

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

Von
N. W. Luft*.

(Eingelangt am 15. Februar 1955.)

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

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

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

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

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

² *G. Preuner* und *W. Schupp*, Z. physik. Chem. **68**, 129 (1909).

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

beispielsweise auch noch in den jüngsten Veröffentlichungen von *Gee*⁴ sowie *Gamson* und *Elkins*⁵ übernommen. Danach soll gasförmiger Schwefel zur Hauptsache aus den drei Molekülarten S_8 , S_6 und S_2 bestehen; mit steigender Temperatur tritt fortschreitende Depolymerisation ein, so daß oberhalb 1000° K praktisch nur noch S_2 existiert, während oberhalb 2000° K auch atomarer Schwefel auftritt. *Aten*⁶ konnte zwar tetrameren Schwefel in Schwefelschmelzen von 160° C durch Abschrecken und Lösen in Schwefelkohlenstoff nachweisen, aber erst im jüngster Zeit erscheint durch die thermodynamischen⁷ und spektroskopischen⁸ Untersuchungen von *Braune* und Mitarbeitern die Existenz von S_4 im Schwefel gesichert.

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

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

der Depolymerisationsreaktionen:

$$S_{2n} = n S_2 \quad (2)$$

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

Tabelle 1. Reaktionsenthalpien ΔH_{2n} (kcal/Mol) und -entropien ΔS_{2n} (Cl).

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

Bezugstemperatur von 600° K zugrunde gelegt, was der unteren Grenze der experimentellen Bedingungen entspricht. In Kolonne III derselben Tabelle 1 sind zum Vergleich theoretische Reaktionsentropien für 600° K angegeben. Diese wurden aus bekannten Daten^{9, 10} für S_2 und aus den weiter unten quantenstatistisch berechneten Entropien der

⁴ *G. Gee*, Trans. Faraday Soc. 48, 515 (1952).

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

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

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

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

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

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

Moleküle S_8 , S_6 und S_4 erhalten. Würde man für S_8 die thermodynamischen Daten benützen, welche kürzlich Scott und Mitarbeiter¹¹ mit einer von der unsrigen verschiedenen Frequenzzuordnung berechneten, so erhielte man $\Delta S_8 = 110,3 \text{ Cl}$ bei 600° K ($115,3$ und $106,0 \text{ Cl}$ bei $298,16$ bzw. 1000° K), und die Abweichungen von den Werten der ersten beiden Kolonnen würden teilweise groß genug, um sicherlich außerhalb der experimentellen Fehlergrenzen zu liegen. Mit den im nächsten Abschnitt berechneten Entropien ergibt sich aber bei S_8 und S_6 recht gute Anpassung an die experimentellen Werte von Braune und Mitarbeiter, bei S_4 jedoch nicht.

Ogleich unsere theoretischen Entropiewerte nur den Charakter einer guten Näherung besitzen und die Wahl einer höheren Bezugstemperatur für ΔS_4 den Unterschied verringern würde, muß trotzdem der Fehler wohl in der Auswertung der experimentellen Ergebnisse zu suchen sein. Der Schluß liegt nämlich nahe, daß Schwefeldampf außer den bisher berücksichtigten geradzahligen und höchstens achtgliedrigen ringförmigen Schwefelpolymeren auch noch andere enthält, z. B. S_3 , S_5 , S_{10} usw., sowie möglicherweise auch Biradikale der allgemeinen Zusammensetzung $\cdot S \cdot_n$. Hochmolekulare Biradikale $\cdot S \cdot_n$ bewirken bekanntlich die Viskosität von geschmolzenem Schwefel^{12, 13}, wobei nach den interessanten Erörterungen von Gee⁴ im Bereich von 425 bis 435° K der Gewichtsanteil an Polymeren von 10^{-8} auf etwa 10% , die Zahl der Kettenglieder im Mittel von 100 auf 10^6 und die Viskosität von $0,1$ auf 10^8 Poise abrupt anwachsen. Unlängst gelang es Rice und Ditter¹⁴, aus Schwefeldampf von $0,1 \text{ Torr}$ und 500° C durch Abschrecken mit flüssigem Stickstoff „grünen Schwefel“ zu gewinnen, der nach den Angaben dieser Autoren wahrscheinlich Biradikale $\cdot S_8 \cdot$ darstellt, welche sich mit einer Aktivierungsenergie von $3,9 \text{ kcal/Mol}$ in die gewöhnliche gelbe Modifikation S_8 umwandeln. Dem Molekül S_3 räumt allerdings Gee⁴ in Analogie zum Ozon nur beschränkte Stabilität ein und schließt, daß es in Gleichgewichten neben S_8 und S_6 ohne Bedeutung ist.

