

## Eigenschaften von Schwefel-Schwefel-Bindungen<sup>[\*\*]</sup>

Von Ralf Steudel<sup>[\*]</sup>

Herrn Professor Richard C. Lord zum 65. Geburtstag gewidmet

SS-Bindungen sind außergewöhnlich flexibel und haben Eigenschaften, die bei anderen homonuclearen Bindungen bisher nur vereinzelt beobachtet wurden: die Kernabstände variieren zwischen 1.8 und 3.0 Å, die Valenzwinkel zwischen 90 und 180°, die Diederwinkel zwischen 0 und 180°, und die Bindungsenergien reichen bis 430 kJ/mol. SS-Valenzschwingungen können im Bereich 177–820 cm<sup>-1</sup> auftreten, und Kraftkonstanten von 1.4 bis 6.3 mdyn/Å wurden berechnet. Diese Vielfalt wird an Beispielen mit isolierten und kumulierten SS-Bindungen erläutert.

### 1. Einleitung

Schwefel-Schwefel-Bindungen finden sich in zahlreichen anorganischen, organischen und biologisch interessanten Verbindungen. Als eine der Ursachen dafür mag man die hohe Bindungsenergie der SS-Einfachbindung ansehen, die mit 265 kJ/mol unter allen homonuclearen Einfachbindungen an dritter Stelle steht und nur von H<sub>2</sub> (435 kJ/mol) sowie von der CC-Einfachbindung (330 kJ/mol) übertroffen wird.

Noch besser als die Bindungsenergien eignen sich zur Charakterisierung von Bindungen die Kernabstände (*d*) und die Valenzkraftkonstanten (*f<sub>r</sub>*), welche beide meistens leichter und genauer ermittelt werden können und die daher in der vorliegenden Übersicht bevorzugt Verwendung finden.

Die einfachsten Verbindungen mit SS-Einfachbindungen sind Disulfan H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> und Dimethyldisulfan (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. An diesen beiden Molekülen lassen sich bereits viele der für die Struktur von Polyschwefelverbindungen wichtigen Faktoren erkennen.

[\*] Prof. Dr. R. Steudel  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität  
1 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

[\*\*] Auszugsweise vorgetragen in der Hoechst AG, Frankfurt/Main (7. 11. 74), an der TU Berlin (2. 12. 74) sowie den Universitäten Marburg (6. 1. 75), Heidelberg (3. 2. 75), Würzburg (17. 2. 75), Erlangen-Nürnberg (18. 2. 75) und Düsseldorf (9. 4. 75, Chemiedozententagung).

### 2. Verbindungen mit isolierten SS-Einfachbindungen

#### 2.1. Disulfan

Durch Elektronenbeugung<sup>[1]</sup> und Mikrowellenspektroskopie<sup>[2]</sup> wurde festgestellt, daß H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> eine dem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> analoge Molekülstruktur (Abb. 1) besitzt.

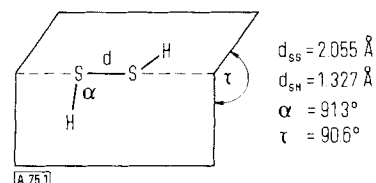


Abb. 1. Gasphasenstruktur von H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (Symmetrie C<sub>2</sub>).

Die drei Bindungen kommen durch Überlappung der Orbitale 3s, 3p<sub>x</sub> und 3p<sub>y</sub> der S-Atome mit den H1s-Orbitalen zustande (Orbitalenergien: H1s = -13.6, S3s = -20.7 und S3p = -11.7 eV)<sup>[3]</sup>. An beiden S-Atomen verbleibt danach je ein freies Elektronenpaar in dem 3p-Orbital, das zu den beiden Bindungen senkrecht ist (Abb. 2). Für die gegenseitige Orientierung dieser beiden Orbitale ergeben sich die in Abbildung 3 dargestellten Möglichkeiten.

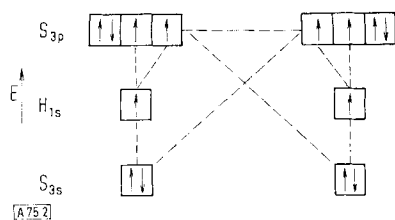


Abb. 2. Kombination der Atomorbitale des Schwefels und des Wasserstoffs zur Errichtung der Bindungen in  $\text{H}_2\text{S}_2$ .

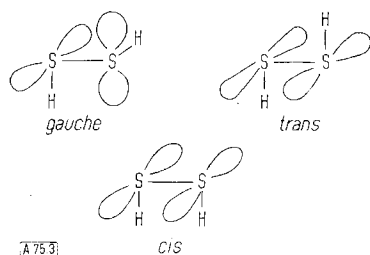


Abb. 3. Relative Orientierung der  $p_\pi$ -Elektronenpaare in  $\text{H}_2\text{S}_2$  bei verschiedenen Diederwinkeln.

Wegen der beträchtlichen Größe der  $3p_\pi$ -Orbitale kommt es zu einer Wechselwirkung, die stark vom Diederwinkel  $\tau$  abhängt. Aus der Überlappung dieser beiden Orbitale gehen zwei Molekülorbitale hervor, die beide voll besetzt sind (Abb. 4). Aufgrund der Asymmetrie der Aufspaltung wird die Destabilisierung des Systems durch die antibindenden Elektronen im  $\pi^*$ -MO nicht völlig durch die Stabilisierung der Elektronen im bindenden  $\pi$ -MO kompensiert, d.h. es resultiert eine Abstoßung und somit eine Schwächung der SS-Bindung. Bei  $\tau=0$  und  $180^\circ$  ist die Abstoßung am stärksten, während sie bei  $90^\circ$  und bei  $270^\circ$  wegen der Orthogonalität der beiden Orbitale verschwindet. Diese beiden Rotamere, die energetisch äquivalent sind, entsprechen daher jeweils einem Energieminimum. Damit wird der Diederwinkel  $\tau=90.6^\circ$  des  $\text{H}_2\text{S}_2$  verständlich.

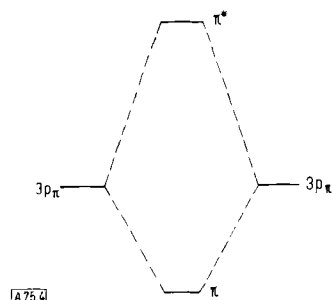


Abb. 4. Aufspaltung der beiden  $3p_\pi$ -Orbitale benachbarter S-Atome in zwei Molekülorbitale. Die Größe der Aufspaltung hängt vom Diederwinkel ab und verschwindet bei  $\tau=90^\circ$ .

Nach verschiedenen Verfahren durchgeführte quantenchemische Rechnungen ergaben die in Abbildung 5 schematisch dargestellte Abhängigkeit der Gesamtenergie vom Diederwinkel<sup>[4-9]</sup>. Das Minimum der Energie liegt bei etwa  $90^\circ$ . Bezüglich der Höhe der Rotationsbarrieren bei  $\tau=0$  und  $180^\circ$  liefer-

ten die Rechnungen zum Teil sehr unterschiedliche Werte, jedoch ergab sich in allen Fällen eine höhere Energie für die *cis*-Konfiguration (Symmetrie  $C_{2v}$ ) als für die *trans*-Konfiguration (Symmetrie  $C_{2h}$ ), was wegen der zusätzlichen Abstoßung der H-Atome bei  $\tau=0^\circ$  zu erwarten ist. Experimentell wurde die mittlere Rotationsbarriere von  $\text{H}_2\text{S}_2$  nach verschiedenen Verfahren und zum Teil unter Verwendung älterer, nicht ganz korrekter Strukturparameter zu  $8-29 \text{ kJ/mol}$  ermittelt<sup>[10-12]</sup>.

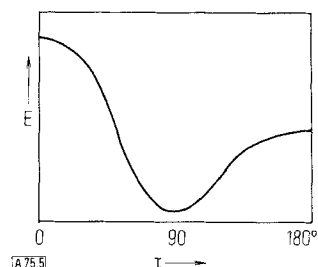


Abb. 5. Abhängigkeit der Gesamtenergie von  $\text{H}_2\text{S}_2$  vom Diederwinkel.

Das Vorstehende macht deutlich, daß das  $\text{H}_2\text{S}_2$ -Molekül bezüglich des Diederwinkels die optimale Geometrie besitzt. Dies gilt auch für den Valenzwinkel, der mit  $91.3^\circ$  ähnlich klein ist wie in  $\text{H}_2\text{S}$  ( $92.2^\circ$ <sup>[13]</sup>). Quantenchemische Rechnungen haben gezeigt, daß die Partialladungen der H-Atome in  $\text{H}_2\text{S}$  vernachlässigbar klein sind ( $<0.05e$ <sup>[14]</sup>). Zusammen mit dem geringen Raumbedarf der H-Atome erklärt dieser Befund die kleinen Valenzwinkel, da dadurch die Abstoßung  $\text{H}\cdots\text{H}$  sowie  $\text{H}\cdots\text{S}$  auf ein Minimum verringert wird<sup>[15]</sup>. Bei Substitution von H durch Organylgruppen oder elektronegative Atome (Halogene) sind jedoch wesentlich größere Winkel zu erwarten.

Aus den Werten der Winkel  $\alpha$  und  $\tau$  geht also hervor, daß sterische Behinderung und Elektronenpaarabstoßung in  $\text{H}_2\text{S}_2$  eine minimale Rolle spielen. Daher kann man die SS-Bindung als normale Einfachbindung ansehen und den Kernabstand  $d=2.055 \text{ \AA}$  als Bezugswert für die Diskussion anderer Abstände verwenden. Der Kovalenzradius des S-Atoms ergibt sich daraus zu  $1.03 \text{ \AA}$ .

