

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

Ralf Steudel und Hans-Joachim Mäusle

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin

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

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

Raman spectra of  $S_8$ ,  $^{34}S_8$ ,  $S_{12}$ , and  $S_{12} \cdot CS_2$  are reported and force constants have been calculated for  $S_8$  and  $S_{12}$  using a modified Urey-Bradley force field. The fundamental vibrations and molecular geometries of  $S_8$  and  $S_{12}$  have been used for the calculation of thermodynamic functions. The standard entropies,  $S_f^0$ , as well as the molar heat capacities,  $C_p$ , of sulfur species  $S_n$  are shown to depend linearly on the molecular size,  $n$ , as follows (in  $J \cdot \text{mole}^{-1} \cdot K^{-1}$ ):

$$S_{298}^0 = 35.16 n + 147.0, \quad C_p(298 \text{ K}) = 21.00 n - 11.7.$$

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

## Einleitung

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

Um die komplizierten Gleichgewichte in der Schwefelschmelze und im -dampf berechnen und verstehen zu können, müssen möglichst viele thermodynamische Daten der Moleküle  $S_n$  bekannt sein. Zu diesen Daten gehören unter anderem die Standardentropien ( $S^0$ ) und die Molwärmen ( $C_p$ ), die sich aus den Molekülstrukturen und den Normalschwingungen der betreffenden Spezies nach den Formeln der statistischen Thermodynamik [10] berechnen lassen. Für  $S_6$  [11],  $S_7$  [12] und  $S_8$  [13–15] wurden solche Rechnungen bereits durchgeführt, nicht jedoch für größere und kleinere Moleküle (ausgenommen  $S_2$  [16]), da von den meisten weder

---

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

die Strukturen noch die Schwingungsspektren bekannt sind.

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

## Cyclooktaschwefel, $S_8$ und $^{34}S_8$

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



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.

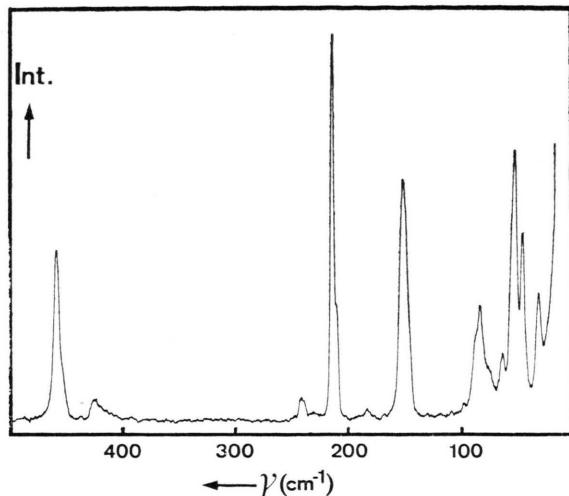


Abb. 1. Raman-Spektrum von polykristallinem  $^{34}S_8$  bei  $25^\circ C$  (Spalt  $2,0 \text{ cm}^{-1}$ ).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

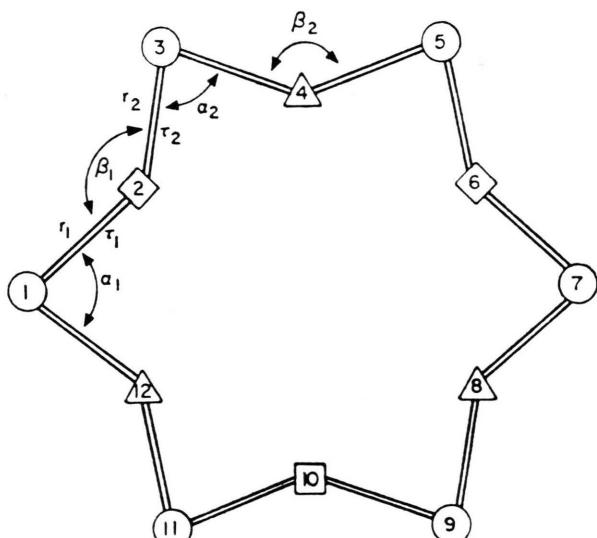


Abb. 2. Geometrie und innere Koordinaten des  $S_{12}$ -Moleküls. Die Kreise befinden sich in einer mittleren Ebene, die Dreiecke in einer Ebene darüber und die Quadrate in einer Ebene darunter.

