

Normalschwingungen und Rotationsisomerie von Polysulfidionen S_n^{2-} ($n = 4 - 8$)

Ralf Steudel und Fritz Schuster

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **32a**, 1313–1319 [1977]; eingegangen am 11. August 1977)

Fundamental Vibrations and Rotational Isomers of Polysulfide Anions, S_n^{2-} ($n = 4 - 8$)

Raman spectra of $(NH_4)_2S_5$ and S_4Cl_2 (dichlorotetrasulfane) have been recorded, and force constants have been calculated for the pentasulfide ion using an extended Urey-Bradley force field with six independent force constants. K_2S_5 like $(NH_4)_2S_5$ is shown to contain helical S_5^{2-} (symmetry C_2) but Na_2S_5 consists of $cis-S_5^{2-}$ of symmetry C_s . The force constants of S_4^{2-} and S_5^{2-} agree well with those of S_8 and have been used to calculate the fundamental vibrations of S_6^{2-} , S_7^{2-} , and S_8^{2-} in different isomeric rotational conformations. The Raman spectrum of S_4Cl_2 is compared with the vibrations calculated for isoelectronic S_6^{2-} .

Einleitung

Verbindungen, die Ketten von vier oder mehr Schwefelatomen enthalten, sind in großer Zahl bekannt, z.B. Polysulfide M_2S_n (M: Metall), Polysulfane H_2S_n und substituierte Polysulfane R_2S_n (R: Cl, Br, SO_3^- , Organyl)¹. Einige dieser Verbindungen wurden strukturanalytisch untersucht, so daß die Bauprinzipien bekannt sind². Man kennt jedoch auch viele Systeme, die aus Gemischen solcher Verbindungen bestehen. So entstehen beim Eintragen von Schwefel in wäßrig-alkalische Lösungen sowie beim Auflösen von Polysulfiden M_2S_n in Wasser Polysulfidgemische, deren Zusammensetzung pH-abhängig ist^{3,4}. Auch beim Lösen von S_8 in Aminen sollen verschiedene Polysulfide entstehen^{5,6}. Gießt man wäßrige Polysulfidlösungen in halbkonzentrierte Salzsäure von $-20^\circ C$, erhält man Gemische von Polysulfanen in Form gelber Öle⁷. Schließlich werden kettenförmige Biradikale $\cdot S_n \cdot$ aufgrund von ESR-Spektren in flüssigem Schwefel vermutet^{8,9}.

Die qualitative Analyse derartiger, sowohl für präparative als auch technische Zwecke wichtiger Systeme ist bisher nicht befriedigend gelöst. Lediglich für die Polysulfane H_2S_n ($n < 8$) wurde gezeigt, daß die einzelnen Glieder durch Protonenresonanz nebeneinander nachgewiesen werden können¹⁰. Bei den Polysulfidgemischen sowie beim flüssigen Schwefel ist jedoch nicht klar, welche Teilchengrößen n vorliegen.

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

Da die vergleichende Untersuchung von reinen Schwefelringen S_n ergeben hat¹¹, daß man diese Verbindungen schwingungsspektroskopisch eindeutig identifizieren und nebeneinander nachweisen kann, haben wir geprüft, ob sich auch die Normalschwingungen von Schwefelketten ausreichend unterscheiden, um eine qualitative Analyse durch IR- und Raman-Spektroskopie zu ermöglichen. Hierzu wurden die Normalschwingungen von Polysulfidionen S_n^{2-} ($n = 4 - 8$) untersucht, über die bereits einige experimentelle Arbeiten vorliegen, ohne daß jedoch bisher vollständige Schwingungsanalysen und Kraftkonstantenberechnungen unter Berücksichtigung der Rotationsisomerie ausgeführt wurden.

Struktur und Spektren von Polysulfiden

Nur von den in Tab. 1 aufgeführten Polysulfiden sind die Strukturen bekannt, wobei die des Cs_2S_6 wegen der großen Standardabweichungen ($d: \pm 0,03 \text{ \AA}$, $\alpha: \pm 1,3^\circ$) mit einem gewissen Vorbehalt zu betrachten ist. Alle drei Anionen S_n^{2-} ($n = 4, 5, 6$) ähneln sich stark und stellen Ausschnitte aus einer Helix dar, wie sie auch für polymeren Schwefel angenommen wird¹⁹.