## 2.2. Dimethyldisulfan

Die Struktur von  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$  ähnelt der von  $\text{H}_2\text{S}_2$ . Die durch Elektronenbeugung<sup>[16]</sup> und Mikrowellenspektroskopie<sup>[17]</sup> ermittelten Molekülparameter sind:  $d_{\text{SS}}=2.03 \text{ \AA}$ ,  $d_{\text{CS}}=1.81 \text{ \AA}$ ,  $d_{\text{CH}}=1.10 \text{ \AA}$ ,  $\alpha(\text{CSS})=103^\circ$ ,  $\tau=84^\circ$ . Der SS-Kernabstand entspricht dem einer Einfachbindung, zumal man auch bei vielen anderen Disulfanen Werte von  $2.05 \pm 0.03 \text{ \AA}$  beobachtet.

Der gegenüber  $\text{H}_2\text{S}_2$  wesentlich größere Valenzwinkel  $\alpha$  kann auf die Abstoßung zwischen den Methylgruppen und den übernächsten S-Atomen zurückgeführt werden. Die Abstände  $\text{C}\cdots\text{S}$  sind mit  $3.0 \text{ \AA}$  kleiner als der van-der-Waals-Abstand ( $3.4 \text{ \AA}$ ), was eine gegenseitige Durchdringung der beteiligten Atome zur Folge hat. Bei  $\alpha=90^\circ$  wäre der  $\text{C}\cdots\text{S}$ -Abstand sogar nur  $2.7 \text{ \AA}$ .

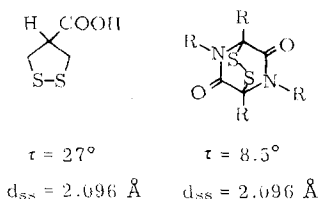
Die Änderung der Gesamtenergie in Abhängigkeit von  $\tau$  ist bei  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$  ähnlich wie bei  $\text{H}_2\text{S}_2$  (Abb. 5). Auch die berechneten<sup>[18, 19]</sup> und experimentell bestimmten<sup>[20]</sup> Rotationsbarrieren liegen in der gleichen Größenordnung.

### 2.3. Andere Disulfane

Organylsubstituierte Disulfane (RSSR) besitzen im allgemeinen eine dem  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$  entsprechende Geometrie, und  $d_{\text{SS}}$  liegt gewöhnlich bei  $2.05 \text{ \AA}$  [21].  $d_{\text{SS}}$ ,  $\alpha$  und  $\tau$  sind jedoch von R abhängig, was auf verschiedene Effekte zurückzuführen ist.

In den PE-Spektren von Diorganyldisulfanen [18, 22, 23] beobachtet man eine Aufspaltung der ersten Bande, die der Ionisierung aus einem der  $3p_\pi$ -Orbitale entspricht (Abb. 4). Diese beiden Orbitale, genauer die aus ihnen entstehenden Molekülorbitale, sind stets die obersten besetzten Orbitale im Molekül. Da die erste Bande im Spektrum von Monosulfanen (RSR) immer unaufgespalten ist, muß die Ursache der Aufspaltung in der  $p_\pi$ - $p_\pi$ -Wechselwirkung gesucht werden. Die Aufspaltung beträgt bei  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$   $0.24 \text{ eV}$ , sie wird jedoch größer, wenn der Diederwinkel wie bei  $(\text{CH}_3)_3\text{CSSC}(\text{CH}_3)_3$  durch sterische Abstoßung vergrößert wird ( $\tau = 97^\circ$ ,  $\Delta E = 0.65 \text{ eV}$ ) oder wenn die Disulfangruppe Teil eines kleinen Ringes ist, wodurch ebenfalls ein von  $90^\circ$  stark abweichender Diederwinkel erzwungen wird [z. B. bei  $(\text{CH}_2)_4\text{S}_2$ :  $\tau \approx 60^\circ$  [24],  $\Delta E = 0.95 \text{ eV}$ ].

Wird der Diederwinkel durch Einbau der Disulfangruppe in Ringmoleküle extrem verkleinert, so nimmt die Elektronenpaarabstoßung so stark zu, daß man eine deutliche Vergrößerung des SS-Kernabstandes beobachtet, beispielsweise bei den gesättigten Ringen der 1,2-Dithiolan-4-carbonsäure [25] und von Sporidesminen [26, 27]:



Für 5- und 4-gliedrige Ringe wird man den Normalwert des SS-Kernabstandes daher mit  $2.10 \text{ \AA}$  ansetzen dürfen.

Eine nach diesen Befunden an sich zu erwartende Abhängigkeit der SS-Valenzschwingung vom Diederwinkel, die 1973 postuliert [28] und im Falle von  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$  auch durch Rechnungen wahrscheinlich gemacht wurde [29], ist jedoch umstritten [30], da offenbar auch noch andere Effekte – wie z. B. die Konformation der Substituenten [31] – eine Rolle spielen.

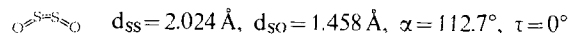
Gegenüber Substitutionen erweist sich die SS-Bindung als wesentlich empfindlicher als etwa die CC-Bindung. Folgende Beispiele zeigen den starken Einfluß von Halogenatomen:

	$d_{\text{SS}} [\text{\AA}]$	$d_{\text{SX}} [\text{\AA}]$	$\alpha [^\circ]$	$\tau [^\circ]$	Lit.
$\text{Br}-\text{S}=\text{S}-\text{Br}$	1.98	2.24	105	83.5	[32]
$\text{Cl}-\text{S}=\text{S}-\text{Cl}$	1.931	2.057	108.2	84.8	[33]
$\text{I}-\text{S}=\text{S}-\text{I}$	1.888	1.635	108.3	87.9	[34]

Diese Verbindungen besitzen die gleiche  $\text{C}_2$ -Symmetrie wie  $\text{H}_2\text{S}_2$ . Bei  $\text{FSSF}$  erreicht  $d_{\text{SS}}$  nahezu den Wert in  $\text{SSF}_2$  ( $1.86 \text{ \AA}$ ), das die kürzeste bei einer isolierbaren Verbindung beobachtete SS-Bindung enthält. Dieses Verhalten der SS-Bindung kann nicht allein auf die von Br zu F ansteigende Elektronegativität

zurückgeführt werden, da die SS-Abstände in  $(\text{CF}_3)_2\text{S}_2$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{S}_3$  und  $(\text{CCl}_3)_2\text{S}_3$  mit  $2.03$ – $2.07 \text{ \AA}$  [35, 36] normal sind, obwohl die Elektronegativitäten von  $\text{CF}_3$  und  $\text{CCl}_3$ , die aus dem induktiven Effekt bei anderen Schwefelverbindungen abgeleitet wurden [37], etwa  $3.7$  bzw.  $3.1$  betragen und damit zwischen denen von F und Cl liegen.

Den substituierten Disulfanen verwandt ist auch das kürzlich entdeckte  $\text{S}_2\text{O}_2$ , das in der Gasphase überraschenderweise planar ist [38]:



### 2.4. Zur Variation der SS-Abstände in substituierten Disulfanen

Verschiedene MO-theoretische Betrachtungen von  $\text{H}_2\text{S}_2$  haben übereinstimmend die in Abbildung 6 dargestellte Reihenfolge und  $\tau$ -Abhängigkeit der Molekülorbitale ergeben, die hauptsächlich aus den Atomorbitalen  $1s$ ,  $3s$ ,  $3p_x$ ,  $3p_y$  und  $3p_z$  konstruiert wurden [6, 8, 18]. In gewissem Umfang sind auch die  $3d$ -Orbitale des S-Atoms beteiligt, vor allem an den untersten unbesetzten MOs. Die beiden obersten besetzten Orbitale ( $3b$  und  $4a$ ) sind bezüglich der SS-Bindung antibindend. Dieser Charakter und die in Abbildung 6 gezeigte  $\tau$ -Abhängigkeit ändern sich nicht, wenn H durch  $\text{CH}_3$  ersetzt wird [8]. Werden nun durch elektronegative Substituenten Elektronen abgezogen, so vermindert sich zuerst die Besetzung dieser beiden antibindenden Orbitale und die SS-Bindung wird stärker.

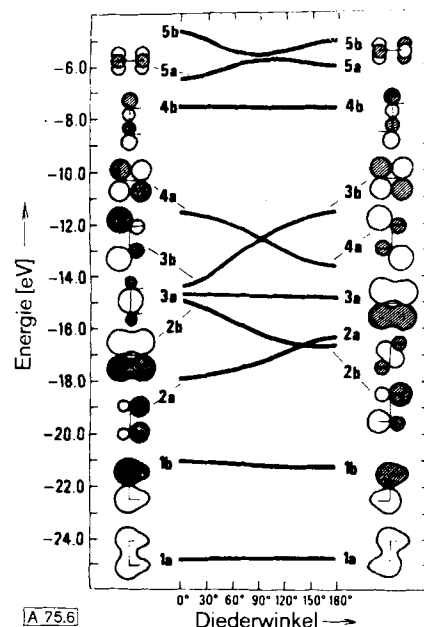


Abb. 6. Berechnete Orbitale für das Molekül  $\text{H}_2\text{S}_2$  und Abhängigkeit der MO-Eigenwerte vom Diederwinkel. Die schraffierten und nicht schraffierten Regionen der MOs haben verschiedene Vorzeichen. Im Grundzustand sind alle MOs bis auf  $4b$ ,  $5a$  und  $5b$  doppelt besetzt [8].

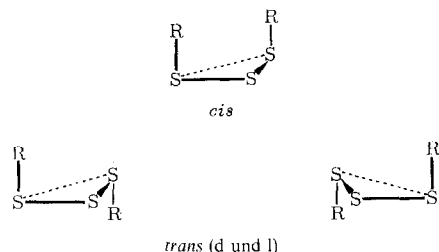
Andererseits ist auch das niedrigste unbesetzte MO von  $\text{H}_2\text{S}_2$  ( $4b$ ) bezüglich der SS-Bindung antibindend. Substituenten, die Elektronen in die  $\text{S}_2$ -Einheit delokalisieren, sollten daher die SS-Bindung schwächen. Auf diese Weise lassen sich die Abweichungen der Kernabstände in Disulfanen vom Normalwert  $2.055 \text{ \AA}$  qualitativ interpretieren.

