reaktionsenthalpien  $\Delta H_{2n}$  (kcal/Mol) und -entropien  $\Delta S_{2n}$  (Cl).

| $S_{2n}$ | $\Delta H_{2n}$ |       | $\Delta S_{2n}$ |       |       |
|----------|-----------------|-------|-----------------|-------|-------|
|          | I               | II    | I               | II    | III   |
| $S_8$    | 98,80           | 92,18 | 112,5           | 101,3 | 103,0 |
| $S_6$    | 64,40           | 63,71 | 73,7            | 69,1  | 67,3  |
| $S_4$    | —               | 28,40 | —               | 31,9  | 37,1  |

Bezugstemperatur von 600° K zugrunde gelegt, was der unteren Grenze der experimentellen Bedingungen entspricht. In Kolonne III derselben Tabelle I sind zum Vergleich theoretische Reaktionsentropien für 600° K angegeben. Diese wurden aus bekannten Daten<sup>9, 10</sup> für  $S_2$  und aus den weiter unten quantenstatistisch berechneten Entropien der

<sup>4</sup> *G. Gee*, Trans. Faraday Soc. 48, 515 (1952).

<sup>5</sup> *B. W. Gamson* und *R. H. Elkins*, Chem. Eng. Progr. 49, 203 (1953).

<sup>6</sup> *A. H. W. Aten*, Z. physik. Chem. 88, 321 (1914).

<sup>7</sup> *H. Braune*, *S. Peter* und *V. Neveling*, Z. Naturforsch. 6 a, 32 (1951).

<sup>8</sup> *H. Braune* und *E. Steinbacher*, Z. Naturforsch. 7 a, 486 (1952).

<sup>9</sup> Natl. Bur. Stand., Circular 500. „Tables of Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties.“ Washington. 1952.

<sup>10</sup> *L. Brewer* in „The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials“. New York: McGraw-Hill Book Co., Inc. 1950.

Moleküle  $S_8$ ,  $S_6$  und  $S_4$  erhalten. Würde man für  $S_8$  die thermodynamischen Daten benutzen, welche kürzlich *Scott* und Mitarbeiter<sup>11</sup> mit einer von der unsrigen verschiedenen Frequenzzuordnung berechnet, so erhielte man  $\Delta S_8 = 110,3$  Cl bei  $600^\circ$  K (115,3 und 106,0 Cl bei 298,16 bzw.  $1000^\circ$  K), und die Abweichungen von den Werten der ersten beiden Kolonnen würden teilweise groß genug, um sicherlich außerhalb der experimentellen Fehlergrenzen zu liegen. Mit den im nächsten Abschnitt berechneten Entropien ergibt sich aber bei  $S_8$  und  $S_6$  recht gute Anpassung an die experimentellen Werte von *Braune* und Mitarbeiter, bei  $S_4$  jedoch nicht.

Obgleich unsere theoretischen Entropiewerte nur den Charakter einer guten Näherung besitzen und die Wahl einer höheren Bezugstemperatur für  $\Delta S_4$  den Unterschied verringern würde, muß trotzdem der Fehler wohl in der Auswertung der experimentellen Ergebnisse zu suchen sein. Der Schluß liegt nämlich nahe, daß Schwefeldampf außer den bisher berücksichtigten geradzahigen und höchstens achtgliedrigen ringförmigen Schwefelpolymeren auch noch andere enthält, z. B.  $S_3$ ,  $S_5$ ,  $S_{10}$  usw., sowie möglicherweise auch Biradikale der allgemeinen Zusammensetzung  $\cdot S \cdot_n$ . Hochmolekulare Biradikale  $\cdot S \cdot_n$  bewirken bekanntlich die Viskosität von geschmolzenem Schwefel<sup>12, 13</sup>, wobei nach den interessanten Erörterungen von *Gee*<sup>4</sup> im Bereich von  $425$  bis  $435^\circ$  K der Gewichtsanteil an Polymeren von  $10^{-8}$  auf etwa 10%, die Zahl der Kettenglieder im Mittel von 100 auf  $10^6$  und die Viskosität von 0,1 auf  $10^3$  Poise abrupt anwachsen. Unlängst gelang es *Rice* und *Ditter*<sup>14</sup>, aus Schwefeldampf von 0,1 Torr und  $500^\circ$  C durch Abschrecken mit flüssigem Stickstoff „grünen Schwefel“ zu gewinnen, der nach den Angaben dieser Autoren wahrscheinlich Biradikale  $\cdot S_8 \cdot$  darstellt, welche sich mit einer Aktivierungsenergie von 3,9 kcal/Mol in die gewöhnliche gelbe Modifikation  $S_8$  umwandeln. Dem Molekül  $S_3$  räumt allerdings *Gee*<sup>4</sup> in Analogie zum Ozon nur beschränkte Stabilität ein und schließt, daß es in Gleichgewichten neben  $S_8$  und  $S_6$  ohne Bedeutung ist.