Die vier Atome des S_4^{2-} liegen im Na_2S_4 in der gauche-Konformation (Symmetrie C_2) vor, wobei der Torsionswinkel τ positiv oder negativ sein kann (Spiegelbildisomere). Zur Kurzbezeichnung werden in Anlehnung an die von Shimanouchi²⁰ für organische Kettenmoleküle eingeführte Nomenklatur die Symbole g (für gauche bei $\tau > 0$) und g' ($\tau < 0$) verwendet, wobei τ im Uhrzeigersinn positiv und in entgegengesetzter Richtung negativ gemessen wird



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

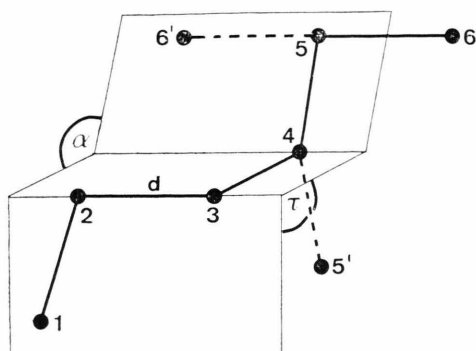
Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Tab. 1. Mittlere molekulare Parameter von S_8 , S_{12} und Polysulfidionen S_n^{2-} ($n \geq 4$) in allen bisher untersuchten Salzen (d Kernabstand in Å, α Valenz-, τ Torsionswinkel).

	S_8	S_{12}	Na_2S_4	$BaS_4 \cdot H_2O$	Tl_2S_5	$(NH_4)_2S_5$	Cs_2S_6
d	2,06	2,05	2,07	2,07	2,09	2,06	2,05
α	108,0°	106,6°	109,8°	104,1°	108°	107,5°	109°
τ	99°	88°	98°	76°	70°	68°	73°
Lit.	12	13	14	15	16	17	18

Abb. 1. Strukturprinzip der Ionen S_4^{2-} , S_5^{2-} und S_6^{2-} . Beim S_4^{2-} fehlen die Atome 5 und 6 bzw. $5'$ und $6'$, beim S_5^{2-} fehlt Atom 6 bzw. $6'$. Beim $gg'-S_5^{2-}$ befindet sich das fünfte Atom in der Position $5'$; ebenso wäre das letzte Atom von $ggg'-S_6^{2-}$ in der Position $6'$.

und damit immer $\leq 180^\circ$ ist. Schwingungsspektroskopisch sind $g-S_4^{2-}$ und $g'-S_4^{2-}$ nicht unterscheidbar, jedoch kommt es bei den größeren Polysulfidionen zu einer Rotationsisomerie, die sich ähnlich wie bei den Ethern und Thioethern²⁰ im Schwingungsspektrum bemerkbar machen sollte. S_5^{2-} liegt sowohl im Tl_2S_5 als auch im $(NH_4)_2S_5$ in der gg -Konformation vor, und S_6^{2-} hat im Cs_2S_6 die ggg -Konformation. Man kann daraus schließen, daß die all- g -Konformation energetisch begünstigt ist und daher wahrscheinlich auch bei den größeren Ionen S_7^{2-} und S_8^{2-} , die bisher noch nicht in Form definierter Salze isoliert wurden, favorisiert ist. Auch für die Molekülparameter d , α und τ kann man für höhere Polysulfide ähnliche Werte wie in Tab. 1 annehmen.

Insgesamt sind bei konstanten Werten von d , α und τ je nach dem Vorzeichen des Torsionswinkels beim S_4^{2-} 1, beim S_5^{2-} 2, beim S_6^{2-} 3, beim S_7^{2-} 5 und beim S_8^{2-} 8 Rotationsisomere (ohne Spiegelbildisomere) möglich, wobei bereits berücksichtigt ist, daß einige theoretisch denkbare Isomere der längeren Ketten wegen zu starker Annäherung der Kettenenden praktisch unmöglich oder zumindest unwahrscheinlich sind. Alle Isomere gehören zu den

Punktgruppen C_2 , C_s oder C_1 , in denen alle Normalschwingungen sowohl IR- als auch Ramanaktiv sind.

Bei den folgenden Rechnungen wurden für alle Ionen S_n^{2-} durch Mittelung der Molekülparameter idealisierte Symmetrien (C_2 , C_s) angenommen. Lediglich beim Na_2S_4 wurden die gemessenen Abstände direkt verwendet.

Während die Schwingungsspektren mehrerer Di-^{17, 21, 22} und Trisulfide^{17, 22, 23, 24} genau bekannt sind, blieben die zuerst von Ward²⁵ sowie von Daly und Brown⁵ publizierten Spektren von „ Na_2S_4 “ umstritten^{26, 27}, bis kürzlich Eysel et al.²⁸ erstmals einwandfreie IR- und Raman-Spektren von Na_2S_4 , K_2S_5 und Na_2S_5 mitteilten. Diese Autoren haben auch Kraftkonstanten für S_4^{2-} berechnet, jedoch nur die Valenzkraftkonstanten f_r mitgeteilt; für die Pentasulfide wurde keine Frequenzzuordnung getroffen. Die Ergebnisse von Eysel et al. haben unsere früher geäußerte Vermutung²⁶ bestätigt, daß die Na_2S_4 -Spektren von Ward²⁵ und Daly und Brown⁵ durch Pentasulfidlinien verfälscht sind. Kürzlich haben Janz et al.^{22, 24} die Raman-Spektren von Na_2S_n ($n = 2 - 5$) und K_2S_n ($n = 3 - 6$) untersucht und die Ergebnisse von Eysel et al.²⁸ im wesentlichen bestätigt.