### 3. Verbindungen mit kumulierten SS-Bindungen

#### 3.1. Strukturen

Von den vielen Verbindungen mit Schwefelketten sind die Polysulfane  $H_2S_n$  sowie die Dihalogensulfane  $S_nCl_2$  und  $S_nBr_2$  (alle mit  $n > 2$ ) strukturell noch nicht aufgeklärt; Fluor-<sup>[39]</sup> und Jodpolysulfane<sup>[40]</sup> sind instabil und können nicht rein erhalten werden. Jedoch gibt es zahlreiche Diorganylpolysulfane  $R_2S_n$ , an denen Strukturuntersuchungen ausgeführt wurden. Auch homocyclische<sup>[41]</sup> und heterocyclische<sup>[42]</sup> Verbindungen mit kumulierten SS-Bindungen sind bekannt.

Bei den Trisulfanen vom Typ  $R-S-S-S-R$  sind folgende geometrische Anordnungen möglich:



Die beiden *trans*-Formen verhalten sich zueinander wie Bild und Spiegelbild (d- und l-Form). Man kennt sowohl *cis*- als auch *trans*-Trisulfane. Bei längeren Schwefelketten kann die Anordnung entweder all-*trans* oder all-*cis* oder auch in bestimmter Weise (als „Motiv“ bezeichnet) abwechselnd *cis* oder *trans* sein, wobei dann noch d-*trans* von l-*trans* zu unterscheiden ist. Eine all-*cis*-Anordnung liegt in  $S_8$ <sup>[43]</sup> vor, und auch für andere kleine, nicht-planare Ringe ist diese Anordnung aus geometrischen Gründen notwendig. Nachgewiesen wurde sie bisher aber nur für  $S_6$ <sup>[44]</sup>, da die Strukturen von  $S_7$ ,  $S_9$ ,  $S_{10}$  und  $S_{11}$  noch nicht aufgeklärt sind<sup>[45]</sup>.  $S_{12}$  ist der bisher kleinste Ring mit einer regelmäßig alternierenden *cis-trans*-Anordnung<sup>[46, 47]</sup> (Abb. 7).  $\alpha$ - $S_{18}$ ,  $\beta$ - $S_{18}$  und  $S_{20}$  enthalten kompliziertere Motive<sup>[47]</sup>.



Abb. 7. Strukturen von  $S_6$ ,  $S_8$  und  $S_{12}$ . Die Atome liegen abwechselnd in zwei bzw. drei zueinander parallelen Ebenen.

Tabelle 1. Kernabstände  $d_{SS}$  und  $q$ , Valenzwinkel  $\alpha$ , Diederwinkel  $\tau$ , Valenzkraftkonstanten  $f_r$  sowie Wechselwirkungskonstanten  $f_{rr}$  für  $S_8$ ,  $S_{12}$  und  $S_6$ .

	$S_8$	$S_{12}$	$S_6$
$d_{SS}$ [Å]	2.060 [a]	2.053	2.057
$q$ [Å]	3.33	3.29	3.20
$\alpha$ [°]	108.0 [a]	106.6	102.2
$\tau$ [°]	98.8 [b]	87.5 [b]	74.5 [b]
$f_r$ [mdyn/Å]	2.37	2.37	2.24
$f_{rr}$ [mdyn/Å]	0.61	0.58	0.53

[a] Korrigiert für Librationen (unkorrigierte Werte:  $d_{SS} = 2.047$  Å,  $q = 3.32$  Å,  $\alpha = 108.1^\circ$ ,  $\tau = 98.6^\circ$ ).

[b] Vom Autor aus  $\alpha$  berechnet.

Bei symmetrischen Ringmolekülen wie  $S_6$ ,  $S_8$  und  $S_{12}$ , deren Strukturdaten in Tabelle 1 angegeben sind, sind die Valenz-

und Diederwinkel nicht mehr unabhängig voneinander, da ein Ringschluß bei gegebenem  $\alpha$  nur bei einem ganz bestimmten, von der Ringgröße und dem Motiv abhängigen Wert von  $\tau$  möglich ist<sup>[48]</sup>. Daher kann sich unter Umständen nicht mehr der optimale, d. h. der dem Minimum des Torsionspotentials entsprechende Diederwinkel einstellen. Dieser optimale Diederwinkel beträgt bei Schwefelketten und -ringen nicht mehr  $90^\circ$ , da sich in diesen Strukturen auch die  $p_\pi$ -Orbitale übernächster Atome überlappen, und zwar am meisten bei  $\tau = 90^\circ$  oder  $270^\circ$  (vgl. Abb. 8). Man kann daher erwarten, daß der optimale Diederwinkel etwas größer oder kleiner als  $90^\circ$  ist. Leider sind keine Strukturen von gasförmigen Verbindungen mit Schwefelketten bekannt. Aus den durch Elektronenbeugung ermittelten Strukturen von  $S_2Cl_2$  und  $S_2Br_2$ , bei denen die gleiche Wechselwirkung vorliegt, geht jedoch hervor, daß das Energieminimum bei  $\tau \approx 85^\circ$  erreicht wird.

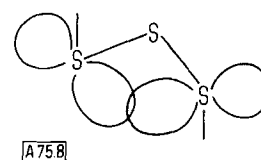


Abb. 8. Wechselwirkung der  $3p_\pi$ -Orbitale übernächster Atome in Schwefelketten.

Wegen der Elektronenpaarabstoßung zwischen übernächsten Atomen ist auch der Valenzwinkel  $\alpha$  in Schwefelketten und -ringen von  $90^\circ$  verschieden. In den meisten Fällen liegt er in der Nähe von  $106^\circ$ . Das farblose, diamagnetische Kation  $S_4^{2+}$  zeigt jedoch, daß Schwefelringe auch mit völlig verschiedenen  $\alpha$ - und  $\tau$ -Werten beständig sein können.  $S_4^{2+}$  besitzt aufgrund seines Raman-Spektrums<sup>[49]</sup> und der Analogie zu den quadratisch-planaren Ionen  $Se_4^{2+}$  und  $Te_4^{2+}$  wahrscheinlich die Symmetrie  $D_{4h}$ . Damit sind  $\alpha = 90^\circ$  und  $\tau = 0^\circ$ .  $d_{SS}$  läßt sich aus den Wellenzahlen der Valenzschwingungen ( $a_{1g}$ : 584,  $b_{1g}$ : 530,  $e_u$ : 460  $cm^{-1}$ ) nach Gleichung (4) zu 2.00 Å abschätzen<sup>[50]</sup>. Dieser Wert entspricht der bei diesem Ion anzunehmenden 4-Zentren- $\pi$ -Bindung (vgl. Abb. 9).

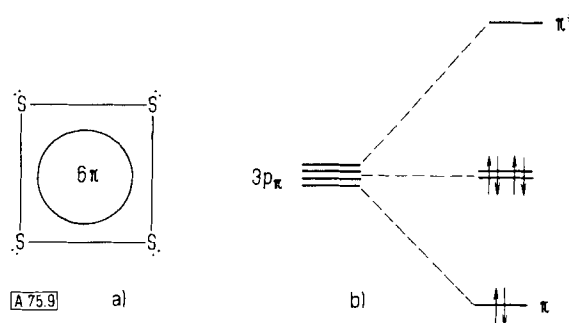


Abb. 9. Struktur des Ions  $S_4^{2+}$  (a) und Aufspaltung der vier  $3p_\pi$ -Atomorbitale (b).

Trotz der unterschiedlich starken Elektronenpaarabstoßung zwischen nächsten und übernächsten Nachbaratomen sind die SS-Abstände in  $S_8$ ,  $S_{12}$  und  $S_6$  nahezu konstant, wenngleich ein geringer Trend im Sinne einer Bindungsschwächung zu erkennen ist, wenn man die unkorrigierten Werte vergleicht.

Der Abstand  $q$  zwischen übernächsten Atomen ist bei  $S_8$  am größten und bei  $S_6$  am kleinsten, was den Stabilitätsverhältnissen entspricht (Tabelle 1).

### 3.2. Kraftkonstanten

$S_6$ ,  $S_8$  und  $S_{12}$  sind hier von besonderem Interesse, da an diesen Verbindungen erstmals genaue Kraftkonstanten für kumulierte SS-Bindungen ermittelt werden konnten. Die Berechnungen basieren in allen drei Fällen auf der Verwendung eines modifizierten Urey-Bradley-Kraftfeldes. Aus den zunächst erhaltenen Urey-Bradley-Kraftkonstanten wurden Valenzkraftkonstanten berechnet, die ein Maß für die abstands- und winkelerhaltenden Kräfte im Molekül sind<sup>[51–53]</sup>:

$f_r$  Bindungsdehnung

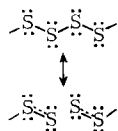
$f_{rr}$  Wechselwirkung benachbarter Bindungen

Aus den Werten in Tabelle 1 erkennt man, daß die abstands-erhaltenden Kräfte der SS-Bindung wesentlich geringer sind als die der CC-Einfachbindung ( $f_r(C-C) \approx 4.4 \text{ mdyn/Å}^{[54]}$ ). Die SS-Bindung ist also weicher als die CC-Bindung, da die Einwirkung einer bestimmten Kraft bei ihr zu einer größeren Dehnung oder Stauchung führt. Daher ist nicht verwunderlich, daß induktive und andere Effekte die SS-Bindung viel stärker beeinflussen, als man es aufgrund von Erfahrungen mit Kohlenstoffverbindungen erwartet.