Die kritische Untersuchung dieses Fragenkomplexes erfordert eine eingehendere Diskussion der Struktur und Trennungsenergien von S—S-Bindungen, deren Kenntnis durchaus wesentlich ist für das Verständnis der im Vergleich zu den entsprechenden Sauerstoffverbindungen<sup>15</sup> außergewöhnlichen Stabilität vielatomiger, ketten- und ringförmiger Schwefelmoleküle.

<sup>11</sup> *G. B. Guthrie, D. W. Scott und G. Waddington, J. Amer. Chem. Soc. 76: 1488 (1954).*

<sup>12</sup> *K. H. Meyer und V. Go, Helv. Chim. Acta 17, 1081 (1934).*

<sup>13</sup> *R. E. Powell und H. Eyring, J. Amer. Chem. Soc. 65, 648 (1943).*

<sup>14</sup> *F. O. Rice und J. Ditter, J. Amer. Chem. Soc. 75, 6066 (1953).*

<sup>15</sup> *N. W. Luft, Z. Elektrochem. 59 (1955), im Druck.*

## Moleküldaten für cyklische Schwefelpolymere.

Die Atomabstände in  $S_8$  werden zu  $r(SS) = 2,10 \text{ \AA}$  angenommen, während in der Literatur<sup>11, 16</sup> Werte von  $2,08$  und  $2,13 \pm 0,03 \text{ \AA}$  zu finden sind. Die Kernabstände in den niederen cyklischen Schwefelverbindungen  $S_n$  lassen sich aus dem Valenzwinkel  $\alpha_n$  bzw. dem halben Spannungswinkel  $\theta \simeq 1/2(\alpha_8 - \alpha_n)$  nach der bei Cykloalkanen bewährten<sup>17</sup> Formel

$$r = (r_x/\theta) \sin \theta, \quad (3)$$

mit  $r_x = r_8 = 2,10 \text{ \AA}$  und  $\alpha_8 = 105^\circ$  schätzen<sup>15</sup>. Für den Grenzfall  $S_2$  ergibt sich danach ein Kernabstand von  $1,82 \text{ \AA}$  in guter Übereinstimmung mit dem genaueren spektroskopischen Wert  $1,84 \text{ \AA}$ <sup>18</sup>.

Scott und Mitarbeiter<sup>11</sup> verbesserten die Zuordnung<sup>19, 20</sup> der Schwingungsfrequenzen des  $S_8$ . Die von ihnen für die beiden niedrigsten, doppelt entarteten Grundfrequenzen angegebenen Werte,  $150$  und  $86 \text{ cm}^{-1}$ , scheinen aber noch zu hoch. Statt ihrer wählen wir hier die von Gerding und Westrik<sup>21</sup> in Schwefelschmelzen bei  $190^\circ \text{ C}$  beobachtete Ramanfrequenz von  $43 \text{ cm}^{-1}$  sowie  $\sim 55 \text{ cm}^{-1}$ , das heißt, wir fassen  $86$  und  $103$  bis  $114 \text{ cm}^{-1}$  als Obertöne auf. Da die beiden Grundfrequenzen annähernd den Charakter von Drillschwingungen besitzen, liefert diese Zuordnung nun auch für die zugehörigen Torsionsschwellen Werte, die von vernünftiger Größenordnung sind und sich dem für das verwandte Molekül ClS—SCl gefundenen Wert<sup>22</sup> gut anschließen.

Das Gebiet der SS-Streckfrequenzen<sup>11</sup> des  $S_8$ , nämlich  $435$  und  $532 \text{ cm}^{-1}$ , erscheint etwas breit im Vergleich zu dem für  $H_2S_6$  beobachteten Bereich<sup>23</sup>. Außerdem wären für eine hypothetische Zickzackkette von  $n$  S-Atomen mit Valenzwinkeln  $\alpha_n$  die  $(n - 1)$  Streckfrequenzen annähernd durch folgende Formel gegeben<sup>24</sup>:

$$\omega_{1n} = \bar{\omega} (1 + \cos \alpha_n \cos x)^{1/2} \quad (4)$$

mit

$$\bar{\omega} = (1/2 \pi c) \sqrt{2 f/m}, \quad (5)$$

<sup>16</sup> B. E. Warren und J. T. Burwell, J. Chem. Physics **3**, 6 (1935).