Die Normalschwingungen von S_6 , S_8 und S_{12} können mit einem modifizierten Urey-Bradley-Kraftfeld mit nur 6 unabhängigen Kraftkonstanten berechnet werden¹¹. Da Schwefelringe und -ketten ähnliche Strukturelemente besitzen (s. Tab. 1), sollte dieses Kraftfeld auch auf Polysulfidionen anwendbar sein. Zur Bestimmung der 6 Konstanten werden mindestens 6, besser aber mehr Frequenzen benötigt. S_4^{2-} besitzt gerade 6, S_5^{2-} bereits 9 Normalschwingungen. Wir haben daher zunächst Kraftkonstanten für Na_2S_4 ermittelt und mit diesen dann die Normalschwingungen für S_5^{2-} in verschiedenen Konformationen berechnet. Mit Hilfe dieser Werte wurde dann das von uns aufgenommene Raman-Spektrum vom Ammoniumpentasulfid, von dem die Kristall- und Molekülstruktur bekannt ist, zugeordnet. Die für S_5^{2-} erhaltenen Kraftkonstanten

wurden schließlich verwendet, um die Normalschwingungen verschiedener Konformationen von S_6^{2-} , S_7^{2-} und S_8^{2-} zu berechnen.

Kraftfeld

Der Ansatz für die potentielle Energie sowie die verwendeten Programme sind in früheren Arbeiten ausführlich erläutert und diskutiert worden^{11, 29}. Die notwendigen Urey-Bradley-Kraftkonstanten sind:

K Bindungsdehnung

H Winkeldeformation

F Abstoßung nichtgebundener Atome S_i und S_{i+2}

Y Torsion

P Wechselwirkung benachbarter Bindungen

C Abstoßung nichtgebundener Atome S_i und S_{i+3} .

Diese Konstanten stellen Linearkombinationen von Valenzkraftkonstanten dar, die ihrerseits aus der F-Matrix erhalten werden können. Die Symmetriekoordinaten wurden entsprechend den Punktgruppen C_2 , C_s und C_1 aufgestellt (für S_4^{2-} siehe l. c. 5, 26).

Tetrasulfid

Die von Eysel et al.²⁸ am Na_2S_4 gemessenen und zugeordneten Frequenzen sind in Tab. 2 angegeben. Ausgehend von den Kraftkonstanten des S_8 wurden die Frequenzen berechnet²⁶ und dann durch gruppenweise Variation der Kraftkonstanten an die gemessenen Werte angepaßt, bis keine Änderung mehr erfolgte. Es war nicht möglich, alle 6 Konstanten gleichzeitig zu variieren, was hauptsächlich daran liegt, daß Y und C durch nur eine Torsionsfrequenz bestimmt werden. Die berechneten Frequenzen bestätigen die von Eysel et al. getroffene Zuordnung.

Tab. 2. Berechnete und beobachtete Normalschwingungen des Tetrasulfidions und Frequenzen des S_4 -Gerüsts im H_2S_4 (ν Valenz-, δ Deformations-, τ Torsionsschwingung).

Klasse		Wellenzahlen (cm ⁻¹) beob. ²²	ber.	pot. Energie (%)	H ₂ S ₄ ³⁰ (cm ⁻¹)
a	<i>ν</i> ₁	483	479	82 <i>ν</i> , 18 <i>δ</i>	487
	<i>ν</i> ₂	445	447	100 <i>ν</i>	450
	<i>ν</i> ₃	212	215	90 <i>δ</i>	183
	<i>ν</i> ₄	98	97	100 <i>τ</i>	76
b	<i>ν</i> ₅	469	468	97 <i>ν</i>	484
	<i>ν</i> ₆	241	239	99 <i>δ</i>	225

Eine probeweise Vertauschung der beiden höchsten Frequenzen führte zu keinem brauchbaren Ergebnis. Die Verteilung der potentiellen Energie auf die drei Arten innerer Koordinaten ist in Tab. 2 angegeben, die Kraftkonstanten finden sich in Tab. 3 und 4.

	S_4^{2-}	S_5^{2-}
K	1,968	1,948
H	0,188	0,083
F	0,183	0,429
Y	0,025	0,040
P	0,306	0,321
C	0,081	0,093

Tab. 3. Urey-Bradley-Kraftkonstanten von S_4^{2-} und S_5^{2-} in Na_2S_4 und $(NH_4)_2S_5$ (in mdyn/Å).