Für  $H_2S_2$  und  $(CH_3)_2S_2$  wurde  $f_r(SS)$  unter vereinfachenden Annahmen, die wegen des Mißverhältnisses zwischen der Zahl der beobachteten Molekülschwingungen und der Zahl der Kraftkonstanten notwendig sind, zu 2.5 bzw. 3.1 mdyn/Å berechnet<sup>[55, 56]</sup>.

Bei  $S_8$ ,  $S_{12}$  und  $S_6$ , deren thermische und wahrscheinlich auch thermodynamische Stabilität in dieser Reihenfolge abnimmt, spiegeln die Werte von  $f_r$  die Stabilitätsverhältnisse richtig wider, d. h. die Bindungsstärke ist bei  $S_8$  am größten.

Überraschend hoch ist der Wert der Wechselwirkungskonstanten  $f_{rr}$ . Diese Konstante erfaßt den Einfluß einer Bindungsdehnung oder -stauchung auf die benachbarten Bindungen. Der positive Wert bedeutet, daß die Dehnung einer SS-Bindung zur Verkürzung der anliegenden Bindungen führt, was man mit der Annahme deuten kann, daß sich die Valenzelektronen während der Schwingung umordnen:



$f_{rr}(SS)$  ist mit 0.5–0.6 mdyn/Å sehr viel größer als z. B.  $f_{rr}(C-C) = 0.10 \text{ mdyn/Å}^{[54]}$ , und selbst bei vergleichbaren Verbindungen wie  $SiCl_4$  (0.23),  $PCl_3$  (0.29) und  $SCl_2$  (0.16) findet man durchweg kleinere Werte<sup>[57]</sup>. Die starke Bindungswechselwirkung muß daher als eine charakteristische Eigenschaft von kumulierten Schwefelbindungen betrachtet werden. Konsequenzen des hohen Wertes von  $f_{rr}$  sind:

1. Wird eine SS-Bindung in einer Schwefelkette durch Substituenteneffekte gedehnt, so verkürzen sich die Nachbarbindungen, d. h. die Kernabstände alternieren.

2. SS-Bindungen in Schwefelketten sind noch weicher als dem Wert von  $f_r$  entspricht, da für eine Abstandsänderung bei gleichzeitiger Kontraktion der Nachbarbindungen(n) näherungsweise nur noch die Kraft  $f_r - f_{rr}$  aufzuwenden ist.

3. Die Dissoziationsenergie für die Spaltung einer Bindung in einer Schwefelkette ist wesentlich geringer als die Bindungsenergie (das arithmetische Mittel aller Dissoziationsenergien), da durch die Verstärkung der Nachbarbindung(en) Energie gewonnen wird.

Beweise für diese Thesen finden sich in den folgenden Abschnitten.

Zwischen der Valenzkraftkonstante  $f_r$  und dem SS-Kernabstand besteht der Zusammenhang

$$f_r \cdot d^{7.26} = 460 \quad (1)$$

der bei doppelt logarithmischer Darstellung zu einer Geraden führt (Abb. 10). Diese Gerade

$$\log f_r = 2.663 - 7.26 \log d \quad (2)$$

( $d$  in Å,  $f_r$  in mdyn/Å) gilt sowohl für isolierte als auch für kumulierte SS-Bindungen<sup>[50]</sup>. Anhand dieser Beziehung kann man Näherungswerte von  $f_r$ , die unter vereinfachenden Annahmen berechnet wurden, überprüfen. So wurde  $f_r$  für  $SSF_2$  ( $d_{SS} = 1.86$ ) zu 5.0<sup>[58]</sup> und für  $S_2O$  ( $d_{SS} = 1.88$ ) zu 4.7 mdyn/Å<sup>[59]</sup> ermittelt, was mit Gleichung (2) gut übereinstimmt (ber.: 5.1 bzw. 4.7 mdyn/Å).

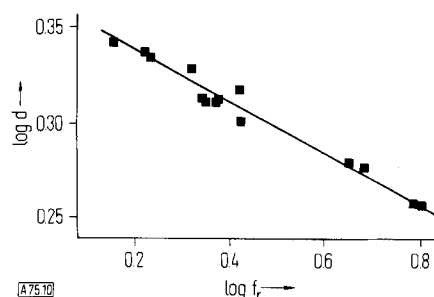


Abb. 10. Abhängigkeit der Kraftkonstanten  $f_r$  [mdyn/Å] von SS-Bindungen vom Kernabstand  $d$  [Å].

### 3.3. Wellenzahlen $\nu_{SS}$

Gleichung (1) läßt vermuten, daß auch zwischen  $\nu_{SS}$  und  $d_{SS}$  ein Zusammenhang besteht. Bei zweiatomigen Molekülen oder Ionen ( $S_2$ ,  $S_2^-$ ,  $S_2^{2-}$  etc.) ist  $\nu_{SS}$  allein von  $f_r$  abhängig, und bei der Auftragung von  $\nu_{SS}$  für  $BaS_2$  und sieben verschiedene Zustände von  $S_2$  gegen  $d_{SS}$  erhält man eine Gerade, die der Gleichung

$$d_{SS} = 2.57 - 9.47 \cdot 10^{-4} \cdot \nu_{SS}; \quad 400 < \nu_{SS} < 820 \quad (3)$$

entspricht<sup>[50]</sup> ( $\nu_{SS}$  in  $\text{cm}^{-1}$ ,  $d$  in Å; vgl. Abb. 11).

Die Schwingungsfrequenzen kumulierter SS-Bindungen werden nicht nur von  $f_r$ , sondern auch von  $f_{rr}$  bestimmt, weswegen man für solche Systeme eine zweite Beziehung erhält, solange  $f_{rr}$  ungefähr konstant ist (Abb. 11). Dies ist bei den Schwefelringen der Fall, und für  $S_6$ ,  $S_8$ ,  $S_{12}$  und  $S_8O$  gilt<sup>[50]</sup>:

$$d_{SS} = 2.53 - 1.041 \cdot 10^{-3} \cdot \nu_{SS}; \quad 300 < \nu_{SS} < 530 \quad (4)$$

Diese Gleichung kann dazu dienen, aus den Schwingungsspektren strukturell noch nicht untersuchter Verbindungen mit kumulierten SS-Bindungen SS-Kernabstände abzuleiten. Auf diese Weise wurden zum Beispiel für  $S_7$  Abstände zwischen 2.00 und 2.15 Å erhalten<sup>[60]</sup>.

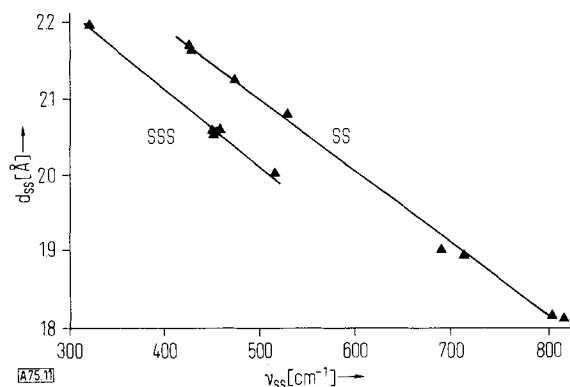


Abb. 11. Abhängigkeit der Valenzschwingung  $\nu_{ss}$  von Schwefel-Schwefel-Bindungen vom Kernabstand  $d$ . Die obere Kurve (SS) gilt für zweiatomige, die untere (SSS) für drei- und mehratomige Moleküle  $S_n$ .

Wenn eine SS-Bindung wie in  $H_2S_2$ ,  $(CH_3)_2S_2$ ,  $S_2O$  und  $SSF_2$  von Heterobindungen flankiert wird, gilt weder Gleichung (3) noch (4), sondern die Wellenzahlen  $\nu_{ss}$  liegen dann zwischen den beiden Geraden in Abbildung 11.

### 3.4. Dissoziations- und Bindungsenergien

$H_2S_2$  und aliphatische Disulfane enthalten die beständigsten bisher bekannten SS-Einfachbindungen mit Dissoziationsenergien  $D(SS)$  von  $H_2S_2$ : 272,  $(CH_3)_2S_2$ : 281,  $(C_2H_5)_2S_2$ : 289,  $(n-C_3H_7)_2S_2$ : 285 kJ/mol<sup>[61]</sup>; diese Werte sind auf etwa  $\pm 25$  kJ/mol genau.

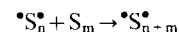
Die Dissoziationsenergien von Tri-, Tetra- und anderen Polysulfanen sind wesentlich kleiner. Beispielsweise beträgt  $D(SS)$  für die zentrale Bindung in  $(CH_3)_2S_4$  nur 151 kJ/mol<sup>[62]</sup>, und bei  $S_8$  wurde die erste Dissoziationsenergie, d. h. die Energie der Ringöffnungsreaktion, zu  $138 \pm 4$  kJ/mol ermittelt<sup>[63–66]</sup>. Diese Befunde werden mit der bereits diskutierten Stabilisierung der bei der Homolyse entstehenden Radikale erklärt, in denen das ungepaarte Elektron an einer  $\pi$ -Bindung teilnimmt, sofern noch mindestens eine SS-Bindung vorhanden ist<sup>[67, 68]</sup>.

In den Radikalen  $-S-S^\bullet$  sind die beiden obersten besetzten Molekülorbitale entsprechend Abbildung 4 nur noch mit insgesamt drei Elektronen besetzt, woraus sich eine  $\pi$ -Partialbindung ergibt. Die durch diese Bindung gewonnene Energie wird bei der Dissoziation eingespart. Beim Radikalanion  $S_3^-$  ist diese Mehrfachbindung direkt an den Werten von  $\nu_{ss}$  bzw.  $d_{ss}$  (s. Abschnitt 4.1) erkennbar.