<sup>17</sup> J. D. Dunitz und V. Schomaker, J. Chem. Physics **20**, 1703 (1952). — Vgl. H. J. Bernstein, ibid. **15**, 284 (1947).

<sup>18</sup> G. Herzberg, „Molecular Spectra and Molecular Structure.“ I. Diatomic Molecules. Van Nostrand, 1951.

<sup>19</sup> S. Bhagavantam und T. Venkatarayudu, Proc. Ind. Acad. Sci., Sect. A **8**, 101, 105 (1938).

<sup>20</sup> H. J. Bernstein und J. Powling, J. Chem. Physics **18**, 1018 (1950).

<sup>21</sup> H. Gerding und E. Westrik, Rec. trav. chim. Pays-Bas **62**, 68 (1943).

<sup>22</sup> N. W. Luft und K. H. Todhunter, J. Chem. Physics **21**, 2226 (1953).

<sup>23</sup> F. Fehér und M. Baudler, Z. anorg. Chem. **258**, 133 (1949).

<sup>24</sup> K. W. F. Kohlbrausch, „Der Smekal-Raman-Effekt“. Leipzig: Becker & Erler. 1943.

$f$  = Streck-Kraft-Konstante,  $m$  = Masse des S-Atoms,  $x = \pi l/n$ ,  
 $l = 1, 2, \dots, (n-1)$ . Die „Bandenbreite“ ist dann

$$\Delta\omega = \bar{\omega}_{1n} - \omega_{n-1,n} = \omega \cos \alpha_n \cos \pi/n, \quad (6)$$

also für übliche S-Valenzwinkel  $\alpha \sim 90$  bis  $105^\circ$  maximal 0 bis  $62 \text{ cm}^{-1}$  (für  $n \rightarrow \infty$ ), das heißt, nur etwa die Hälfte des obigen Wertes. Benutzt man statt Gl. (4), welche nur unter der Voraussetzung verschwindender Deformationskonstanten  $d/f = 0$  oder aber  $x \gtrsim 90^\circ$  für Zickzackketten Gültigkeit hat, eine für den tatsächlichen Fall  $d/f \simeq 0,08$  genauere, von *Kirkwood*<sup>25</sup> und *Pitzer*<sup>26</sup> auf n-Paraffine angewandte Gleichung, so errechnet sich eine noch geringere Breite. Andererseits sind beide Formeln auf den kronenförmigen  $S_8$ -Ring wohl nur beschränkt anwendbar. Aus diesem Grunde wollen wir lediglich die inaktive Frequenz von 532 durch 520 und letztere durch eine zusätzliche Frequenz bei  $475 \text{ cm}^{-1}$  ersetzen. Die in Tabelle 2 für  $S_6$  und  $S_4$  angegebenen Frequenzen sind Schätzwerte; die für cyclisches  $S_3$  entsprechen einem Valenzkraftsystem mit  $f = 1,90$  und  $d = 0,18 (\times 10^5 \text{ Dyn/cm})$ .

Tabelle 2. Moleküldaten.

| Molekül     | r (SS), (Å) | $\sphericalangle$ (SSS), ( $^\circ$ ) | Grundfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ )  |
|-------------|-------------|---------------------------------------|---|
| $S_3$       | 2,06        | 60                                    | 550, 520 (2)  |
| $S_4$       | 2,09        | 90                                    | 520, 470 (3), 185 (2)   |
| $S_6$       | 2,10        | (100)                                 | 520, 470 (3), 435 (2), 185 (4), 43 (2)  |
| $S_8$       | 2,10        | 105                                   | 520, 470 (3), 465 (2), 435 (2), 225, 216,<br>185 (2), 152 (2), 55 (2), 43 (2) |
| $\cdot S_3$ | 2,06        | 95                                    | 484 (2), 207  |
| $\cdot S_4$ | 2,09        | 95                                    | 484 (3), 183 (2)  |
| $\cdot S_6$ | 2,10        | 95                                    | 484 (5), 217 (2), 183 (2), 50 (3)   |
| $\cdot S_8$ | 2,10        | 95                                    | 484 (7), 217 (3), 183 (3), 50 (5)   |

Mit diesen Daten wurden die thermodynamischen Funktionen, nämlich die molare Wärmekapazität bei konstantem Druck  $C_p^\circ$  (cal/Mol  $\cdot$   $^\circ$ K), Entropie  $S^\circ$  (Cl) und die Funktion  $-(F^\circ - H_0^\circ)/T$  für ein ideales Gas von  $S_n$ -Molekülen bei 1 Atm. Druck nach der bekannten Näherung<sup>27</sup> des harmonischen Oszillators und starren Rotators berechnet (Tabelle 3). Hierbei wurden nur Strukturen maximaler Symmetrie berücksichtigt, bei  $S_8$  also nur die Kronenform der Symmetrie  $D_{4d}$ . Dies ist die bei

<sup>25</sup> J. G. Kirkwood, J. Chem. Physics 7, 506 (1939).