Die kritische Untersuchung dieses Fragenkomplexes erfordert eine eingehendere Diskussion der Struktur und Trennungsenergien von S—S-Bindungen, deren Kenntnis durchaus wesentlich ist für das Verständnis der im Vergleich zu den entsprechenden Sauerstoffverbindungen¹⁵ außergewöhnlichen Stabilität vielatomiger, ketten- und ringförmiger Schwefelmoleküle.

¹¹ G. B. Guithrie, D. W. Scott und G. Waddington, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1488 (1954).

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

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

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

¹⁵ N. W. Luft, Z. Elektrochem. **59** (1955), im Druck.

Moleküldaten für cyklische Schwefelpolymeren.

Die Atomabstände in S_8 werden zu $r(\text{SS}) = 2,10 \text{ \AA}$ angenommen, während in der Literatur^{11, 16} Werte von 2,08 und $2,13 \pm 0,03 \text{ \AA}$ zu finden sind. Die Kernabstände in den niederen cyklischen Schwefelverbindungen S_n lassen sich aus dem Valenzwinkel α_n bzw. dem halben Spannungswinkel $\theta \simeq \frac{1}{2}(\alpha_8 - \alpha_n)$ nach der bei Cykloalkanen bewährten¹⁷ Formel

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

mit $r_s = r_8 = 2,10 \text{ \AA}$ und $\alpha_8 = 105^\circ$ schätzen¹⁵. Für den Grenzfall S_2 ergibt sich danach ein Kernabstand von $1,82 \text{ \AA}$ in guter Übereinstimmung mit dem genaueren spektroskopischen Wert $1,84 \text{ \AA}^{18}$.

Scott und Mitarbeiter¹¹ verbesserten die Zuordnung^{19, 20} der Schwingungsfrequenzen des S_8 . Die von ihnen für die beiden niedrigsten, doppelt entarteten Grundfrequenzen angegebenen Werte, 150 und 86 cm^{-1} , scheinen aber noch zu hoch. Statt ihrer wählen wir hier die von *Gerding* und *Westrik*²¹ in Schwefelschmelzen bei 190°C beobachtete Ramanfrequenz von 43 cm^{-1} sowie $\sim 55 \text{ cm}^{-1}$, das heißt, wir fassen 86 und 103 bis 114 cm^{-1} als Obertöne auf. Da die beiden Grundfrequenzen annähernd den Charakter von Drillschwingungen besitzen, liefert diese Zuordnung nun auch für die zugehörigen Torsionsschwellen Werte, die von vernünftiger Größenordnung sind und sich dem für das verwandte Molekül $\text{ClS}-\text{SCl}$ gefundenen Wert²² gut anschließen.

Das Gebiet der SS-Streckfrequenzen¹¹ des S_8 , nämlich 435 und 532 cm^{-1} , erscheint etwas breit im Vergleich zu dem für H_2S_6 beobachteten Bereich²³. Außerdem wären für eine hypothetische Zickzackkette von n S-Atomen mit Valenzwinkeln α_n die $(n - 1)$ Streckfrequenzen annähernd durch folgende Formel gegeben²⁴:

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

mit

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

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

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

¹⁸ *G. Herzberg*, „Molecular Spectra and Molecular Structure.“ I. Diatomic Molecules. Van Nostrand. 1951.

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

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

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

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

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

²⁴ *K. W. F. Kohlrausch*, „Der Smekal-Raman-Effekt“. Leipzig: Becker & Erler. 1943.