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

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

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

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

$S_{12}$	$S_{12} \cdot CS_2$		Zuordnung	be-rechnet
IR (Preßling)	Raman ( $-80^{\circ}C$ )	IR (Nujol)	Raman ( $-80^{\circ}C$ )	
870 w			Komb.	—
830 w			Komb.	—
705 vw		651	Komb. $v_1 (CS_2)$	—
	475 vw	476 vw	$eg$ $\{a_{2u}$ $\{eu$	473 468 466
465 m			$a_{1g}$	459
	460 vs	461 vs	$eg$	450
	449 s	451 m-s	$eu$	423
425 vw		389	$v_2 (CS_2)$	—
	289 m	287 m	$a_{1g}$	278
265 vs		270	$a_{2u}$	266
250 vs		248	$eu$	255
	245 m 238 m	245 w	$eg$	243
	221 vvw		$S_8$	—
	180 sh		$127 + 58$	—
	177 m-s 170 m	188 s-vs	$eg$	187
165 vs			$eu$	165
	156 vvw		$S_8$	—
	127 vs	117 s-vs	$a_{1g}$ $a_{2u}$	116 76
72 m	67 s	85 s	Gitter	—
62 m	63 vs	64 vvs	$eu$	48
	58 m-s		$eg$ (?)	46
	43 vs		Gitter	—
	31 vs		Gitter	—

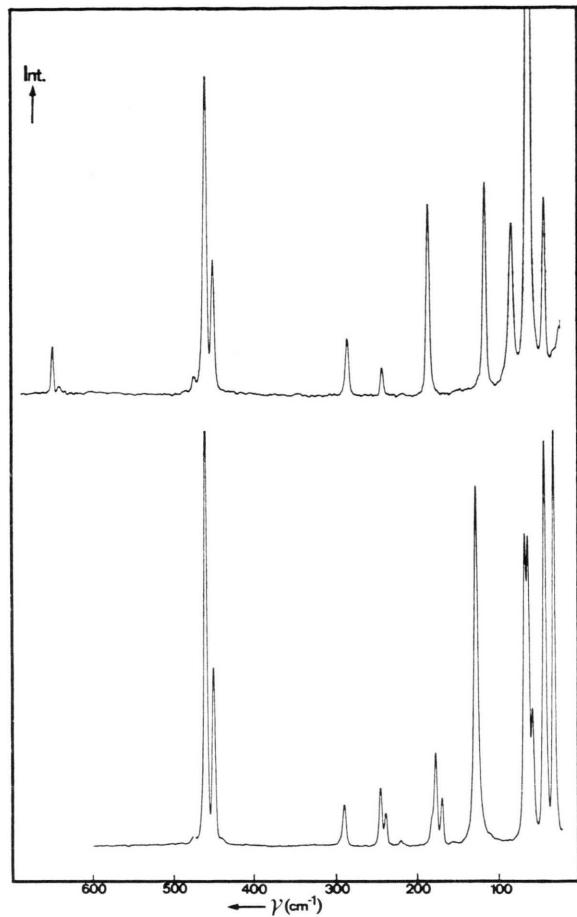


Abb. 3. Raman-Spektren von polykristallinem  $S_{12}$  (unten) und  $S_{12} \cdot CS_2$  (oben) bei  $-80^{\circ}C$  (Spalt 1,5  $\text{cm}^{-1}$ ).

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

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

schiede zu erwarten, daß die Moleküle im  $S_{12}$  auf Lagen der nichtentarteten Symmetriegruppe  $C_{2h}$  sitzen, während sie sich im  $S_{12} \cdot CS_2$  auf Lagen der höheren Symmetrie  $S_6$  befinden, die der  $D_{3d}$ -Symmetrie des freien  $S_{12}$ -Moleküls sehr nahe kommt. Die gemessenen Schwingungsspektren (Abb. 3, Tab. 4) entsprechen genau diesen Verhältnissen.

Die Schwingungen des  $CS_2$  im  $S_{12} \cdot CS_2$  liegen bei  $651$  ( $\nu_s$ ) und  $389$  ( $\delta$ )  $cm^{-1}$ . Sie sind damit gegenüber denen des flüssigen  $CS_2$  ( $654$  und  $394$   $cm^{-1}$ ) zwar deutlich, aber doch minimal verschoben, was auf eine sehr schwache Wechselwirkung hinweist. Wird das Addukt in Gegenwart von flüssigem  $CS_2$  gemessen, treten an den entsprechenden Stellen der Spektren „Dubletts“ auf, wobei die höher frequente Bande dem freien und die tiefer liegende dem gebundenen  $CS_2$  entspricht.