Eine Folge der leichten Homolyse von kumulierten SS-Bindungen ist, daß man in flüssigem Schwefel schon ab 172 °C ESR-spektroskopisch freie Radikale nachweisen kann<sup>[65, 69]</sup>. Außerdem wird so verständlich, warum sich viele Polyschwefelverbindungen schon beim gelinden Erhitzen zersetzen ( $S_6$ ,  $S_7$ ,  $S_8$ ,  $S_{10}$ ,  $S_{11}$ ,  $S_{12}$ ,  $H_2S_n$ ,  $S_nCl_2$ ,  $R_2S_n$  mit  $n > 4$ ). Für die Umwandlung von polymerem Schwefel („crystex“) in  $S_8$  wurde eine Aktivierungsenergie von  $\geq 130$  kJ/mol ermittelt, was der Dissoziationsenergie von  $S_8$  entspricht, d. h. die Homolyse einer SS-Bindung ist tatsächlich der geschwindigkeitsbestim-

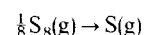
mende Schritt<sup>[70]</sup>. Die Halbwertszeit der Umwandlung beträgt bei 76 °C 50 h und bei 92 °C 1 h. Als Konkurrenzreaktion ist allerdings bei vielen  $S_n$ -Systemen eine heterolytische Ringöffnung<sup>[71]</sup>, katalysiert durch  $H_2S$ ,  $SO_2$ , Amine und andere Verbindungen, in Betracht zu ziehen.

Untersuchungen über die Polymerisation des flüssigen Schwefels haben ergeben, daß die Enthalpie der Reaktion



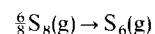
d. h. der Reaktion von Radikalen mit Ringen, außerordentlich klein ist (13 kJ/mol<sup>[64]</sup>). Dies bietet eine zusätzliche Erklärung für die Instabilität vieler  $S_n$ -Verbindungen, da nach einer durch Licht oder Wärme ausgelösten Homolyse einer SS-Bindung eine Art Kettenreaktion möglich ist.

Aus der Enthalpie der Reaktion



läßt sich die mittlere Bindungsenergie für  $S_8$  zu 265 kJ/mol ermitteln<sup>[72–75]</sup>. Den gleichen Wert findet man auch für Sulfane  $H_2S_n$ <sup>[73, 76]</sup> sowie aliphatische Di- und Polysulfane  $R_2S_n$ <sup>[20]</sup>.

Die Bildungsenthalpie des gegenüber  $S_8$  sehr labilen  $S_6$  entsprechend



beträgt etwa 26 kJ/mol<sup>[72]</sup>, d. h. in  $S_6$  ist jede Bindung nur um ca. 4 kJ/mol schwächer als in  $S_8$ . Die noch nicht bekannte Enthalpiedifferenz zwischen  $S_8$  und  $S_{12}$  muß aufgrund der identischen Werte von  $f_r$  sehr klein sein, was auch der Beobachtung entspricht, daß  $S_{12}$  bei 25 °C vollkommen beständig ist<sup>[77]</sup>.

## 4. SS-Bindungen mit Koordinationszahlen < 2 und > 2 an den S-Atomen

### 4.1. Koordinationszahl 1

Schwefelatome mit der Koordinationszahl 1 findet man in einer Reihe von Ionen  $S_n^{2-}$ , im Thiosulfat  $S_2O_3^{2-}$  und in folgenden Verbindungen mit SS-Mehrfachbindungen:

	$d_{ss}$ [Å]	$f_r(SS)$ [mdyn/Å]	Lit.
$S_3^{2-}$	1.892	4.9	[78]
$S_2O_3^{2-}$	1.882	4.7	[59, 79]
$S_2F_2$	1.860	5.0	[34, 58]

In diesen Molekülen, die dem  $O_2$ ,  $SO_2$  und  $SOF_2$  entsprechen, ist das einfach koordinierte S-Atom an je einer  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindung beteiligt und verfügt über ein Elektronenoktett.  $S_2$  besitzt eine dem  $O_2$  analoge Elektronenkonfiguration, die einer Doppelbindung entspricht. Die Moleküleigenschaften stimmen mit dieser Beschreibung überein ( $D_{298} = 429$  kJ/mol). Einer der angeregten Zustände von  $S_2(^3\Sigma_u^-)$  weist mit 1.810 Å die kürze-

ste und mit  $f_r=6.3$  mdyn/Å die stärkste bisher beobachtete SS-Bindung auf<sup>[78]</sup>.

Eine Mittelstellung zwischen den im Schwefeldampf nachweisbaren Molekülen  $S_2$  und  $S_3$  und den im folgenden behandelten Ionen  $S_2^{2-}$  und  $S_3^{2-}$  nehmen die Radikalanionen  $S_2^-$  und  $S_3^-$  ein, die spektroskopisch eindeutig identifiziert wurden<sup>[80-84]</sup>.  $S_3^-$  ist für die blaue Farbe von Ultramarinen verantwortlich. Aus den raman-spektroskopisch beobachteten Valenzschwingungen dieser Teilchen kann man nach Gleichung (3) bzw. (4) die Kernabstände berechnen<sup>[50]</sup>.

	$\nu_{ss}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$d_{ss}$ [Å]
$S_2^-$	600	2.00
$S_3^-$	$\left. \begin{matrix} 580 \\ 533 \end{matrix} \right\}$	1.95

Danach liegen in beiden Ionen Mehrfachbindungen vor, wie auch aufgrund eines Vergleichs in den beiden Reihen  $S_2/S_2^-$  /  $S_2^{2-}$  und  $S_2O/S_3^-/S_3^{2-}$  zu erwarten ist.

$\pi$ -Bindungen der soeben erörterten Art werden nur unter besonderen Bedingungen gebildet. Ohne Elektronenmangel geht das einfach koordinierte S-Atom lediglich eine  $\sigma$ -Bindung ein:

	Verbindung	$d_{ss}$ [Å]	$\alpha$ [°]	$\tau$ [°]	Lit.
	$SrS_2$	2.08			[85]
	$BaS_2$	2.124			[85]
	$SrS_3$	2.050	106.6		[85]
	$BaS_3$	2.076	114.9		[85]
	$Na_2S_4$ (a)	2.074	109.8 (a)	97.8 (a)	[86]
	$BaS_4 \cdot H_2O$ (b)	2.061	104.1 (b)	76.4 (b)	[87]
		2.074			

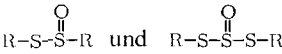
Die Strukturen der Polysulfid-Ionen zeigen, daß S-Atome auch bei Elektronenüberschuß nur eine geringe Neigung haben, ihre freien Elektronenpaare über koordinative  $\pi$ -Bindungen in Orbitale der Nachbaratome zu delocalisieren. Diese Tendenz geht im übrigen auch aus den Strukturen von  $(SiH_3)_2S^{[88]}$  und  $(GeH_3)_2S^{[89]}$  hervor, die im Gegensatz zu  $(SiH_3)_2O$  und  $(GeH_3)_2O$  keine Anzeichen von  $\pi$ -Bindungen aufweisen. Die Ionen  $S_2O_3^{2-}$  und  $CH_3SO_2S^-$ , die ein stark negativ geladenes S-Atom neben einem stark positiv geladenen enthalten, sind davon ausgenommen:

	Verbindung	$d_{ss}$ [Å]	Lit.
	$K_2S_2O_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$	2.00	[90]
	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	1.95	[91]
	$NaSSO_2CH_3 \cdot H_2O$	1.98	[92]

In diesen beiden Fällen ist offenbar eine partielle SS- $\pi$ -Bindung vorhanden, da die kurzen Abstände nicht auf die hohe Koordinationszahl des einen S-Atoms zurückgeführt werden können (vgl. Abschnitt 4.3).

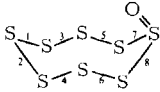
## 4.2. Koordinationszahl 3

Die einfachsten Verbindungen dieser Art sind vom Typ



Solche Moleküle sind mit  $R = \text{Organyl}$  bekannt, ihre Strukturen wurden bisher aber noch nicht bestimmt.

Die interessanteste Verbindung mit dreifach koordiniertem Schwefel ist  $S_8O$ , dessen Struktur und Bindungsverhältnisse detailliert untersucht wurden. Das Molekül ähnelt dem  $S_8$ -Ring des rhombischen Schwefels, jedoch sind die SS-Abstände stark differenziert, und zwar symmetrisch zur Spiegelebene des Moleküls:



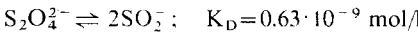
Bindung	$d_{ss}$ [Å]	$\nu_{ss}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$f_r$ [mdyn/Å]
1, 2	2.05	$\left\{ \begin{matrix} 423, 438, \\ 474, 474 \end{matrix} \right\}$	2.27
3, 4	2.07		
5, 6	2.00	512, 516	2.66
7, 8	2.20	300, 340	1.45

Aus den Kernabständen<sup>[93]</sup> und Kraftkonstanten<sup>[94]</sup> geht hervor, daß die Einführung des O-Atoms drastische Veränderungen der benachbarten SS-Bindungen hervorruft, und zwar wegen der Bindungswechselwirkung in alternierender und mit zunehmendem Abstand vom O-Atom allmählich abklingender Weise.

Zwei bekannte Schwefelderivate mit  $KZ = 3$  sind das Dithionit- und das „Disulfit“-Ion:

	Verbindung	$d_{ss}$ [Å]	$\nu_{ss}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Lit.
	$Na_2S_2O_4$	2.39	229	[95, 96]
	$K_2S_2O_5$	2.209	310	[97, 98]

Beide Anionen enthalten extrem schwache SS-Bindungen, was die chemischen Eigenschaften ihrer Salze bestimmt. So dissoziiert  $S_2O_4^{2-}$  in  $H_2O$  schon bei 25°C in Radikalanionen<sup>[99]</sup>:



$SO_2^-$  ist valenz-isoelektronisch mit  $S_3^-$  (vgl. Abschnitt 4.1).

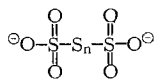
Die zentrale Bindung in  $S_2O_4^{2-}$  ist die längste „tragende“ SS-Bindung, worunter eine Bindung verstanden wird, bei deren Dissoziation zwei Molekülbruchstücke entstehen.