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

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

also für übliche S-Valenzwinkel $\alpha \sim 90$ bis 105° maximal 0 bis 62 cm^{-1} (für $n \rightarrow \infty$), das heißt, nur etwa die Hälfte des obigen Wertes. Benutzt man statt Gl. (4), welche nur unter der Voraussetzung verschwindender Deformationskonstanten $d/f = 0$ oder aber $x > 90^\circ$ für Zickzackketten Gültigkeit hat, eine für den tatsächlichen Fall $d/f \simeq 0,08$ genauere, von Kirkwood²⁵ und Pitzer²⁶ auf n-Paraffine angewandte Gleichung, so errechnet sich eine noch geringere Breite. Anderseits sind beide Formeln auf den kronenförmigen S_8 -Ring wohl nur beschränkt anwendbar. Aus diesem Grunde wollen wir lediglich die inaktive Frequenz von 532 durch 520 und letztere durch eine zusätzliche Frequenz bei 475 cm^{-1} ersetzen. Die in Tabelle 2 für S_6 und S_4 angegebenen Frequenzen sind Schätzwerte; die für cyklisches S_3 entsprechen einem Valenzkraftsystem mit $f = 1,90$ und $d = 0,18 (\times 10^5 \text{ Dyn/cm})$.

Tabelle 2. Moleküldaten.

Molekül	r (SS), (Å)	α (SSS), ($^\circ$)	Grundfrequenzen (cm^{-1})
S_3	2,06	60	550, 520 (2)
S_4	2,09	90	520, 470 (3), 185 (2)
S_6	2,10	(100)	520, 470 (3), 435 (2), 185 (4), 43 (2)
S_8	2,10	105	520, 470 (3), 465 (2), 435 (2), 225, 216, 185 (2), 152 (2), 55 (2), 43 (2)
$\cdot S \cdot_3$	2,06	95	484 (2), 207
$\cdot S \cdot_4$	2,09	95	484 (3), 183 (2)
$\cdot S \cdot_6$	2,10	95	484 (5), 217 (2), 183 (2), 50 (3)
$\cdot S \cdot_8$	2,10	95	484 (7), 217 (3), 183 (3), 50 (5)

Mit diesen Daten wurden die thermodynamischen Funktionen, nämlich die molare Wärmekapazität bei konstantem Druck C_p° (cal/Mol \cdot $^\circ$ K), Entropie S° (Cl) und die Funktion $-(F^\circ - H_0^\circ)/T$ für ein ideales Gas von S_n -Molekülen bei 1 Atm. Druck nach der bekannten Näherung²⁷ des harmonischen Oszillators und starren Rotators berechnet (Tabelle 3). Hierbei wurden nur Strukturen maximaler Symmetrie berücksichtigt, bei S_8 also nur die Kronenform der Symmetrie D_{4d} . Dies ist die bei

²⁵ J. G. Kirkwood, J. Chem. Physics 7, 506 (1939).

²⁶ K. S. Pitzer, J. Chem. Physics 8, 711 (1940).

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

gewöhnlicher und mittlerer Temperatur stabilste Konfiguration^{16, 19}, während bei hohen Temperaturen eine Reihe bereits früher beschriebener¹¹ Isomerer (D_{2d} -Wannenform, C_1 -Formen mit d,l-Isomerie) auftreten, welche oberhalb 1000° K merkliche Beiträge zu den thermodynamischen Funktionen liefern. Das Hexamere S_6 besitzt dieselbe Art von Isomeren wie der Kohlenstoffring des Cyklohexans (vgl.²⁸), also eine starre Sessel-form mit D_{3d} -Symmetrie, die der Berechnung zugrunde gelegt wird und eine unendliche Mannigfaltigkeit stetig ineinander übergehender Konfigurationen einer weniger stabilen „beweglichen“ Form. Die innere Rotations- und Faltbewegung letzterer ist aber wahrscheinlich derart durch Wechselwirkungspotentiale gegenüberliegender Bindungen eingeschränkt, daß man sie wohl am besten als Torsionsschwingungen um die Minimallagen der Boot- oder Wannenform (C_{2v}) bzw. der gestreckten Modifikation (V_d) behandeln könnte. Ähnliches gilt vermutlich für die Faltbewegung des S_4 -Moleküls, für welches hier angenommen wird, daß die Spannungsenergie im ebenen Ring (D_{4h}) geringer ist als die Abstoßungsenergie der gefalteten V_d -Form.