Für den  $S_{12}$ -Ring ergeben sich gegenüber der früher getroffenen Zuordnung [30] folgende Änderungen. Die höchste Valenzschwingung liegt bei  $475$   $cm^{-1}$ . Diese Ramanlinie ist früher der Verunreinigung durch  $S_8$  zugeschrieben worden. Sie tritt jedoch auch dann auf, wenn wie im Addukt bei  $220$   $cm^{-1}$  kein  $S_8$  nachweisbar ist. Die Dubletts bei  $245/238$  und  $177/170$   $cm^{-1}$  im Raman-Spektrum des  $S_{12}$ , denen Einzellinien im Spektrum des  $S_{12} \cdot CS_2$  entsprechen, werden als aufgespaltene e-Schwingungen gedeutet, und für die Kraftkonstantenberechnung (siehe unten) wurden die arithmetischen Mittelwerte der entsprechenden Wellenzahlen verwendet. Bemerkenswert ist, daß die Wellenzahlen einiger Deformationsschwingungen des  $S_{12} \cdot CS_2$  mit den berechneten Wellenzahlen weit besser übereinstimmen als die des reinen  $S_{12}$  (Tabelle 4). Die Raman-Linie bei  $58$   $cm^{-1}$  im Spektrum des  $S_{12}$  (früher durch einen Fehler bei  $51$   $cm^{-1}$  angegeben) ist möglicherweise als e<sub>g</sub>-Torsionsschwingung zuzuordnen; wegen der Unsicherheit der Zuordnung wurde sie jedoch bei der Normalkoordinatenanalyse nicht berücksichtigt.

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

Differenz zwischen beobachteten und berechneten Wellenzahlen beträgt  $14$   $cm^{-1}$ . Wie der Vergleich mit den  $S_{12} \cdot CS_2$ -Spektren zeigt, kann diese Differenz zumindest teilweise auf den Einfluß der intermolekularen Wechselwirkungen im kristallinen  $S_{12}$  zurückgeführt werden.

Aus den 15 beobachteten und den 5 restlichen, berechneten Wellenzahlen wurden unter Verwendung der geometrischen Parameter [27]  $r = 205,3$  pm und  $\alpha, \beta = 106,6^\circ$  bei Annahme einer perfekten  $D_{3d}$ -Symmetrie (Abb. 2) die in Tab. 6 angegebenen thermodynamischen Funktionen berechnet. Die Hauptträgheitsmomente betragen  $I_A = I_B = 3050$  und  $I_C = 5278$  (in  $10^{40}$   $g \cdot cm^2$ ).

Tabelle 5. Urey-Bradley- und Valenzkraftkonstanten von  $S_{12}$  (in  $N/cm$ ).  $f_i$  diagonale Kraftkonstanten,  $f_{ij}$  Wechselwirkungskraftkonstanten zwischen den nächsten und  $f'_{ij}$  zwischen den übernächsten der angegebenen Koordinaten  $i$  und  $j$ .

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

Tabelle 6. Thermodynamische Funktionen von gasförmigem cyclo-Dodekaschwefel ( $S_{12}$ ) in  $J/mol \cdot K$  ( $C_p$  Molwärme,  $S^0$  Standardentropie,  $H$  Enthalpie,  $G$  freie Enthalpie).

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

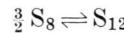
## Diskussion

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

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

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

für das Gleichgewicht



muß  $\Delta H^0$  praktisch Null sein (in der Gasphase).

Zur Berechnung der genauen, temperaturabhängigen Gleichgewichtslage ist wegen

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

die Kenntnis der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G^0$  erforderlich, die außer von der Reaktionsenthalpie  $\Delta H^0$  auch von der Entropieänderung  $\Delta S^0$  abhängt:

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

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

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

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

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

wird die  $S_{12}$ -Konzentration immer kleiner, und es ist verständlich, daß massenspektroskopisch im Schwefeldampf kein  $S_{12}$  gefunden wurde [9]. Geht man davon aus, daß  $S_{12}$  etwas energiereicher als das thermodynamisch stabile  $S_8$  sein sollte, und schreibt man die Enthalpiedifferenz nicht nur der Gitterenergie sondern (auch) der Bindungsenergie zu, so wird der Wert von  $\Delta G^0$  wegen  $\Delta H^0 > 0$  noch größer und die  $S_{12}$ -Konzentration wird noch kleiner. Wenn man andererseits annimmt, daß jede Bindung im  $S_{12}$  um 1 kJ/mol stärker ist als die im  $S_8$  ( $\Delta H^0 = 12$  kJ/mol), so steigt  $p_{S_{12}}$  bei 200 °C nur auf  $1,2 \cdot 10^{-6}$  bar an.

Nun ist  $S_{12}$  in flüssigem Schwefel bei Temperaturen oberhalb 120 °C Ramanspektroskopisch nachgewiesen [34] und in Ausbeuten von 0,1% bezogen auf  $S_8$  in reiner Form isoliert worden [6]. Das zeigt, daß für die Zusammensetzung der Schwefelschmelze nicht nur die Bildungsenthalpien und Entropien der gasförmigen Moleküle, sondern auch die Wechselwirkungen der verschiedenen Ringe  $S_n$  untereinander von entscheidender Bedeutung sind.