## 4.3. Koordinationszahlen > 3

Bindungen zwischen zwei- und vierfach koordinierten S-Atomen liegen in folgenden Sulfanoxiden vor:

	R	d <sub>SS</sub> [Å]	Lit.
	<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	2.09	[100]
	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub>	2.048	[101]
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (n=1)	2.07	[102]
	CH <sub>3</sub> (n=2)	$\begin{cases} 2.06 \text{ (S-S)} \\ 2.10 \text{ (S-SO}_2\text{)} \end{cases}$	[103]

Anorganische Analoga sind die Polythionat-Ionen:



Bei fünf entsprechenden Salzen mit n=2, 3 oder 4 sind die Abstände d(S—SO<sub>3</sub>) mit 2.11–2.12 Å deutlich größer als die Abstände d(S—S) mit 2.02–2.05 Å<sup>[104–108]</sup>.

Auch wenn beide S-Atome hohe Koordinationszahlen aufweisen und nicht mehr selbst über freie Elektronenpaare verfügen, sind die SS-Bindungen länger als normal. Dies folgt aus den Strukturen einiger Dithionate und des S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>:

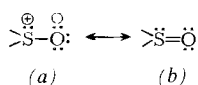
Verbindung	d <sub>ss</sub> [Å]	v <sub>ss</sub> [cm <sup>-1</sup> ]	Lit.
Li <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2.14	281	[109–112]
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O,	2.15		
K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ,			
SrS <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O		247	[113, 114]
S <sub>2</sub> F <sub>10</sub>	2.21		

#### 4.4. Ursachen für die Schwächung der SS-Bindung durch Erhöhung der Koordinationszahl

Für die großen SS-Abstände der in den Abschnitten 4.2 und 4.3 aufgeführten Verbindungen kann man als Ursachen diskutieren:

1. Für die Erhöhung der Koordinationszahl an der SS-Bindung kommen nach bisheriger Erfahrung nur O, F und Cl in Frage. Alle entsprechenden Verbindungen sind daher mit freien Elektronenpaaren überladen, und deren Abstoßung muß eine wichtige Rolle spielen. Da jedoch die SF-Abstände in SF<sub>2</sub> und SOF<sub>2</sub> sowie die SN-Abstände in S[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> und SO[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> jeweils identisch sind, obwohl auch hier nichtbindende Elektronenpaare benachbart sind, ist offenbar eine weiche Bindung (kleines *f<sub>r</sub>*) – wie sie S mit S und Cl, nicht aber mit F, O, N oder C bildet – Voraussetzung für die Bindungsdehnung. Tatsächlich ist auch d(SCl) in SOCl<sub>2</sub> (2.08 Å) etwas größer als in SCl<sub>2</sub> (2.01 Å)<sup>[114]</sup>.

2. In den meisten Verbindungen mit KZ>2 stehen sich zwei positiv geladene S-Atome gegenüber, woraus ebenfalls eine Abstoßung resultiert. Die positive Ladung ist bei den SO-Derivaten nicht nur auf die Elektronegativitätsdifferenz, sondern auch auf Grenzstrukturen vom Typ (a) zurückzuführen.



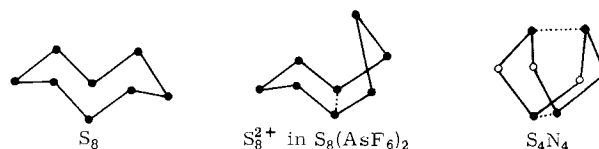
3. Die interessanteste Begründung für die sehr langen SS-Bindungen im Dithionit-Ion und analogen Verbindungen geht

von einer teilweisen Delokalisierung der nichtbindenden O-Elektronenpaare in ein bezüglich der SS-Bindung antibindendes Molekülorbital aus<sup>[115, 116]</sup>. Damit verbunden sind eine Verstärkung der SO- und eine Schwächung der SS-Bindungen, was genau den Beobachtungen entspricht.

## 5. Extrem lange SS-Bindungen

### 5.1. Ringüberbrückende Bindungen

In S<sub>8</sub> beträgt der Abstand zweier Atome, die durch eine maximale Zahl von Bindungen getrennt sind, 4.7 Å. Durch Oxidation erhält man aus S<sub>8</sub> das ebenfalls cyclische Ion S<sub>8</sub><sup>2+</sup>, in dem der ringüberbrückende Abstand S...S nur noch 2.86 Å beträgt, was eindeutig einer Teilbindung entspricht, die zu den übrigen SS-Bindungen π-Symmetrie besitzt<sup>[117]</sup>. Durch diese Bindung werden die Valenzwinkel an den beiden Ecken des Ringes, die von der S...S-Bindung am weitesten entfernt sind, von 106° in S<sub>8</sub> auf 93° verengt:

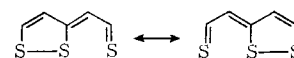


Die Strukturen von S<sub>8</sub> und S<sub>8</sub><sup>2+</sup> stehen in engem Zusammenhang mit der Struktur von S<sub>4</sub>N<sub>4</sub><sup>[118]</sup>, das einen Käfig mit zwei S...S-Teilbindungen repräsentiert. Diese beiden Bindungen werden nicht nur durch die SS-Abstände von 2.58 Å nahegelegt, sondern auch durch MO-Rechnungen<sup>[119, 120]</sup> bestätigt, wonach die Käfigstruktur von S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> hauptsächlich auf die Anziehung zwischen den S-Atomen zurückzuführen ist. Aufgrund der Molekülgeometrie, wonach die SS-Bindungen senkrecht zu den benachbarten SN-Bindungen orientiert sind, muß man annehmen, daß es sich um p-p-Bindungen handelt, während an den SN-Bindungen 3s-, 3p- und 3d-Orbitale der S-Atome beteiligt sind.

Nach vereinfachten MO-Berechnungen sind die unterschiedlichen Strukturen von S<sub>8</sub>, S<sub>8</sub><sup>2+</sup> und S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> im wesentlichen auf die unterschiedliche Anzahl an Valenzelektronen zurückzuführen (48, 46 bzw. 44). Ausgehend von S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> bedeutet die Zufuhr von je zwei Elektronen die Trennung je einer der SS-Bindungen unter Bildung von zwei zusätzlichen freien Elektronenpaaren. Durch deren gegenseitige Abstoßung öffnet sich der S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>-Käfig erst halb (S<sub>8</sub><sup>2+</sup>) und dann ganz (S<sub>8</sub>).

### 5.2. Lineare Multischwefelsysteme

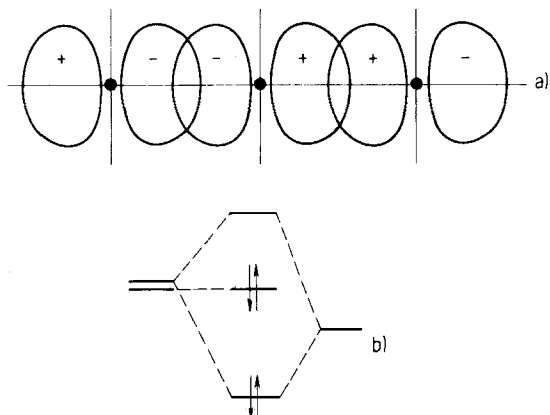
Thiothiophthen enthält nach röntgenographischer Strukturbestimmung<sup>[121]</sup> das bicyclische Ringsystem:



Die SS-Abstände in der praktisch linearen S<sub>3</sub>-Einheit sind gleich und mit 2.351 Å ungewöhnlich groß. Man hat daher zwischen diesen Atomen eine Bindungs-Nichtbindungs-Resonanz anzunehmen, wie sie auch bei anderen linearen Systemen



(z. B.  $J_3^-$ ,  $HF_2^-$ ) postuliert wird. In der SS-Richtung überlappen gleichzeitig drei 3p-Orbitale und bilden eine 3-Zentren-4-Elektronen- $\pi$ -Bindung (Abb. 12). Einer solchen Bindung entspricht der gegenüber dem Normalwert von 2.10 Å beträchtlich vergrößerte SS-Abstand.



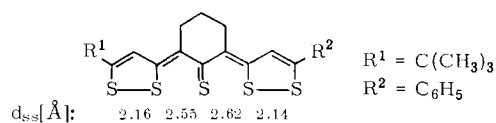
[A 75 12]

Abb. 12. Dreizentrenbindung zwischen drei linear angeordneten S-Atomen. a) Kombination der Atomorbitale zum bindenden Molekülorbital; b) Energieniveauschema.

Auch an symmetrisch oder unsymmetrisch substituierten Derivaten des Thiothiophthens wurden stets sehr lange SS-Bindungen nachgewiesen. Die beiden SS-Abstände sind jedoch nicht immer identisch, sondern können sich um bis zu 10% unterscheiden<sup>[122]</sup>. Nach einer theoretischen Untersuchung<sup>[123]</sup> ist bei einer 3d-Orbitalbeteiligung am  $\pi$ -System des Thiothiophthens nicht nur mit einer beträchtlichen Stabilisierung, sondern auch mit einer leichten Asymmetrie der Kernabstände in der  $S_3$ -Einheit zu rechnen.

Lineare Multischwefelsysteme wurden auch mit vier und fünf S-Atomen synthetisiert, und die Strukturen entsprechender Verbindungen<sup>[124, 125]</sup> zeigen, daß auch in diesen Gruppierungen Mehrzentrenbindungen vorliegen. Dabei variieren die SS-Abstände zwischen 2.1 und 3.0 Å. Bei größeren Abständen kann kaum noch von einer Bindung gesprochen werden. Übereinstimmend wurde beobachtet, daß ein O-Atom als Kettenendglied nicht an der Mehrzentrenbindung teilnimmt.