Tab. 4. Valenzkraftkonstanten der Anionen in Na_2S_4 und $(NH_4)_2S_5$ (in mdyn/Å; f_i Diagonalkonstanten, f_{ij} Wechselwirkungskonstanten zwischen den nächsten und f'_{ij} zwischen den übernächsten der angegebenen Koordinaten i und j).

	S_4^{2-}	S_5^{2-}
f_r	2,12 (term.)	2,24 (term.)
f_r	2,24 (zentr.)	2,56 (zentr.)
f_{rr}	0,48	0,68
f'_{rr}	0,04	0,03
f_α	0,29	0,33
f_τ	0,04	0,06
$f_{r\alpha}$	0,14	0,22
$f_{r\tau}$	0,03	0,05
$f_{\alpha\tau}$	0,02	0,03
$f_{\alpha\alpha}$	0,02	0,04
$f'_{r\alpha}$	—	0,04
$f'_{r\tau}$	0,02	0,02

Pentasulfid

Die für Na_2S_4 erhaltenen Urey-Bradley-Konstanten sind denen des S_8 sehr ähnlich und können daher als verläßlich angesehen werden. Sie wurden verwendet, um die Normalschwingungen des Pentasulfidions in verschiedenen Konformationen zu berechnen, wobei die Molekülparameter vom $(NH_4)_2S_5$, S_8 und S_{12} verwendet wurden, und zwar jeweils für die gg' - und die gg -Konformationen. Die Ergebnisse in Tab. 5 zeigen deutlich, daß die Valenzschwingungen praktisch unabhängig von der Konformation sind. Bei den Deformationsschwingungen (< 300 cm⁻¹) ist dagegen erstens eine leichte Abhängigkeit vom Torsionswinkel und zweitens eine starke Abhängigkeit von der Alternative gg'/gg , d.h. vom Vorzeichen des Torsionswinkels, festzustellen. Durch die beiden höchsten Deformationsschwingungen kann man $gg'-S_5^{2-}$ von $gg-S_5^{2-}$ unterscheiden, da beim letzteren ein „Dublett“ bei 240

bis 260 cm^{-1} erwartet wird, während im ersten Falle zwei um $50\text{--}90\text{ cm}^{-1}$ voneinander getrennte Banden auftreten sollten.

Das Raman-Spektrum von $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$ (Tab. 6, Abb. 2) stimmt gut mit dem berechneten Spektrum überein und kann daher leicht zugeordnet werden.

Tab. 5. Frequenzen des Pentasulfidions in verschiedenen Konformationen, berechnet mit den Kraftkonstanten des Na_2S_4 ($d = 2,06\text{ \AA}$; symmetrische Schwingungen kursiv).

Konf.	α	τ	Wellenzahlen (cm^{-1})
<i>gg'</i>	108°	68°	482, 480, 467, 440, 290, 199, 197, 78, 68
<i>gg</i>	108°	68°	482, 479, 465, 441, 267, 244, 166, 115, 53
<i>gg'</i>	106°	84°	491, 482, 461, 435, 277, 212, 202, 77, 73
<i>gg</i>	106°	84°	489, 483, 460, 436, 257, 251, 175, 102, 59
<i>gg'</i>	108°	98°	491, 478, 461, 440, 261, 221, 211, 85, 71
<i>gg</i>	108°	98°	488, 479, 461, 442, 266, 239, 180, 92, 63

Tab. 6. Raman-Spektrum von festem $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$ bei -90°C (cm^{-1} ; vs sehr stark, s stark, m mittelstark, w schwach, vw sehr schwach, sh Schulter).

Wellenzahl	Zuordnung	Wellenzahl	Zuordnung
495 m	a (ν)	141 w	81 + 68
486 m	b (ν)	133 m	b (τ)
458 vs	a (ν)	121 w	
449 vw, sh	S_6^2 ?	104 s	
431 s	b (ν)	96 w	Gitter
425 w, sh	253 + 169	92 w	
272 m	a (δ)	81 m-s	
269 sh		68 s	a (τ)
253 m		54 vvs	
203 m	2 · 104	39 w	Gitter
169 w-m	a (δ)	36 w	

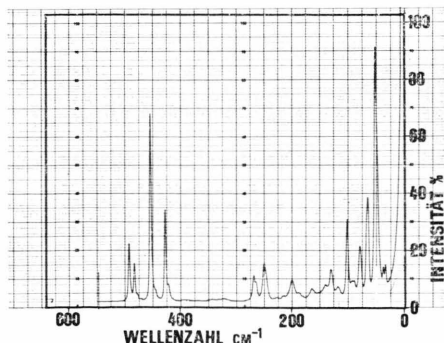


Abb. 2. Raman-Spektrum von festem $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$ bei -90°C (spektrale Spaltbreite $1,5\text{ cm}^{-1}$).