<sup>26</sup> K. S. Pitzer, J. Chem. Physics 8, 711 (1940).

<sup>27</sup> A. Eucken, „Lehrbuch der physikalischen Chemie“, Bd. II, 1. Springer-Verlag. 1943. — H. S. Taylor und S. Glasstone, „Treatise of Physical Chemistry“. New York. 1945.

gewöhnlicher und mittlerer Temperatur stabilste Konfiguration<sup>16, 19</sup>, während bei hohen Temperaturen eine Reihe bereits früher beschriebener<sup>11</sup> Isomere ( $D_{2d}$ -Wannenform,  $C_1$ -Formen mit d,l-Isomerie) auftreten, welche oberhalb 1000° K merkbare Beiträge zu den thermodynamischen Funktionen liefern. Das Hexamere  $S_6$  besitzt dieselbe Art von Isomeren wie der Kohlenstoffring des Cyclohexans (vgl.<sup>28</sup>), also eine starre Sesselform mit  $D_{3d}$ -Symmetrie, die der Berechnung zugrunde gelegt wird und eine unendliche Mannigfaltigkeit stetig ineinander übergehender Konfigurationen einer weniger stabilen „beweglichen“ Form. Die innere Rotations- und Faltbewegung letzterer ist aber wahrscheinlich derart durch Wechselwirkungspotentiale gegenüberliegender Bindungen eingeschränkt, daß man sie wohl am besten als Torsionsschwingungen um die Minimallagen der Boot- oder Wannenform ( $C_{2v}$ ) bzw. der gestreckten Modifikation ( $V_d$ ) behandeln könnte. Ähnliches gilt vermutlich für die Faltbewegung des  $S_4$ -Moleküls, für welches hier angenommen wird, daß die Spannungsenergie im ebenen Ring ( $D_{4h}$ ) geringer ist als die Abstoßungsenergie der gefalteten  $V_d$ -Form.

Tabelle 3. Thermodynamische Funktionen für ideale Gase bei 1 Atm.

| Molekül           | 300° K      |                            |           | 600° K      |                            |           | 1000° K     |                            |           |
|-------------------|-------------|----------------------------|-----------|-------------|----------------------------|-----------|-------------|----------------------------|-----------|
|                   | $C_p^\circ$ | $-(F^\circ - H_0^\circ)/T$ | $S^\circ$ | $C_p^\circ$ | $-(F^\circ - H_0^\circ)/T$ | $S^\circ$ | $C_p^\circ$ | $-(F^\circ - H_0^\circ)/T$ | $S^\circ$ |
| $S_3$             | 11,47       | 54,55                      | 63,76     | 13,1        | 61,5                       | 72,3      | 13,6        | 67,4                       | 79,3      |
| $S_4$             | 16,82       | 58,36                      | 70,78     | 19,0        | 68,0                       | 83,3      | 19,5        | 76,3                       | 93,2      |
| $S_6$             | 27,31       | 73,53                      | 93,20     | 30,5        | 88,9                       | 113,4     | 31,3        | 101,9                      | 129,1     |
| $S_8$             | 37,63       | 83,36                      | 110,04    | 41,9        | 104,4                      | 137,9     | 43,1        | 122,1                      | 159,5     |
| $\cdot S_3 \cdot$ | 12,4        | 59,3                       | 69,4      | 13,5        | 66,8                       | 78,4      | 13,7        | 73,0                       | 85,4      |
| $\cdot S_4 \cdot$ | 15,6        | 64,8                       | 76,8      | 17,2        | 72,8                       | 87,1      | 17,6        | 80,6                       | 96,0      |
| $\cdot S_6 \cdot$ | 27,7        | 80,2                       | 100,7     | 30,6        | 94,6                       | 119,6     | 31,3        | 108,3                      | 135,7     |
| $\cdot S_8 \cdot$ | 37,9        | 91,8                       | 119,2     | 42,0        | 110,9                      | 144,8     | 43,1        | 129,5                      | 166,9     |

### Biradikale und Resonanz.

Für die Schwefelkette der Biradikale  $\cdot S_n \cdot$ , für welche keine Daten bekannt sind, darf man wohl eine ähnliche Struktur wie in den Hydriden  $HS_nH$  annehmen. Entsprechend der nicht ebenen Konfiguration von  $HS-SH$ <sup>29</sup> und  $ClS-SCl$ <sup>30, 22</sup> besitzen wahrscheinlich auch die langkettigen Hydride Potentialschwellen der inneren Rotation mit Minima in Gauche-Stellung. Demnach ist die stabilste Konfiguration die Helix- oder Korkzieherform. Der HS-Kernabstand wird gewöhnlich

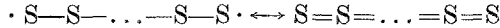
<sup>28</sup> L. J. Oosterhoff und P. Hazebroek, Faraday Soc., Discuss. 10, 87 (1951).

