

# 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  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$  and  $\text{S}_4\text{Cl}_2$  (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.  $\text{K}_2\text{S}_5$  like  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$  is shown to contain helical  $\text{S}_5^{2-}$  (symmetry  $C_2$ ) but  $\text{Na}_2\text{S}_5$  consists of cis- $\text{S}_5^{2-}$  of symmetry  $C_s$ . The force constants of  $\text{S}_4^{2-}$  and  $\text{S}_5^{2-}$  agree well with those of  $\text{S}_8$  and have been used to calculate the fundamental vibrations of  $\text{S}_6^{2-}$ ,  $\text{S}_7^{2-}$ , and  $\text{S}_8^{2-}$  in different isomeric rotational conformations. The Raman spectrum of  $\text{S}_4\text{Cl}_2$  is compared with the vibrations calculated for isoelectronic  $\text{S}_6^{2-}$ .

## Einleitung

Verbindungen, die Ketten von vier oder mehr Schwefelatomen enthalten, sind in großer Zahl bekannt, z.B. Polysulfide  $\text{M}_2\text{S}_n$  (M: Metall), Polysulfane  $\text{H}_2\text{S}_n$  und substituierte Polysulfane  $\text{R}_2\text{S}_n$  (R: Cl, Br,  $\text{SO}_3^-$ , Organyl)<sup>1</sup>. Einige dieser Verbindungen wurden strukturanalytisch untersucht, so daß die Bauprinzipien bekannt sind<sup>2</sup>. 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  $\text{M}_2\text{S}_n$  in Wasser Polysulfidgemische, deren Zusammensetzung pH-abhängig ist<sup>3,4</sup>. Auch beim Lösen von  $\text{S}_8$  in Aminen sollen verschiedene Polysulfide entstehen<sup>5,6</sup>. Gießt man wäßrige Polysulfidlösungen in halbkonzentrierte Salzsäure von  $-20^\circ\text{C}$ , erhält man Gemische von Polysulfanen in Form gelber Öle<sup>7</sup>. Schließlich werden kettenförmige Biradikale  $\cdot \text{S}_n \cdot$  aufgrund von ESR-Spektren in flüssigem Schwefel vermutet<sup>8,9</sup>.

Die qualitative Analyse derartiger, sowohl für präparative als auch technische Zwecke wichtiger Systeme ist bisher nicht befriedigend gelöst. Lediglich für die Polysulfane  $\text{H}_2\text{S}_n$  ( $n < 8$ ) wurde gezeigt, daß die einzelnen Glieder durch Protonenresonanz nebeneinander nachgewiesen werden können<sup>10</sup>. 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  $\text{S}_n$  ergeben hat<sup>11</sup>, 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  $\text{S}_n^{2-}$  ( $n = 4 - 8$ ) 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  $\text{Cs}_2\text{S}_6$  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  $\text{S}_n^{2-}$  ( $n = 4, 5, 6$ ) ähneln sich stark und stellen Ausschnitte aus einer Helix dar, wie sie auch für polymeren Schwefel angenommen wird<sup>19</sup>.

Die vier Atome des  $\text{S}_4^{2-}$  liegen im  $\text{Na}_2\text{S}_4$  in der gauche-Konformation (Symmetrie  $C_2$ ) vor, wobei der Torsionswinkel  $\tau$  positiv oder negativ sein kann (Spiegelbildisomere). Zur Kurzbezeichnung werden in Anlehnung an die von Shimanouchi<sup>20</sup> für organische Kettenmoleküle eingeführte Nomenklatur die Symbole  $g$  (für gauche bei  $\tau > 0$ ) und  $g'$  ( $\tau < 0$ ) verwendet, wobei  $\tau$  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 digitized 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,  $\alpha$  Valenz-,  $\tau$  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
$\alpha$	108,0°	106,6°	109,8°	104,1°	108°	107,5°	109°
$\tau$	99°	88°	98°	76°	70°	68°	73°
Lit.	12	13	14	15	16	17	18

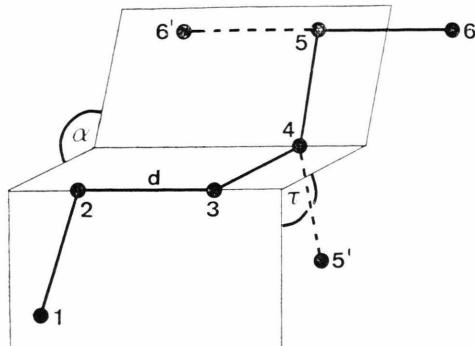


Abb. 1. Strukturprinzip der Ionen  $S_4^{2-}$ ,  $S_5^{2-}$  und  $S_6^{2-}$ . Beim  $S_4^{2-}$  fehlen die Atome 5 und 6 bzw. 5' und 6', beim  $S_5^{2-}$  fehlt Atom 6 bzw. 6'. Beim  $gg'-S_5^{2-}$  befindet sich das fünfte Atom in der Position 5'; ebenso wäre das letzte Atom von  $ggg'-S_6^{2-}$  in 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 Thioethern<sup>20</sup> 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  $d$ ,  $\alpha$  und  $\tau$  kann man für höhere Polysulfide ähnliche Werte wie in Tab. 1 annehmen.