Neben der in Tab. 6 angegebenen Zuordnung wurden verschiedene Alternativen ausprobiert und durch Rechnungen überprüft. So wurden die tiefste Torsionsschwingung bei 81 statt bei 68 und die dritte Deformationsschwingung bei 203 statt bei 169 zugeordnet und die beiden höchsten Valenzschwingungen wurden ausgetauscht. Diese Alternativen können jedoch ausgeschlossen werden, da sich bei der Anpassung der berechneten Frequenzen durch gleichzeitige Variation der 6 Kraftkonstanten größere Differenzen ergaben als mit der in Tab. 6 angegebenen Zuordnung. Die berechneten Frequenzen und die zugehörige potentielle Energieverteilung finden sich in Tab. 7, die Kraftkonstanten sind in Tab. 3 und 4 angegeben. Die maximale Differenz zwischen beobachteten und berechneten Wellenzahlen beträgt 4 cm^{-1} .

Tab. 7. Beobachtete und berechnete Normalschwingungen (in cm^{-1}) und potentielle Energieverteilung des Pentasulfidions im $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$.

Klasse		beob.	ber.	pot. Energie (%)
a	ν_1	495	495	92 ν
	ν_2	458	460	96 ν
	ν_3	271	272	97 δ
	ν_4	169	167	96 δ
	ν_5	68	64	93 τ
b	ν_6	486	485	90 ν
	ν_7	431	430	99 ν
	ν_8	253	254	82 δ , 18 τ
	ν_9	133	135	91 τ

Das Spektrum des $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$ weist eine größere Zahl zusätzlicher Linien auf, die wir in Analogie zum Na_2S_5 und K_2S_5 ²⁸ als Gitter- und Kombinationsschwingungen deuten. Läßt man festes Ammoniumpentasulfid bei Raumtemperatur in einem lose verschlossenen Röhrchen einige Stunden oder Tage im Dunkeln stehen, treten im Spektrum zusätzlich nur die Raman-Linien des S_8 bei 476, 219 und 153 cm^{-1} auf, während sich die Substanz von orange nach gelb verfärbt und nach H_2S und NH_3 riecht. Danach zerfällt $(\text{HN}_4)_2\text{S}_5$ bei 25°C quantitativ nach



Andere Schwefelringe oder polymerer Schwefel entstehen nicht.

Fast alle Deformations- und Torsionsschwingungen von $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$ zeigen bei tiefen Temperaturen (-150°C) leichte Aufspaltungen, was auf eine

Wechselwirkung der 4 Anionen in der monoklinen Elementarzelle der Raumgruppe C_{2h}^{517} zurückgeführt werden kann.

Das Raman-Spektrum von $K_2S_5^{28}$ ist dem von $(NH_4)_2S_5$ sehr ähnlich, insbesondere tritt auch beim K_2S_5 das für die *gg*-Konformation charakteristische Dublett³¹ bei 267/251 cm^{-1} auf, woraus auf eine analoge Anionenstruktur geschlossen werden kann.

Dagegen unterscheidet sich das Raman-Spektrum von $Na_2S_5^{28}$ stark von dem der beiden anderen Pentasulfide und entspricht weitgehend dem für *gg'*- S_5^{2-} berechneten Frequenzmuster (höchste Deformationsschwingungen bei 280 und 212 cm^{-1}). Auch die sehr unterschiedliche Raman-Intensität der Valenzschwingungen kann mit einer anderen Konformation des Anions verstanden werden.

Verschiedene Autoren^{5, 22, 28} haben Polysulfide auch in wäßriger Lösung spektroskopiert. Dabei ergaben sich zum Teil drastische Unterschiede zu den Festkörperspektren, und zwar auch im Bereich der Valenzschwingungen. Diese können nicht auf Konformationsänderungen oder fehlende Kation-Anion-Wechselwirkung, sondern nur auf eine Disproportionierung und — wie das Auftreten der S_3 -Linie bei 535 cm^{-1} zeigt²⁸ — Dissoziation zurückgeführt werden. Vielleicht spielt auch die Autoxidation noch eine Rolle. Die gleichen Beobachtungen haben wir an Lösungen von $(NH_4)_2S_5$ in konz. Ammoniaklösung gemacht, deren Raman-spektren aus folgenden Linien bestanden: 537 m, 495 w, 447 s, 409 m-s. Unterhalb 300 cm^{-1} wurden nur äußerst schwache und extrem breite Linien beobachtet. Nach den weiter unten mitgeteilten Ergebnissen sind Valenzschwingungen $< 425 cm^{-1}$ charakteristisch für längererkettige Polysulfidionen.