<sup>29</sup> M. K. Wilson und R. M. Badger, J. Chem. Physics 17, 1232 (1949).

<sup>30</sup> K. J. Palmer, J. Amer. Chem. Soc. 60, 2360 (1938).

wie in  $\text{H}_2\text{S}^{31}$  zu  $r(\text{SH}) = 1,334 \text{ \AA}$  angenommen, obwohl wahrscheinlich  $r(\text{HS—H}) < r(\text{HS}_2\text{—H}) < r(\text{H—S}\cdot) = 1,35$  ist<sup>32</sup>. Der SS-Kernabstand beträgt  $2,05 \text{ \AA}$  in  $\text{HS—SH}^{29}$ , für längere S-Ketten wächst er infolge erhöhter Abstoßungskräfte wahrscheinlich bis auf etwa  $2,10 \text{ \AA}$  an (vgl. Tabelle 2).

Bei gestreckten Biradikalen  $\cdot\text{S}\cdot_n$  ist das Auftreten von Resonanz gemäß



denkbar, wodurch sich die Kernabstände verkürzen würden; doch liegen experimentell dafür keine Anzeichen vor. Im Gegenteil folgert *Gee*<sup>4</sup> aus der Reaktionsenthalpie  $\Delta H = -4 \text{ kcal/Mol}$  der Reaktion



in flüssigem Schwefel bei  $160^\circ \text{C}$  ( $n \sim 10^6$ ), daß eher der  $\text{S}_8$ -Ring durch Resonanz gegenüber der Schwefelkette stabilisiert ist. Es dürfte jedoch wahrscheinlich sein, daß in beiden die Resonanzenergie verschwindet und  $\Delta H$  hauptsächlich den Unterschied von Lösungswärmen zum Ausdruck bringt. Beim  $\text{S}_3$  ist allerdings der Energiegewinn durch Doppelbindungsbildung im Vergleich zur Anregungsenergie des 4wertigen Zustandes des zentralen S-Atoms prozentuell größer, so daß die Chancen einer ozonähnlichen Struktur  $\text{S}=\text{S}=\text{S}$  verbessert sind. Trotzdem dürfte aber  $\text{S}=\text{S}=\text{S}$  weniger stabil sein als cyclisches  $\text{S}_3$ , da man seine Bildungsenthalpie, aus der von  $\text{SO}_2$  und der bei der Substitution von O- durch S-Atome in  $\text{SO}_2$  und  $(\text{SO}_4)^=$  aufzuwendenden Energie, zu etwa 50 bis 60 kcal/Mol schätzt, während für letzteres weiter unten ein Wert von rund 32 kcal/Mol erhalten wird. Für das Radikal  $\cdot\text{S—S—S}\cdot$  ergibt sich daraus im nächsten Abschnitt, unter Zuhilfenahme von SS-Trennungsenergien und aus Ringspannungsenergien, eine Bildungsenthalpie von 72 kcal/Mol; das heißt das Biradikal  $\cdot\text{S}\cdot_n$  ist etwas endothermer als  $\text{S}=\text{S}=\text{S}$ . In derselben Annäherung findet man, daß  $\text{S}=\text{S}=\text{S}=\text{S}$  etwa dieselbe Stabilität besitzt wie das Biradikal  $\cdot\text{S}\cdot_4$  mit Einfachbindungen, während langkettige Moleküle  $\text{S}=\text{S}_n=\text{S}$  mit  $(n-1)$  — oder weniger — Doppelbindungen um etwa 10 bis 20 kcal/S-Atom instabiler

<sup>31</sup> G. Herzberg, „Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules“. Van Nostrand. 1946.

<sup>32</sup> Porter<sup>33</sup> gibt die Grundfrequenz in HS zu rund  $2600 \text{ cm}^{-1}$  an. Dies entspricht einer Kraftkonstanten  $f_{\text{SH}} = 3,9 \times 10^5 \text{ Dyn/cm}$ , während kürzlich aus emissionsspektroskopischen Beobachtungen<sup>34</sup> auf  $f = 4,19$  geschlossen wurde und eine theoretische Interpolation<sup>35</sup> der Hydride der zweiten Reihe des periodischen Systems  $f = 4,15$  und daraus  $\omega(\text{SH}) = 2700 \text{ cm}^{-1}$  liefert; diese Werte weichen nicht sehr von denen in  $\text{H}_2\text{S}$  ab.