Insgesamt sind bei konstanten Werten von  $d$ ,  $\alpha$  und  $\tau$  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-<sup>17, 21, 22</sup> und Trisulfide<sup>17, 22, 23, 24</sup> genau bekannt sind, blieben die zuerst von Ward<sup>25</sup> sowie von Daly und Brown<sup>5</sup> publizierten Spektren von „ $Na_2S_4$ “ umstritten<sup>26, 27</sup>, bis kürzlich Eysel et al.<sup>28</sup> 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 Vermutung<sup>26</sup> bestätigt, daß die  $Na_2S_4$ -Spektren von Ward<sup>25</sup> und Daly und Brown<sup>5</sup> durch Pentasulfidlinien verfälscht sind. Kürzlich haben Janz et al.<sup>22, 24</sup> 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.<sup>28</sup> 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 werden<sup>11</sup>. 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<sup>11, 29</sup>. 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.<sup>5, 26</sup>).

### Tetrasulfid

Die von Eysel et al.<sup>28</sup> am  $\text{Na}_2\text{S}_4$  gemessenen und zugeordneten Frequenzen sind in Tab. 2 angegeben. Ausgehend von den Kraftkonstanten des  $S_8$  wurden die Frequenzen berechnet<sup>26</sup> 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  $\text{H}_2\text{S}_4$  ( $\nu$  Valenz-,  $\delta$  Deformations-,  $\tau$  Torsionsschwingung).

Klasse	Wellenzahlen (cm <sup>-1</sup> ) beob. <sup>22</sup>	Wellenzahlen (cm <sup>-1</sup> ) ber.	pot. Energie (%)	$\text{H}_2\text{S}_4$ <sup>30</sup> (cm <sup>-1</sup> )
a	$\nu_1$	483	479	82 $\nu$ , 18 $\delta$ 487
	$\nu_2$	445	447	100 $\nu$ 450
	$\nu_3$	212	215	90 $\delta$ 183
	$\nu_4$	98	97	100 $\tau$ 76
b	$\nu_5$	469	468	97 $\nu$ 484
	$\nu_6$	241	239	99 $\delta$ 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.

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

Tab. 3. Urey-Bradley-Kraftkonstanten von  $S_4^{2-}$  und  $S_5^{2-}$  in  $\text{Na}_2\text{S}_4$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$  (in mdyn/Å).

Tab. 4. Valenzkraftkonstanten der Anionen in  $\text{Na}_2\text{S}_4$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$  (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
$f_x$	0,29	0,33
$f_\tau$	0,04	0,06
$f_{rx}$	0,14	0,22
$f_{rt}$	0,03	0,05
$f_{\alpha\tau}$	0,02	0,03
$f_{\alpha x}$	0,02	0,04
$f'_{rx}$	—	0,04
$f'_{rt}$	0,02	0,02

### Pentasulfid

Die für  $\text{Na}_2\text{S}_4$  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 Molekülpараметer vom  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$ ,  $S_8$  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<sup>-1</sup>) 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  $260\text{ cm}^{-1}$  erwartet wird, während im ersten Falle zwei um  $50-90\text{ cm}^{-1}$  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  $\text{Na}_2\text{S}_4$  ( $d = 2,06\text{ \AA}$ ; symmetrische Schwingungen kursiv).

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

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

Wellenzahl	Zuordnung	Wellenzahl	Zuordnung
495 m	a ( $\nu$ )	141 w	81 + 68
486 m	b ( $\nu$ )	133 m	b ( $\tau$ )
458 vs	a ( $\nu$ )	121 w	
449 vw, sh	$\text{S}_6^2$ ?	104 s	
431 s	b ( $\nu$ )	96 w	
425 w, sh	253 + 169	92 w	
272 m	{ a ( $\delta$ )	81 m-s	
269 sh	{ b ( $\delta$ )	68 s	a ( $\tau$ )
253 m	b ( $\delta$ )	54 vvs	
203 m	2 · 104	39 w	
169 w-m	a ( $\delta$ )	36 w	

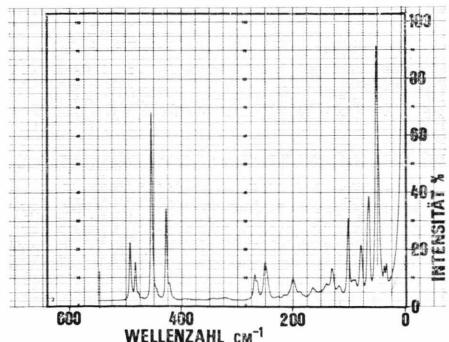


Abb. 2. Raman-Spektrum von festem  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$  bei  $-90^\circ\text{C}$  (spektrale Spaltbreite  $1,5\text{ cm}^{-1}$ ).