Hexa-, Hepta- und Oktasulfid

Die gute Übereinstimmung der für S_4^{2-} und *gg*- S_5^{2-} erhaltenen Kraftkonstanten erlaubt die Annahme, daß diese Werte auch für höhere Polysulfide annähernd gültig sein werden, so daß man deren Normalschwingungen berechnen kann, wenn man gleichzeitig annimmt, daß die Strukturparameter nahe bei $d = 2,06 \text{ \AA}$, $\alpha = 108^\circ$ und $\tau = 84^\circ$ liegen. In Tab. 8 sind die Ergebnisse für die all-*g*-Konformationen von S_7^{2-} und S_8^{2-} zusammengestellt. Diese Werte zeigen, daß sich die Valenzschwingungen immer mehr zusammendrängen, so daß es allmählich zu zufälligen Entartungen kommt. Der Bereich 400–320 cm^{-1} ist wie bei S_8 und S_{12}

Tab. 8. Normalschwingungen von S_7^{2-} und S_8^{2-} in den all-*g*-Konformationen, berechnet mit den Kraftkonstanten des *gg*-Pentasulfids (symmetrische Schwingungen *kursiv*, Werte in cm^{-1}).

S_7^{2-} :	ν : 501, 498, 487, 466, 440, 419
	δ, τ : 290, 287, 235, 231, 183, 158, 141, 114, 77
S_8^{2-} :	ν : 503, 500, 495, 479, 458, 434, 420
	δ, τ : 329, 325, 272, 270, 213, 144, 144, 119, 77, 74, 47

frei von Normalschwingungen. Die hier nicht aufgeführten Wellenzahlen für die anderen Konformationen zeigen, daß die Valenzschwingungen auch hier praktisch konformationsunabhängig sind (max. Differenz 4 cm^{-1}). Die Deformations- und Torsionsschwingungen sind dagegen stark konformationsabhängig (max. Differenz 56 cm^{-1}), jedoch sind die Unterschiede wegen der größeren Dichte der Frequenzen nicht mehr so ausgeprägt wie beim Pentasulfid.

Auffällig ist das paarweise Auftreten von Deformationsschwingungen bei den höheren Polysulfiden in der all-*g*-Konformation, wodurch es bei genügender Kettenlänge auch im Deformationsbereich zu zufälligen Entartungen und damit zu unerwartet einfachen Spektren kommen kann.

Die für *ggg*-, *ggg'*- und *gg'g*- S_6^{2-} berechneten Normalschwingungen sind in Tab. 9 angegeben. Der Vergleich mit dem Raman-Spektrum des $K_2S_6^{24}$ zeigt, daß dieses Spektrum als unzuverlässig anzusehen ist, da die starke und breite Bande bei 340 bis 370 cm^{-1} , die die weitaus intensivste Linie des Spektrums ist, nicht von einer Normalschwingung des S_6^{2-} herrühren kann.

Da die Spektren der Polysulfide im Frequenzbereich $< 200 cm^{-1}$ durch zahlreiche Gitterschwingungen kompliziert sind²⁸, haben wir zur Überprüfung der berechneten S_6^{2-} -Wellenzahlen das mit S_6^{2-} isoelektronische S_4Cl_2 (Dichlortetrasulfan) hergestellt und bei $-120^\circ C$ Raman-spektroskopisch untersucht (Tab. 9, Abb. 3). Das Spektrum zeigt außer einer schwachen Schulter bei 202 cm^{-1} , die eventuell von SCl_2 hervorgerufen wird, keinerlei Verunreinigungen durch Ausgangs- oder Nebenprodukte und entspricht im übrigen den Erwartungen: im Bereich von 300–400 cm^{-1} tritt nur eine sehr schwache, breite Linie bei 318 cm^{-1} auf, die als Kombinationsschwingung gedeutet werden kann. Von den 5 Valenzschwingungen sind nur die 3 offenbar symmetrischen Schwingungen sichtbar, wäh-

Tab. 9. Normalschwingungen des Hexasulfidions in verschiedenen Konformationen (berechnet mit $d = 2,06 \text{ \AA}$, $\alpha = 108^\circ$ und $\tau = \pm 84^\circ$ und den Kraftkonstanten des $gg-S_5^{2-}$) sowie des isoelektronischen Dichlortetrasulfans (symmetrische Schwingungen *kursiv*, Werte in cm^{-1}).