<sup>33</sup> G. Porter, Faraday Soc., Discuss. 9, 60 (1950).

<sup>34</sup> S. Leach, J. Chem. Physics 22, 1261 (1954).

<sup>35</sup> S. S. Mitra und Y. P. Varshni, J. Chem. Physics 22, 1269 (1954).

sind als die entsprechenden Biradikale  $\cdot S-S_n-S\cdot$  mit Einfachbindungen. Dieser Schluß wird auch nahegelegt durch die bekannte Tatsache, daß die Disulfide  $H_2S_2^{29}$ ,  $S_2Cl_2^{30}$ ,  $(H_3C)_2S_2^{36}$  und  $(F_3C)_2S_2^{37}$  ausnahmslos die Kettenstruktur  $-S-S-$  und nicht die Konfiguration  $S=S<$  besitzen, da erstgenannte schätzungsweise 20 kcal/Mol stabiler als letztere ist.

Bei der quantenstatistischen Abschätzung der thermodynamischen Funktionen der Biradikale  $\cdot S_n$  wurde nur der elektronische Triplett-Grundzustand  $^3B$  berücksichtigt, der den Beitrag  $R \ln 3$  zur Entropie liefert, sowie Frequenzen wie in den entsprechenden Hydriden  $HS_nH$  und wiederum nur Konfigurationen maximaler Symmetrie. In Wirklichkeit sollten je vier aufeinanderfolgende S-Atome der Kette nicht die Symmetrie  $C_{2n}$ , sondern Gauche-Konfigurationen besitzen, wobei die Zahl stabiler Isomere möglicherweise noch durch Anziehungskräfte zwischen den einsamen Endelektronen in Minimallagen geringen Abstandes erhöht ist.

### Bildungswärmen und Trennungsenergien.

Bildungswärmen einiger einfacher Schwefelverbindungen sind in bekannten Sammlungen thermodynamischer Daten enthalten<sup>9, 10, 38, 39</sup>. Die experimentellen Werte  $\Delta H_{2n}$  (bei  $\sim 600^\circ K$ ) der Tabelle 1 gestatten, unter Zuhilfenahme berechneter Wärmekapazitäten (Tabelle 3) die Bildungsenthalpien  $\Delta H_f$  (bei 298,16 und  $0^\circ K$ ) für  $S_8$ ,  $S_6$  und  $S_4$  zu be-

Tabelle 4. Bildungsenthalpien  $\Delta H_f$  und Spannungsenergien  $E_s$ , kcal/Mol.

| $S_{2n}$ | $\Delta H_{f298}^\circ$ |       | $\Delta H_{f0}^\circ$ |         | $E_s$  |      |
|----------|-------------------------|-------|-----------------------|---------|--------|------|
|          | II                      | IV    | II                    | IV      | II     | IV   |
| $S_8$    | 24,5                    | 24,1  | 25,4                  | 25,0    | 0      | 0    |
| $S_6$    | 23,5                    | 25,3  | 24,2                  | —       | 5,2    | 8,2  |
| $S_5$    | (25,3)                  | —     | —                     | —       | (10)   | —    |
| $S_4$    | 29,3                    | —     | 29,8                  | —       | 17,1   | —    |
| $S_3$    | (31,7)                  | —     | —                     | —       | (22,5) | —    |
| $S_2$    | 28,7                    | 29,86 | 28,7                  | (29,83) | 22,6   | 24,2 |

rechnen; vgl. Tabelle 4. Die aus *Braunes* Daten ermittelten Werte (Spalte II) weichen nur wenig von bisherigen Literaturangaben (Spalte IV) ab.

<sup>36</sup> C. C. Woodrow, M. Carmack und J. G. Miller, J. Chem. Physics 19, 951 (1951).

<sup>37</sup> H. J. M. Bowen, Trans. Faraday Soc. 50, 452 (1954).

<sup>38</sup> J. D'Ans und E. Lax, „Taschenbuch für Chemiker und Physiker“. Springer-Verlag. 1943.

<sup>39</sup> W. H. Evans und D. D. Wagman, J. Res. Nat. Bur. Stand. 49, 141 (1952).