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  $4\text{ cm}^{-1}$ .

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

Klasse	beob.	ber.	pot. Energie (%)
a	$\nu_1$	495	92 $\nu$
	$\nu_2$	458	96 $\nu$
	$\nu_3$	271	97 $\delta$
	$\nu_4$	169	96 $\delta$
	$\nu_5$	68	93 $\tau$
b	$\nu_6$	486	90 $\nu$
	$\nu_7$	431	99 $\nu$
	$\nu_8$	253	82 $\delta$ , 18 $\tau$
	$\nu_9$	133	91 $\tau$

Das Spektrum des  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$  weist eine größere Zahl zusätzlicher Linien auf, die wir in Analogie zum  $\text{Na}_2\text{S}_5$  und  $\text{K}_2\text{S}_5$ <sup>28</sup> 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  $\text{S}_8$  bei 476, 219 und  $153\text{ cm}^{-1}$  auf, während sich die Substanz von orange nach gelb verfärbt und nach  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{NH}_3$  riecht. Danach zerfällt  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$  bei  $25^\circ\text{C}$  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 ( $-150^\circ\text{C}$ ) leichte Aufspaltungen, was auf eine

Wechselwirkung der 4 Anionen in der monoklinen Elementarzelle der Raumgruppe  $C_{2h}^5$ <sup>17</sup> 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 Dublett<sup>31</sup> bei  $267/251\text{ cm}^{-1}$  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  $gg'\text{-}S_5^{2-}$  berechneten Frequenzmuster (höchste Deformationsschwingungen bei  $280$  und  $212\text{ cm}^{-1}$ ). Auch die sehr unterschiedliche Raman-Intensität der Valenzschwingungen kann mit einer anderen Konformation des Anions verstanden werden.

Verschiedene Autoren<sup>5, 22, 28</sup> 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  $535\text{ cm}^{-1}$  zeigt<sup>28</sup> — 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:  $537\text{ m, }495\text{ w, }447\text{ s, }409\text{ m-s}$ . Unterhalb  $300\text{ cm}^{-1}$  wurden nur äußerst schwache und extrem breite Linien beobachtet. Nach den weiter unten mitgeteilten Ergebnissen sind Valenzschwingungen  $< 425\text{ cm}^{-1}$  charakteristisch für längerkettige Polysulfidionen.

### Hexa-, Hepta- und Oktasulfid

Die gute Übereinstimmung der für  $S_4^{2-}$  und  $gg\text{-}S_5^{2-}$  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  $400-320\text{ cm}^{-1}$  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  $\text{cm}^{-1}$ ).

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

frei von Normalschwingungen. Die hier nicht aufgeführten Wellenzahlen für die anderen Konformationen zeigen, daß die Valenzschwingungen auch hier praktisch konformationsunabhängig sind (max. Differenz  $4\text{ cm}^{-1}$ ). Die Deformations- und Torsionschwingungen sind dagegen stark konformationsabhängig (max. Differenz  $56\text{ cm}^{-1}$ ), 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  $ggg$ -,  $gg'$ - und  $gg'g\text{-}S_6^{2-}$  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  $370\text{ cm}^{-1}$ , 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  $< 200\text{ cm}^{-1}$  durch zahlreiche Gitterschwingungen kompliziert sind<sup>28</sup>, haben wir zur Überprüfung der berechneten  $S_6^{2-}$ -Wellenzahlen das mit  $S_6^{2-}$ -iselektronische  $S_4Cl_2$  (Dichlortetrasulfan) hergestellt und bei  $-120^\circ\text{C}$  Raman-spektroskopisch untersucht (Tab. 9, Abb. 3). Das Spektrum zeigt außer einer schwachen Schulter bei  $202\text{ cm}^{-1}$ , die eventuell von  $SCl_2$  hervorgerufen wird, keinerlei Verunreinigungen durch Ausgangs- oder Nebenprodukte und entspricht im übrigen den Erwartungen: im Bereich von  $300-400\text{ cm}^{-1}$  tritt nur eine sehr schwache, breite Linie bei  $318\text{ cm}^{-1}$  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  $gg\text{-}S_5^{2-}$ ) sowie des isoelektronischen Dichlortetrasulfans (symmetrische Schwingungen *kursiv*, Werte in  $\text{cm}^{-1}$ ).