In Tab. 7 sind die aus schwingungsspektroskopischen Daten und den Molekülstrukturen berechneten Entropien und Molwärmern von  $S_2$ ,  $S_6$ ,  $S_7$ ,  $S_8$  und  $S_{12}$  bei 25 °C aufgeführt. Dabei ist aus Gründen der besseren Vergleichbarkeit beim  $S_2$  der nur bei diesem Molekül vorhandene Beitrag der beiden ungepaarten Elektronen zur Entropie ( $R \cdot \ln 3 = 9,1$  J/mol · K) vernachlässigt worden. Trägt man diese Werte gegen die Molekülgröße  $n$  auf, so ergeben sich zwei Geraden (Abb. 4). Die Gleichungen der Ausgleichsgeraden lauten:

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

$$C_p, 298 \text{ (J/mol · K)} = 21,00 n - 11,7, \quad n = 2 - 12.$$

Die Korrelationskoeffizienten betragen in beiden Fällen 0,999. Da diese Beziehungen offenbar unabhängig von der bei diesen fünf Molekülen sehr unterschiedlichen Molekülgeometrie und -symmetrie gelten, kann man die entsprechenden Werte für  $S_n$  ( $n = 3 - 5, 9 - 11$ ) durch Interpolation berechnen. Auf diese Weise wurden die für diese Moleküle in Tab. 7 angegebenen Zahlenwerte erhalten, die dazu dienen können, die Gleichgewichtskonzentrationen von  $S_9$ ,  $S_{10}$  und  $S_{11}$  im Dampf abzuschätzen. Die Molekülstrukturen von  $S_9$  und  $S_{11}$  sind nicht be-

Tabelle 7. Spektroskopische Entropien ( $S^0$ ) und Molwärmern ( $C_p$ ) der Schwefelmoleküle  $S_n$  ( $n = 2 - 12$ ) bei 298 K (in J/mol · K). Im Falle des  $S_2$  ist der elektronische Anteil der Entropie vernachlässigt worden. Die Werte für  $n = 3, 4, 5, 9, 10, 11$  wurden durch Interpolation erhalten [36].

	$S_{298}^0$	$C_p$		$S_{298}^0$	$C_p$
$S_2$	218,9	32,4	$S_8$	423,2	155,6
$S_3$	252	51	$S_9$	463	177
$S_4$	288	72	$S_{10}$	499	198
$S_5$	323	93	$S_{11}$	534	219
$S_6$	353,8	112,6	$S_{12}$	570,6	242,2
$S_7$	398,6	133,8			

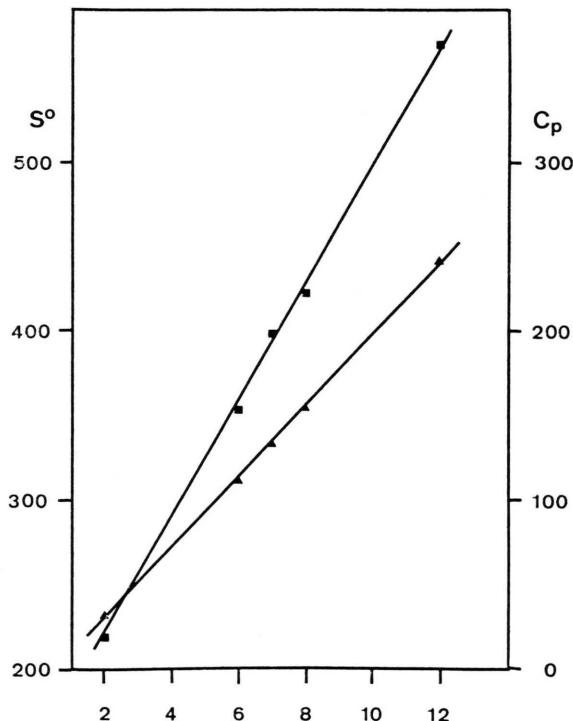


Abb. 4. Abhängigkeit der Standardentropie  $S^0$  (Quadrat) und der Molwärme  $C_p$  (Dreiecke) bei 25 °C (in J/mol · K) von Schwefelmolekülen  $S_n$  ( $n = 2 - 12$ ) von der Molekülgröße  $n$ ; vgl. auch Tabelle 7.

kannt;  $S_{10}$  ist ein Molekül von  $D_2$ -Symmetrie mit Kernabständen von 203,3 bis 207,8 pm und Torsionswinkeln von 77° und 123° [35]. Da diese Werte von denen im  $S_8$  und  $S_{12}$  beträchtlich abweichen, muß  $\Delta H^0$  für die Reaktion



größer als Null sein. Im  $S_7$  und  $S_6$  sind die Bindungen um je 4 kJ/mol schwächer als im  $S_8$  [7-9].

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

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

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