Entsprechend seiner besonderen Stabilität darf man für den achtgliedrigen Schwefelring  $S_8$  völlige Spannungsfreiheit voraussetzen. Die thermochemische Spannungsenergie  $E_s$  (einschließlich erhöhter Abstoßungsenergie usw.) für  $S_6$ ,  $S_4$  und  $S_2$  kann dann einfach berechnet werden nach

$$E_s(S_n) = \Delta H_f(S_n) - (n/8) \Delta H_f(S_8); \quad (8)$$

Spannungsenergien für  $S_3$  und  $S_5$  wurden durch Auftragen von  $E_s/n$  gegen den halben Spannungswinkel  $\theta$  interpoliert, eine Methode, die bei Cykloalkanen recht brauchbare Resultate liefert; danach wurde  $\Delta H_f$  für diese beiden Moleküle nach Gl. (8) berechnet (Tabelle 5).

Tabelle 5. Bildungsenthalpien (kcal/Mol) gasförmiger Moleküle.

| Molekül           | n = 1 | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 8    |
|-------------------|-------|------|------|------|------|------|------|
| $S_n$             | 65,8  | 28,7 | 31,7 | 29,3 | 25,3 | 23,5 | 24,5 |
| $HS_nH$           | -4,82 | 3,1  | 10,5 | 13,6 | 16,7 | 19,8 | —    |
| $\cdot S_n \cdot$ | —     | 69   | 72   | 75   | 78   | 81   | 87   |

Die Bildungsenthalpien vielgliedriger spannungsfreier Schwefelketten können wie bei den höheren Paraffinkohlenwasserstoffen (vgl.<sup>40</sup>) als lineare Funktionen der Kettengliederzahl  $n$  angenommen werden, also

$$\Delta H_f(S_n H_r) = \alpha_r + \beta n, \quad (9)$$

wobei  $r = 0, 1$  bzw.  $2$  für Biradikale  $\cdot S \cdot_n$ , Radikale  $HS \cdot_n$  und Hydride  $H_2 S_n$ . Ähnliches gilt näherungsweise für die Verdampfungswärmen  $L$ . Die Konstante  $\beta$  ist einfach wie folgt zu bestimmen. Zur Spaltung der SS-Ketten in  $H_r S_n$  und  $S_8$  ist jeweils die Dissoziationsenergie  $D_{SS}$  aufzubringen. Fügt man darauf das so erhaltene  $\cdot S \cdot_8$  zwischen die beiden aus  $H_r S_n$  ein, so gewinnt man wieder  $2 D_{SS}$ . Nach Gl. (9) wird also:

$$\beta = 1/8 \Delta H_f(S_8) = 3,1 \text{ kcal/Mol.} \quad (10)$$

Andererseits erhält man durch entsprechenden Einbau von S-Atomen:

$$\Delta H_f(S) - D_{SS} = \beta. \quad (11)$$

Während sich  $\alpha_2$  aus bekannten Bildungswärmen der Hydride zu etwa 1,2 kcal/Mol ergibt, ist zur Ermittlung von  $\alpha_1$  und  $\alpha_0$  eine Kenntnis von SS- und HS-Dissoziationsenergien erforderlich.

Aus den beiden für die Dissoziationsenergie des  $S_2$  angegebenen Werten<sup>18</sup>, nämlich 101 und 83 kcal/Mol, und der Bildungswärme des  $S_2$  nach *Braune* und Mitarbeiter<sup>7</sup> errechnet man  $\Delta H_f(S) = 65,8$  bzw. 52,5 kcal/Mol (vgl. 66,8 bzw. 53,5 kcal/Mol nach *Evans* und *Wagman*<sup>39</sup>).

<sup>40</sup> *E. J. Prosen* und *F. D. Rossini*, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **34**, 263 (1945).