S_6^{2-} <i>ggg</i> (C_2)	<i>ggg'</i> (C_1)	<i>gg'g</i> (C_2)	S_4Cl_2
501	504	502	500 s
497	495	496	
478	478	476	470 vs
447	448	447	
425	421	422	408 vs
283	297	278	318 vw, b
267	251	253	256 m
232	225	229	223 vs
162	182	217	202 w, sh (SCl_2 ?)
120	108	134	184 w
72	63	111	164 m
53	54	82	137 m
			98 s

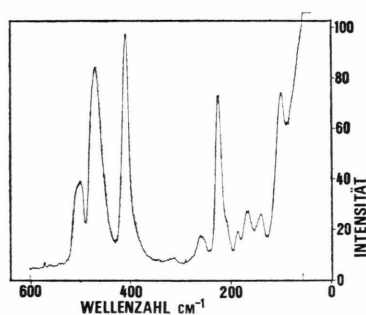


Abb. 3. Raman-Spektrum von S_4Cl_2 (isoelektronisch mit S_6^{2-}) bei -120°C (spektrale Spaltbreite $2,0 \text{ cm}^{-1}$, Meßbereich $60\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$).

rend die anderen beiden entweder durch zufällige Entartung verdeckt oder durch zu geringe Intensität Raman-spektroskopisch nicht nachweisbar sind.

Vergleicht man nur die mittelstarken bis sehr starken Deformations- und Torsionsschwingungen von S_4Cl_2 mit den für S_6^{2-} berechneten Werten, so ergibt sich die beste Übereinstimmung für *ggg*- S_6^{2-} , wobei zu berücksichtigen ist, daß die niedrigste Torsionsschwingung wahrscheinlich außerhalb des Meßbereichs, d. h. $< 60 \text{ cm}^{-1}$ liegt.

Andere Schwefelketten

In Tab. 4 sind die Frequenzen des S_4 -Gerüsts von Tetrasulfan (H_2S_4) angegeben, die denen des S_4^{2-} -Ions weitgehend ähneln. Daraus ergibt sich einerseits eine ähnliche Struktur, andererseits kann man erwarten, daß die Schwingungsspektren von H_2S_5 bis H_2S_8 denen der entsprechenden Polysulfide ähneln. Die noch mit Quecksilberlampen und Photo-

platten aufgenommenen Raman-Spektren der höheren Sulfane^{32–34} zeigen in der Tat, daß die SS-Valenzschwingungen im Bereich $400\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$ und die übrigen Normalschwingungen der S_n -Gerüste unterhalb 300 cm^{-1} auftreten. Ein detaillierter Vergleich setzt jedoch die Neuaufnahme der Spektren dieser schwierig zu präparierenden Verbindungen mit modernen Geräten und bei tiefer Temperatur voraus, da der Verdacht besteht, daß die Spektren infolge der stundenlangen Bestrahlung bei 25°C durch Linien von Zersetzungsprodukten verfälscht sind. Das unter gleichen Bedingungen aufgenommene Raman-Spektrum des S_4Cl_2 ³⁵ stimmt beispielsweise nicht mit unserem Spektrum überein und weist Linien auf, die von S_2Cl_2 und S_8 herrühren könnten.

Bei anderen Sulfanen R_2S_n mit $R = \text{Cl, Br, Organyl}$ sind wegen der unterschiedlichen Bindungswechselwirkung sowie wegen möglicher Kopplungen mit Deformationsschwingungen der Substituenten nur noch geringe Ähnlichkeiten zu den Normalschwingungen von Polysulfiden zu erwarten.

Experimentelles

$(NH_4)_2S_5$ wurde nach Literaturvorschrift³⁶ hergestellt und bei -50°C aufbewahrt. Die Analyse durch Wägung des bei der Zersetzung entstehenden S_8 ergab 66,5% S (ber. 65,3%), wobei die bei der Einwaage bereits beginnende Zersetzung zu berücksichtigen ist. Im Spektrum waren jedoch keine Zersetzungsprodukte sichtbar.

S_4Cl_2 wurde bei -15°C aus reinstem, frisch destilliertem SCl_2 ³⁶ und H_2S_2 (Molverhältnis 35:1) mit äußerster Sorgfalt hergestellt³⁶ und bei -50°C aufbewahrt. H_2S_2 wurde aus Rohsulfan durch Crackdestillation gewonnen³⁶ und zweimal im Vakuum destilliert, wonach $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch kein H_2S und kein H_2S_4 und nur Spuren von H_2S_3 ($< 1\%$) nachweisbar waren¹⁰. Aus dem S_4Cl_2 wurde durch Umsetzung mit $(C_5H_5)_2TiS_5$ reines S_9 erhalten³⁷, was als Identitätsnachweis für S_4Cl_2 dienen kann.

Das verwendete Raman-Spektrometer (Cary 82 von Varian) war mit Dreifachmonochromator und Krypton-Laser (647.1 nm) ausgerüstet. Wegen der Lichtempfindlichkeit von Polyschwefelverbindungen wurden die Spektren bei tiefen Temperaturen gemessen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung mit Sachmitteln.