$S_6^{2-}$ $ggg(C_2)$	$ggg'(C_1)$	$gg'g(C_2)$	$S_4\text{Cl}_2$
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 ( $\text{S}\text{Cl}_2$ ?)
120	108	134	184 w
72	63	111	164 m
53	54	82	137 m 98 s

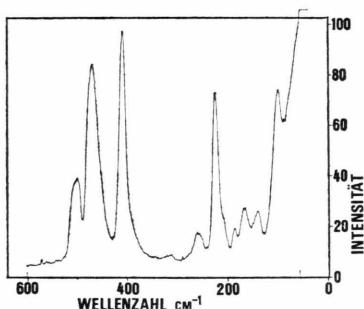


Abb. 3. Raman-Spektrum von  $\text{S}_4\text{Cl}_2$  (isoelektronisch mit  $\text{S}_6^{2-}$ ) bei  $-120^\circ\text{C}$  (spektrale Spaltbreite  $2,0 \text{ cm}^{-1}$ , Meßbereich  $60-600 \text{ cm}^{-1}$ ).

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  $\text{S}_4\text{Cl}_2$  mit den für  $\text{S}_6^{2-}$  berechneten Werten, so ergibt sich die beste Übereinstimmung für  $ggg\text{-}\text{S}_6^{2-}$ , 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  $\text{S}_4$ -Gerüstes von Tetrasulfan ( $\text{H}_2\text{S}_4$ ) angegeben, die denen des  $\text{S}_4^{2-}$ -Ions weitgehend ähneln. Daraus ergibt sich einerseits eine ähnliche Struktur, andererseits kann man erwarten, daß die Schwingungsspektren von  $\text{H}_2\text{S}_5$  bis  $\text{H}_2\text{S}_8$  denen der entsprechenden Polysulfide ähneln. Die noch mit Quecksilberlampen und Photo-

platten aufgenommenen Raman-Spektren der höheren Sulfane<sup>32-34</sup> zeigen in der Tat, daß die SS-Valenzschwingungen im Bereich  $400-500 \text{ cm}^{-1}$  und die übrigen Normalschwingungen der  $\text{S}_n$ -Gerüste unterhalb  $300 \text{ cm}^{-1}$  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  $25^\circ\text{C}$  durch Linien von Zersetzungspunkten verfälscht sind. Das unter gleichen Bedingungen aufgenommene Raman-Spektrum des  $\text{S}_4\text{Cl}_2$ <sup>35</sup> stimmt beispielsweise nicht mit unserem Spektrum überein und weist Linien auf, die von  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{S}_8$  herrühren könnten.

Bei anderen Sulfanen  $\text{R}_2\text{S}_n$  mit  $\text{R} = \text{Cl}, \text{Br}$ , 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

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$  wurde nach Literaturvorschrift<sup>36</sup> hergestellt und bei  $-50^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Die Analyse durch Wägung des bei der Zersetzung entstehenden  $\text{S}_8$  ergab  $66,5\%$  S (ber.  $65,3\%$ ), wobei die bei der Einwaage bereits beginnende Zersetzung zu berücksichtigen ist. Im Spektrum waren jedoch keine Zersetzungspunkte sichtbar.

$\text{S}_4\text{Cl}_2$  wurde bei  $-15^\circ\text{C}$  aus reinstem, frisch destilliertem  $\text{S}\text{Cl}_2$ <sup>36</sup> und  $\text{H}_2\text{S}_2$  (Molverhältnis 35:1) mit äußerster Sorgfalt hergestellt<sup>36</sup> und bei  $-50^\circ\text{C}$  aufbewahrt.  $\text{H}_2\text{S}_2$  wurde aus Rohsulfan durch Crackdestillation gewonnen<sup>36</sup> und zweimal im Vakuum destilliert, wonach  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch kein  $\text{H}_2\text{S}$  und kein  $\text{H}_2\text{S}_4$  und nur Spuren von  $\text{H}_2\text{S}_3$  ( $< 1\%$ ) nachweisbar waren<sup>10</sup>. Aus dem  $\text{S}_4\text{Cl}_2$  wurde durch Umsetzung mit  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiS}_5$  reines  $\text{S}_9$  erhalten<sup>37</sup>, was als Identitätsnachweis für  $\text{S}_4\text{Cl}_2$  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. Debaerdemaecker, 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. Wasilezyk, 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. Nause 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.