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

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

Biradikale und Resonanz.

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

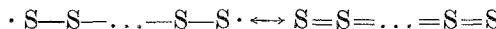
²⁸ L. J. Oosterhoff und P. Hazebroek, Faraday Soc., Discuss. **10**, 87 (1951).

²⁹ M. K. Wilson und R. M. Badger, J. Chem. Physics **17**, 1232 (1949).

³⁰ K. J. Palmer, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 2360 (1938).

wie in H_2S ³¹ zu $r(\text{SH}) = 1,334 \text{ \AA}$ angenommen, obwohl wahrscheinlich $r(\text{HS}-\text{H}) < r(\text{HS}_2-\text{H}) < r(\text{H}-\text{S}\cdot) = 1,35$ ist³². Der SS-Kernabstand beträgt 2,05 Å in $\text{HS}-\text{SH}$ ²⁹, für längere S-Ketten wächst er infolge erhöhter Abstoßungskräfte wahrscheinlich bis auf etwa 2,10 Å an (vgl. Tabelle 2).

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



denkbar, wodurch sich die Kernabstände verkürzen würden; doch liegen experimentell dafür keine Anzeichen vor. Im Gegenteil folgert Gee⁴ aus der Reaktionsenthalpie $\Delta H = -4 \text{ kcal/Mol}$ der Reaktion



in flüssigem Schwefel bei 160° C ($n \sim 10^6$), daß eher der S_8 -Ring durch Resonanz gegenüber der Schwefelkette stabilisiert ist. Es dürfte jedoch wahrscheinlich sein, daß in beiden die Resonanzenergie verschwindet und ΔH hauptsächlich den Unterschied von Lösungswärmen zum Ausdruck bringt. Beim S_3 ist allerdings der Energiegewinn durch Doppelbindungsbildung im Vergleich zur Anregungsenergie des 4wertigen Zustandes des zentralen S-Atoms prozentuell größer, so daß die Chancen einer ozonähnlichen Struktur $\text{S}=\text{S}=\text{S}$ verbessert sind. Trotzdem dürfte aber $\text{S}=\text{S}=\text{S}$ weniger stabil sein als cyklisches S_3 , da man seine Bildungsenthalpie, aus der von SO_2 und der bei der Substitution von O- durch S-Atome in SO_2 und $(\text{SO}_4)^-$ aufzuwendenden Energie, zu etwa 50 bis 60 kcal/Mol schätzt, während für letzteres weiter unten ein Wert von rund 32 kcal/Mol erhalten wird. Für das Radikal $\cdot\text{S}-\text{S}-\text{S}\cdot$ ergibt sich daraus im nächsten Abschnitt, unter Zuhilfenahme von SS-Trennungsenthalpien und aus Ringspannungsenergien, eine Bildungsenthalpie von 72 kcal/Mol; das heißt das Biradikal $\cdot\text{S}\cdot_n$ ist etwas endothermer als $\text{S}=\text{S}=\text{S}$. In derselben Annäherung findet man, daß $\text{S}=\text{S}=\text{S}=\text{S}$ etwa dieselbe Stabilität besitzt wie das Biradikal $\cdot\text{S}\cdot_4$ mit Einfachbindungen, während langkettige Moleküle $\text{S}=\text{S}_n=\text{S}$ mit $(n-1)$ — oder weniger — Doppelbindungen um etwa 10 bis 20 kcal/S-Atom instabiler

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

³² Porter³³ gibt die Grundfrequenz in HS zu rund 2600 cm⁻¹ an. Dies entspricht einer Kraftkonstanten $f_{\text{SH}} = 3,9 \times 10^5 \text{ Dyn/cm}$, während kürzlich aus emissionsspektroskopischen Beobachtungen³⁴ auf $f = 4,19$ geschlossen wurde und eine theoretische Interpolation³⁵ der Hydride der zweiten Reihe des periodischen Systems $f = 4,15$ und daraus $\omega(\text{SH}) = 2700 \text{ cm}^{-1}$ liefert; diese Werte weichen nicht sehr von denen in H_2S ab.