bei 298,16° K. Die höheren Werte gelten neuerdings als wahrscheinlicher<sup>41</sup>. Gl. (11) liefert dann  $D_{SS} \simeq 62,7$  (bzw. 49,3) kcal/Mol für lange S-Ketten, während *Gee*<sup>4</sup> für flüssigen Schwefel eher etwas niedrigere SS-Dissoziationsenergien bevorzugt. Für die Bildungswärme des HS-Radikals errechnet sich eine untere Grenze von rund  $-45$  kcal/Mol aus der Aktivierungsenergie<sup>42</sup>  $E \sim 5$  kcal/Mol der Reaktion  $H + H_2S \rightarrow H_2 + HS$ . Elektronenstoßversuche von *Franklin* und *Lumpkin*<sup>43</sup> liefern  $\Delta H_f(SH) = 38,4$  kcal/Mol; die von *Stevenson*<sup>44</sup> ergeben den augenblicklich zuverlässigsten Wert  $\Delta H_f(HS) = 35,4 \pm 0,9$  kcal/Mol, also  $D(H \dots SH) = 92,2$  und weiterhin, mittels  $\Delta H_f(S) = 65,8$ ,  $D(H \dots S) = 82,8$  kcal/Mol, in guter Übereinstimmung mit spektroskopischen Daten von *Porter*<sup>32</sup> und besonders *Ramsay*<sup>45</sup>. Ferner erhält man mit der in Tabelle 5 angegebenen Bildungsenthalpie des  $H_2S_2$  dessen Dissoziationsenergie zu  $D(HS \dots SH) \simeq 67,7$  kcal/Mol. Dieser Wert ist hoch im Vergleich zu der Dissoziationsenergie des  $Cl_2$  und der langer O-Ketten<sup>15</sup> und erklärt recht gut die beträchtliche Stabilität langer Schwefelketten. Normale SS-Dissoziationsenergien sollten allgemein zwischen diesem Wert und dem vorgenannten  $D_{SS} = 62,7$  kcal/Mol liegen, also  $D(HS \dots S_2H) \sim 64$  und entsprechend  $D(H \dots S_2H) \sim 88$ ,  $D(HS_2 \dots S_2H) \sim 63$ ,  $D(H \dots S_4H) \sim 83$  kcal/Mol und so weiter. Somit erhält man  $\alpha_1 \simeq 31$  und  $\alpha_0 \simeq D_{SS} \simeq 63$  kcal/Mol zur Berechnung unbekannter Daten in Tabelle 5.

#### Zusammensetzung des Schwefeldampfes.

Aus den berechneten Daten für  $S_3$ ,  $S_4$ ,  $S_6$  und  $S_8$  wurden weitere, nämlich für  $S_5$ ,  $S_7$  und  $S_{10}$ , durch graphische Interpolation erhalten und daraus die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten  $K_n$  berechnet. Auf eine Wiedergabe der Resultate wird hier verzichtet, da die Werte wegen der besprochenen Vereinfachungen noch nicht als genügend zuverlässig gelten können. Sie sollten jedoch zur größenordnungsmäßigen Abschätzung der Konzentration dieser bisher vernachlässigten Molekülarten ausreichen, da die Unsicherheiten der hier ermittelten Werte sicher nicht größer und wahrscheinlich geringer als die bekannter experimenteller Daten sind.

In erster Näherung ergibt sich so, daß im Bereich geringer Schwefeldrucke, das heißt zwischen 150 und 400° C,  $S_6$ -Moleküle (60 bis 70%) vorherrschen sowie hauptsächlich  $S_8$ ,  $S_7$  und  $S_5$  (zusammen 30 bis 40%) vorliegen. Die Konzentration von  $S_6$  nach der vorliegenden Abschätzung

<sup>41</sup> *H. L. Friedman*, J. Chem. Physics **20**, 1046 (1952).

<sup>42</sup> *B. de B. Darwent* und *R. Roberts*, Faraday Soc., Discuss. **14**, 55 (1953).

<sup>43</sup> *J. L. Franklin* und *H. E. Lumpkin*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1023 (1952).

<sup>44</sup> *D. P. Stevenson*, Trans. Faraday Soc. **49**, 867 (1953).

<sup>45</sup> *D. A. Ramsay*, J. Chem. Physics **20**, 1930 (1952).

ist größer, die von  $S_8$  kleiner als nach *Braune* und Mitarbeiter<sup>7</sup>, beide Ermittlungen unterscheiden sich erheblich von früheren Angaben<sup>1-3</sup>. Der Anteil höherer Polymerer am Schwefeldampf sowie von Biradikalen ist unbedeutend im gesamten Temperaturbereich; diese Verbindungen können aber in Lösung und im adsorbierten Zustand eine Rolle spielen. Zwischen 500 und 700° C fällt die Konzentration von  $S_5$  bis  $S_8$  rasch ab, während die von  $S_3$  und besonders  $S_4$  erhebliche Werte erreicht. Bei noch höherer Temperatur verlieren auch diese Moleküle neben  $S_2$  rasch an Bedeutung.

Auf Grund der vorstehenden Ergebnisse muß man auch die von *Braune* und Mitarbeiter<sup>7</sup> durchgeführte Auswertung ihrer experimentellen Ergebnisse, trotz der im Vergleich zu ihren Vorgängern erzielten Verbesserungen noch als einigermaßen überschlägig betrachten. Infolge der zutage getretenen Komplikationen erscheint aber eine eingehendere Erörterung erst berechtigt, wenn weitere experimentelle Daten zur Verfügung stehen.