Ein typisches Beispiel für eine Verbindung mit linearer  $S_n$ -Kette ist:



### 5.3. Reichweite von SS-Wechselwirkungen

Durch die Beispiele der beiden vorangehenden Abschnitte ist erwiesen, daß SS-Bindungen Abstände bis zu 3.0 Å überbrücken können. Dies wird auch durch die mittels PE-Spektroskopie<sup>[126]</sup> und Kraftkonstantenrechnungen<sup>[60]</sup> nachweisbaren Abstoßungskräfte zwischen übernächsten Nachbarn in  $S_n$ -Ketten erhärtet, da hierbei Abstände bis zu 3.3 Å auftreten und da diese Kräfte ebenso durch Orbitalüberlappung zustande kommen wie Bindungen. S-Atome, die mehr als 3.3 Å voneinander entfernt, also z. B. durch zwei S-Atome oder zwei Methylengruppen getrennt sind, sind im allgemeinen nicht

mehr zu „through-space“-Wechselwirkungen, wohl aber manchmal zu „through-bond“-Wechselwirkungen befähigt.

Bei  $S_6$ <sup>[44]</sup>,  $S_8$ <sup>[44]</sup>,  $S_8O$ <sup>[93]</sup>,  $S_{12}$ <sup>[127]</sup>,  $S_{18}$ <sup>[47]</sup> und  $S_{20}$ <sup>[47]</sup> betragen die kleinsten intermolekularen SS-Abstände 3.2–3.5 Å, was etwa dem von  $H_2S$  und  $CS_2$  abgeleiteten van-der-Waals-Abstand von 3.5–3.6 Å entspricht<sup>[128]</sup>. Der Übergang von den SS-Bindungen zu den Dispersionskräften ist also nahezu kontinuierlich möglich. Die Bindungsenergie der van-der-Waals-Wechselwirkung läßt sich aus der Sublimationsenthalpie von  $S_8$ <sup>[129]</sup> zu 13 kJ/mol S-Atome abschätzen.

## 6. Ausblick

Hier an zahlreichen Beispielen aufgezeigte Variationsfähigkeit der Bindung zwischen zwei S-Atomen läßt für die Zukunft die Synthese neuer Verbindungen mit zum Teil „ungewöhnlichen“ SS-Bindungen erwarten. Neben der Weiterentwicklung der präparativen Schwefelchemie erscheint jedoch eine genauere Charakterisierung der bereits bekannten Verbindungen geboten. Die Strukturen so elementarer Substanzen wie  $S_4^{2+}$ ,  $S_7$ ,  $S_9$ ,  $S_{10}$ ,  $S_{11}$ ,  $S_{16}^{2+}$ ,  $H_2S_3$ ,  $H_2S_4$ ,  $S_3Cl_2$  usw. sind bisher unbekannt. Kraftkonstantenberechnungen fehlen nicht nur für diese Verbindungen, sondern auch für  $S_8^{2+}$ ,  $S_4N_4$ <sup>[130]</sup>, lineare Multischwefelsysteme und für die meisten der anorganischen Oxoionen. Auch der Mangel an thermodynamischen Daten ist evident. Auf diesen drei für die Charakterisierung von SS-Bindungen wichtigen Gebieten gibt es einen großen experimentellen Nachholbedarf. Darüberhinaus ist zu hoffen, daß genauere Modellrechnungen an einfachen Systemen diejenigen Faktoren aufdecken werden, die für die starken Variationen der SS-Bindungen in einigen der in diesem Fortschrittsbericht diskutierten Verbindungen verantwortlich sind, so daß eine rationelle Systematik möglich wird. Inwieweit dabei allerdings das weitverbreitete Verlangen nach „anschaulichen Erklärungen“ erfüllbar ist, bleibe dahingestellt.

Eingegangen am 18. Dezember 1974 [A 75]

- [1] M. Winnewisser u. J. Haase, Z. Naturforsch. 23a, 56 (1968).
- [2] G. Winnewisser, M. Winnewisser u. W. Gordy, J. Chem. Phys. 49, 3465 (1968).
- [3] H. B. Gray: Elektronen und chemische Bindung. W. de Gruyter, Berlin 1973.
- [4] M. E. Schwartz, J. Chem. Phys. 51, 4182 (1969).
- [5] A. Veillard u. J. Demuyne, Chem. Phys. Lett. 4, 476 (1970).
- [6] D. B. Boyd, J. Phys. Chem. 78, 1554 (1974).
- [7] I. H. Hiller, V. R. Saunders u. J. F. Wyatt, Trans. Faraday Soc. 66, 2665 (1970).
- [8] D. B. Boyd, J. Am. Chem. Soc. 94, 8799 (1972).
- [9] D. W. Davies, Chem. Phys. Lett. 28, 520 (1974).
- [10] R. L. Redington, J. Mol. Spectrosc. 9, 469 (1962).
- [11] F. Fehér u. K. Seyfried, Z. Anorg. Allg. Chem. 322, 162 (1963).
- [12] H. Mackle u. P. A. G. O'Hare, Trans. Faraday Soc. 59, 309 (1963).
- [13] H. C. Allen u. E. K. Plyler, J. Chem. Phys. 25, 1132 (1956).
- [14] D. G. Carroll, A. T. Armstrong u. S. P. McGlynn, J. Chem. Phys. 44, 1865 (1966).
- [15] Trotz des kleinen Valenzwinkels ist der Abstand  $H \cdots H$  in  $H_2S$  mit 1.91 Å wesentlich größer als in  $H_2O$  (1.52 Å;  $\alpha = 104.5^\circ$ ).
- [16] B. Beagley u. K. T. McAloon, Trans. Faraday Soc. 67, 3216 (1971).
- [17] D. Sutter, H. Dreizler u. H. D. Rudolph, Z. Naturforsch. 20a, 1676 (1965).
- [18] G. Wagner u. H. Bock, Chem. Ber. 107, 68 (1974).
- [19] H. Yamabe, H. Kato u. T. Yonezawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. 44, 604 (1971).
- [20] W. N. Hubbard, D. R. Douslin, J. P. McCullough, D. W. Scott, S. S. Todd, J. F. Messerly, I. A. Hossenlopp, A. George u. G. Waddington, J. Am. Chem. Soc. 80, 3547 (1958).
- [21] P. Laur in A. Senning: Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry, Vol. 3. M. Dekker, New York 1972, S. 91.
- [22] R. J. Colton u. J. W. Rabalais, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 3, 345 (1974).