- ¹ Vgl. z. B. P. Laur, in: A. Senning, Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry, Bd. 3, S. 91, New York 1972.
- ² R. Steudel, Angew. Chem. **87**, 683 [1975].
- ³ A. Teder, Acta Chem. Scand. **25**, 1722 [1971].
- ⁴ W. Giggenbach, Inorg. Chem. **11**, 1201 [1972] und darin zitierte Arbeiten.
- ⁵ F. P. Daly u. C. W. Brown, J. Phys. Chem. **79**, 350 [1975].
- ⁶ F. P. Daly u. C. W. Brown, J. Phys. Chem. **80**, 480 [1976].
- ⁷ F. Fehér u. W. Laue, Z. anorg. allg. Chem. **288**, 103 [1956].
- ⁸ D. M. Gardner u. G. K. Fraenkel, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 3279 [1956].
- ⁹ D. C. Konigsberger u. T. De Neef, Chem. Phys. Letters **4**, 615 [1969].
- ¹⁰ H. Schmidbaur, M. Schmidt u. W. Siebert, Chem. Ber. **97**, 3374 [1964].
- ¹¹ R. Steudel, Spectrochim. Acta **31 A**, 1065 [1975].
- ¹² A. Caron u. J. Donohue, Acta Cryst. **18**, 562 [1965].
- ¹³ M. Schmidt, E. Wilhelm, T. Debaerdemaeker, E. Hellner u. A. Kutoglu, Z. anorg. allg. Chem. **405**, 153 [1974].
- ¹⁴ R. Tegman, Acta Cryst. **B 29**, 1463 [1973].
- ¹⁵ S. C. Abrahams u. J. L. Bernstein, Acta Cryst. **B 25**, 2365 [1969].
- ¹⁶ B. Leclerc u. T. S. Kabré, Acta Cryst. **B 31**, 1675 [1975].
- ¹⁷ N. K. Goh, Dissertation, Münster 1974.
- ¹⁸ A. Hordvik u. E. Sletten, Acta Chem. Scand. **22**, 3029 [1968].
- ¹⁹ J. Donohue, The Structures of the Elements. J. Wiley, New York 1974.
- ²⁰ Y. Ogawa, M. Ohta, M. Sakakibara, H. Matsuura, I. Harada u. T. Shimanouchi, Bull. Chem. Soc. Japan **50**, 650 [1977] und darin zitierte Arbeiten.
- ²¹ H. H. Eysel, H. Siebert u. G. Agiorgitis, Z. Naturforsch. **24 b**, 932 [1969].
- ²² G. J. Janz, J. R. Downey, E. Roduner, G. J. Wasilczyk J. W. Coutts u. A. Eluard, Inorg. Chem. **15**, 1759 [1976].
- ²³ G. J. Janz, E. Roduner, J. W. Coutts u. J. R. Downey, Inorg. Chem. **15**, 1751 [1976].
- ²⁴ G. J. Janz, W. Coutts, J. R. Downey u. E. Roduner, Inorg. Chem. **15**, 1755 [1976].
- ²⁵ A. T. Ward, Mat. Res. Bull. **4**, 581 [1969].
- ²⁶ R. Steudel, J. Phys. Chem. **80**, 1516 [1976].
- ²⁷ F. P. Daly u. C. W. Brown, J. Phys. Chem. **80**, 1518 [1976].
- ²⁸ H. H. Eysel, G. Wieghardt, H. Kleinschmager u. G. Weddigen, Z. Naturforsch. **31 b**, 415 [1976].
- ²⁹ R. Steudel u. D. F. Eggers, Spectrochim. Acta **31 A**, 871, 879 [1975].
- ³⁰ H. Wieser, P. J. Krueger, E. Muller u. J. B. Hyne, Canad. J. Chem. **47**, 1633 [1969].
- ³¹ Dieses Dublett ist sowohl beim K_2S_5 ²⁸ als auch beim $(NH_4)_2S_5$ auch im *IR*-Spektrum zu beobachten.
- ³² F. Fehér u. M. Baudler, Z. anorg. allg. Chem. **258**, 185 [1949].
- ³³ F. Fehér, W. Laue u. G. Winkhaus, Z. anorg. allg. Chem. **288**, 113 [1956].
- ³⁴ F. Fehér u. G. Winkhaus, Z. anorg. allg. Chem. **288**, 123 [1956].
- ³⁵ F. Fehér, K. Naused u. H. Weber, Z. anorg. allg. Chem. **290**, 303 [1957].
- ³⁶ F. Fehér in G. Brauer, Handbuch der Präp. Anorg. Chemie, Bd. 1, S. 364, 379, 380 u. 383, 3. Auflage, Stuttgart 1975.
- ³⁷ M. Schmidt u. E. Wilhelm, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1970**, 1111.