- [23] A. D. Baker, M. Brisk u. M. Gellender, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 3, 227 (1974).
- [24] O. Foss, K. Johnsen u. T. Reistad, Acta Chem. Scand. 18, 2345 (1964).
- [25] O. Foss, A. Hordvik u. J. Sletten, Acta Chem. Scand. 20, 1169 (1966).
- [26] A. Hordvik, Acta Chem. Scand. 20, 1885 (1966).
- [27] J. Friedrichsons u. A. McL. Mathieson, Acta Crystallogr. 18, 1043 (1965).
- [28] H. E. VanWart, A. Lewis, H. A. Scheraga u. F. D. Saeva, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 70, 2619 (1973).
- [29] H. E. VanWart, L. L. Shipman u. H. A. Scheraga, J. Phys. Chem. 78, 1848 (1974).
- [30] R. B. Martin, J. Phys. Chem. 78, 855 (1974).
- [31] H. Sugeta, A. Go u. T. Miyazawa, Chem. Lett. 1972, 83; Bull. Chem. Soc. Jpn. 46, 3407 (1973).
- [32] E. Hirota, Bull. Chem. Soc. Jpn. 31, 130 (1958).
- [33] B. Beagley, G. H. Eckersley, D. P. Brown u. D. Tomlinson, Trans. Faraday Soc. 65, 2300 (1969).
- [34] R. L. Kuczkowski, J. Am. Chem. Soc. 86, 3617 (1964).
- [35] H. J. M. Bowen, Trans. Faraday Soc. 50, 452 (1954).
- [36] H. J. Berthold, Z. Kristallogr. 116, 290 (1961).
- [37] R. Steudel, Z. Naturforsch. 26b, 750 (1971).
- [38] F. J. Lovas, E. Tiemann u. D. R. Johnson, J. Chem. Phys. 60, 5005 (1974).
- [39] F. Seel, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 16, 297 (1974).
- [40] J. P. Dandhy in A. Senning: Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry, Vol. 1. M. Dekker, New York 1971, S. 327.
- [41] z.B.  $S_4^{2+}$ ,  $S_6$ ,  $S_7$ ,  $S_8$ ,  $S_8^{2+}$ ,  $S_9$ ,  $S_{10}$ ,  $S_{11}$ ,  $S_{12}$ ,  $S_{16}^{2+}$ ,  $S_{18}$ ,  $S_{20}$ .
- [42] z.B.  $S_7Se$ ,  $S_7NH$ ,  $S_6(NH)_2$ ,  $S_3(NH)_3$ ,  $S_7TeCl_2$ ,  $S_7TeBr_2$ ,  $(C_5H_5)_2TiS_3$ ,  $(C_5H_5)_2WS_4$ ,  $(NH_4)_2Pt(S_5)_3 \cdot 2H_2O$ ,  $S_1N_2$ .
- [43] A. Caron u. J. Donohue, Acta Crystallogr. 18, 562 (1965).
- [44] J. Donohue, A. Caron u. E. Goldish, J. Am. Chem. Soc. 83, 3748 (1961).
- [45] M. Schmidt, Angew. Chem. 85, 474 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 445 (1973).
- [46] A. Kutoglu u. E. Hellner, Angew. Chem. 78, 1021 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 965 (1966).
- [47] M. Schmidt, E. Wilhelm, T. Debaerdemaeker, E. Hellner u. A. Kutoglu, Z. Anorg. Allg. Chem. 405, 153 (1974); T. Debaerdemaeker u. A. Kutoglu, Cryst. Struct. Commun. 3, 611 (1974).
- [48] F. Tuinstra: Structural Aspects of the Allotropy of Sulfur and the Other Divalent Elements. Waltman, Delft 1967.
- [49] R. J. Gillespie, J. Passmore, P. K. Ummat u. O. C. Vaidya, Inorg. Chem. 10, 1327 (1971).
- [50] R. Steudel, Z. Naturforsch. 30b, 281 (1975).
- [51] D. W. Scott, J. P. McCullough u. F. H. Kruse, J. Mol. Spectrosc. 13, 313 (1964).
- [52] L. A. Nimon u. V. D. Neff, J. Mol. Spectrosc. 26, 175 (1968).
- [53] R. Steudel u. D. F. Eggers, Spectrochim. Acta A31, 879 (1975).
- [54] K. B. Wiberg u. A. Shrake, Spectrochim. Acta A29, 583 (1973). Die angegebenen Werte gelten für Cyclohexan.
- [55] B. P. Winnewisser u. M. Winnewisser, Z. Naturforsch. 23a, 832 (1968).
- [56] D. W. Scott u. M. Z. El-Sabban, J. Mol. Spectrosc. 31, 362 (1969).
- [57] H. Siebert: Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie. Springer, Berlin 1966.
- [58] R. D. Brown u. G. P. Pez, Spectrochim. Acta A26, 1375 (1970).
- [59] R. D. Brown, G. P. Pez u. M. F. O'Dwyer, Aust. J. Chem. 18, 627 (1965).
- [60] R. Steudel, Spectrochim. Acta, im Druck.
- [61] H. Muckle, Tetrahedron 19, 1159 (1963).
- [62] I. Kende, T. L. Pickering u. A. V. Tobolsky, J. Am. Chem. Soc. 87, 5582 (1965).
- [63] T. K. Wiewiorowski, A. Parthasarathy u. B. L. Slaten, J. Phys. Chem. 72, 1890 (1968).
- [64] A. V. Tobolsky u. A. Eisenberg, J. Am. Chem. Soc. 81, 780 (1959).
- [65] D. M. Gardner u. G. K. Fraenkel, J. Am. Chem. Soc. 78, 3279 (1956).
- [66] J. A. Poullis, C. H. Massen u. D. Van der Leeden, Trans. Faraday Soc. 58, 474 (1962).
- [67] F. Fairbrother, G. Gee u. G. T. Merall, J. Polymer Sci. 16, 459 (1955).
- [68] G. Bergson, Ark. Kemi 18, 409 (1961).
- [69] D. C. Konigsberger u. T. De Neef, Chem. Phys. Lett. 4, 615 (1969).
- [70] A. V. Tobolsky u. W. J. MacKnight: Polymeric Sulfur and Related Polymers. Wiley-Interscience, New York 1965, S. 96.
- [71] R. E. Davis in G. Nickless: Inorganic Sulphur Chemistry. Elsevier, Amsterdam 1968, S. 85.
- [72] D. A. Johnson in A. Senning: Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry, Vol. 2. M. Dekker, New York 1972, S. 37.
- [73] H. Muckle u. P. A. G. O'Hare, Tetrahedron 19, 961 (1963).
- [74] T. L. Allen, J. Chem. Phys. 31, 1039 (1959).
- [75] J. Berkowitz in B. Meyer: Elemental Sulfur. Wiley-Interscience, New York 1965, S. 125.
- [76] F. Fehér u. G. Winkhaus, Z. Anorg. Allg. Chem. 292, 210 (1957).
- [77] M. Schmidt u. E. Wilhelm, Angew. Chem. 78, 1020 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 964 (1966).
- [78] B. Meyer, D. Jensen u. T. Oommen in A. Senning: Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry, Vol. 2. M. Dekker, New York 1972, S. 13.
- [79] E. Tiemann, J. Hoeft, F. J. Lovas u. D. R. Johnson, J. Chem. Phys. 60, 5000 (1974).
- [80] J. Rolfe, J. Chem. Phys. 49, 4193 (1968).
- [81] W. C. Holton u. M. de Witt, Solid State Commun. 7, 1099 (1969).
- [82] W. Holzer, W. F. Murphy u. H. J. Bernstein, J. Mol. Spectrosc. 32, 13 (1969).
- [83] T. Chivers u. I. Drummond, Inorg. Chem. 11, 2525 (1972); Chem. Soc. Rev. 3, 233 (1973).
- [84] F. P. Daly u. C. W. Brown, J. Phys. Chem. 77, 1859 (1973).
- [85] H. G. v. Schnering u. N. K. Goh, Naturwissenschaften 61, 272 (1974); N. K. Goh, Dissertation, Universität Münster 1974.
- [86] R. Tegman, Acta Crystallogr. B29, 1463 (1973).
- [87] S. C. Abrahams u. J. L. Bernstein, Acta Crystallogr. B25, 2365 (1969).
- [88] K. Almennigen, K. Hedberg u. R. Seip, Acta Chem. Scand. 17, 2264 (1963).
- [89] C. Glidewell, D. W. H. Rankin, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, B. Beagley u. S. Craddock, J. Chem. Soc. A 1970, 315.
- [90] L. Csordás, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 62, 371 (1969); zit. nach [21].
- [91] V. M. Padmanabhan, V. S. Yadava, Q. D. Navarro, A. Garcia, L. Karsono, H-Hwan Suh u. L. S. Chien, Acta Crystallogr. B27, 253 (1971).
- [92] O. Foss u. A. Hordvik, Acta Chem. Scand. 18, 619 (1964).
- [93] R. Steudel, P. Luger, H. Bradaczek u. M. Rebsch, Angew. Chem. 85, 452 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 423 (1973).
- [94] R. Steudel u. D. F. Eggers, Spectrochim. Acta A31, 871 (1975).
- [95] J. D. Dunitz, Acta Crystallogr. 9, 579 (1956).
- [96] A. Simon u. H. Kuchler, Z. Anorg. Allg. Chem. 260, 161 (1949);  $v_{SS}$  vom Autor zugeordnet.
- [97] I. Lindqvist u. M. Mörtzell, Acta Crystallogr. 10, 406 (1957).
- [98] A. W. Herlinger u. T. V. Long, Inorg. Chem. 8, 2661 (1969);  $v_{SS}$  vom Autor zugeordnet.
- [99] S. Lynn, R. G. Rinker u. W. H. Corcoran, J. Phys. Chem. 68, 2363 (1964).
- [100] J. H. Noordik u. A. Vos, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 86, 156 (1967).
- [101] G. H. Wahl, J. Bordner, D. N. Harpp u. J. G. Gleason, Acta Crystallogr. B29, 2272 (1973).
- [102] A. McL. Mathieson u. J. M. Robertson, J. Chem. Soc. 1949, 724.
- [103] H. Sörum, Acta Chem. Scand. 7, 1 (1953).
- [104] O. Foss u. A. Hordvik, Acta Chem. Scand. 12, 1700 (1958).
- [105] O. Foss u. H. Zachariasen, Acta Chem. Scand. 8, 473 (1954).
- [106] O. Foss u. K. Maroy, Acta Chem. Scand. 19, 2219 (1965).
- [107] K. Maroy, Acta Chem. Scand. 25, 2580 (1971).
- [108] K. Maroy, Acta Chem. Scand. 27, 1684 (1973).
- [109] W. G. Palmer, J. Chem. Soc. 1961, 1552.
- [110] I. Berthold u. A. Weiss, Z. Naturforsch. 22a, 1440 (1967).
- [111] E. Stanley, Acta Crystallogr. 9, 897 (1956).
- [112] R. N. Hargreaves u. E. Stanley, Z. Kristallogr. 135, 399 (1972).
- [113] R. B. Harvey u. S. H. Bauer, J. Am. Chem. Soc. 75, 2840 (1953).
- [114] R. E. Dodd, L. A. Woodward u. H. L. Roberts, Trans. Faraday Soc. 53, 1545 (1957).
- [115] R. D. Brown u. R. D. Harcourt, Aust. J. Chem. 16, 737 (1963).
- [116] R. D. Harcourt, Theor. Chim. Acta 3, 194 (1965).
- [117] C. Davies, R. J. Gillespie, J. J. Park u. J. Passmore, Inorg. Chem. 10, 2781 (1971).
- [118] B. D. Sharma u. J. Donohue, Acta Crystallogr. 16, 891 (1963).
- [119] P. Cassoux, J.-F. Labarre, O. Glemser u. W. Koch, J. Mol. Struct. 13, 405 (1972).
- [120] R. Gleiter, J. Chem. Soc. A 1970, 3174.
- [121] L. K. Hansen u. A. Hordvik, Acta Chem. Scand. 24, 2246 (1970).
- [122] A. Hordvik u. L. J. Saethre, Acta Chem. Scand. 24, 2261 (1970); zit. Lit.
- [123] R. Gleiter u. R. Hoffmann, Tetrahedron 24, 5899 (1968).
- [124] J. Sletten, Acta Chem. Scand. A28, 499 (1974); zit. Lit.
- [125] J. Sletten u. M. Velsrik, Acta Chem. Scand. 27, 3881 (1973); zit. Lit.
- [126] J. H. D. Eland: Photoelectron Spectroscopy. Butterworths, London 1974, S. 203.
- [127] A. Kutoglu, persönliche Mitteilung (1975).
- [128] A. Bondi, J. Phys. Chem. 68, 441 (1964).
- [129] J. Berkowitz u. W. A. Chupka, J. Chem. Phys. 40, 287 (1964).
- [130] Die an  $S_4N_4$  ausgeführte Normalkoordinatenanalyse [131] scheint fehlerhaft zu sein, da einige Kraftkonstanten unwahrscheinliche Werte besitzen, z.B.  $f_{(SS)} = 1.61 \text{ mdyn/\AA}$ , während man nach Gl. (1)  $0.46 \text{ mdyn/\AA}$  erwartet. Die SS-Valenzschwingungen liegen bei 177 und  $213 \text{ cm}^{-1}$ . Eine Neuberechnung ist im Gange.
- [131] J. Bragin u. M. V. Evans, J. Chem. Phys. 51, 268 (1969).