³³ G. Porter, Faraday Soc., Discuss. 9, 60 (1950).

³⁴ S. Leach, J. Chem. Physics 22, 1261 (1954).

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

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

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

Bildungswärmen und Trennungsenergien.

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

Tabelle 4. Bildungsenthalpien ΔH_f und Spannungsenergien E_s , kcal/Mol.

S_{2n}	$\Delta H_f^{298^\circ}$		$\Delta H_f^{0^\circ}$		E_s	
	II	IV	II	IV	II	IV
S_8	24,5	24,1	25,4	25,0	0	0
S_6	23,5	25,3	24,2	—	5,2	8,2
S_5	(25,3)	—	—	—	(10)	—
S_4	29,3	—	29,8	—	17,1	—
S_3	(31,7)	—	—	—	(22,5)	—
S_2	28,7	29,86	28,7	(29,83)	22,6	24,2

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

³⁶ C. C. Woodrow, M. Carmack und J. G. Miller, J. Chem. Physics **19**, 951 (1951).

³⁷ H. J. M. Bowen, Trans. Faraday Soc. **50**, 452 (1954).

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

³⁹ W. H. Evans und D. D. Wagman, J. Res. Nat. Bur. Stand. **49**, 141 (1952).

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

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

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

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

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

Die Bildungsenthalpien vielgliedriger spannungsfreier Schwefelketten können wie bei den höheren Paraffinkohlenwasserstoffen (vgl.⁴⁰) als lineare Funktionen der Kettenliederzahl n angenommen werden, also

$$\Delta Hf(S_nH_r) = \alpha_r + \beta n, \quad (9)$$

wobei $r = 0, 1$ bzw. 2 für Biradikale $\cdot S \cdot_n$, Radikale $HS \cdot_n$ und Hydride H_2S_n . Ähnliches gilt näherungsweise für die Verdampfungswärmen L . Die Konstante β ist einfach wie folgt zu bestimmen. Zur Spaltung der SS-Ketten in H_rS_n und S_8 ist jeweils die Dissoziationsenergie D_{SS} aufzubringen. Fügt man darauf das so erhaltene $\cdot S \cdot_8$ zwischen die beiden aus H_rS_n ein, so gewinnt man wieder $2D_{SS}$. Nach Gl. (9) wird also:

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

Anderseits erhält man durch entsprechenden Einbau von S-Atomen:

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

Während sich α_2 aus bekannten Bildungswärmen der Hydride zu etwa 1,2 kcal/Mol ergibt, ist zur Ermittlung von α_1 und α_0 eine Kenntnis von SS- und HS-Dissoziationsenergien erforderlich.

Aus den beiden für die Dissoziationsenergie des S_2 angegebenen Werten¹⁸, nämlich 101 und 83 kcal/Mol, und der Bildungswärme des S_2 nach Braune und Mitarbeiter⁷ errechnet man $\Delta Hf(S) = 65,8$ bzw. 52,5 kcal/Mol (vgl. 66,8 bzw. 53,5 kcal/Mol nach Evans und Wagman³⁹).

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

bei $298,16^\circ\text{ K}$. Die höheren Werte gelten neuerdings als wahrscheinlicher⁴¹. Gl. (11) liefert dann $D_{SS} \approx 62,7$ (bzw. 49,3) kcal/Mol für lange S-Ketten, während Gee^4 für flüssigen Schwefel eher etwas niedrigere SS-Dissoziationsenergien bevorzugt. Für die Bildungswärme des HS-Radikals errechnet sich eine untere Grenze von rund — 45 kcal/Mol aus der Aktivierungsenergie⁴² $E \sim 5$ kcal/Mol der Reaktion $\text{H} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HS}$. Elektronenstoßversuche von *Franklin* und *Lumpkin*⁴³ liefern $\Delta Hf(\text{SH}) = 38,4$ kcal/Mol; die von *Stevenson*⁴⁴ ergeben den augenblicklich zuverlässigsten Wert $\Delta Hf(\text{HS}) = 35,4 \pm 0,9$ kcal/Mol, also $D(\text{H}\dots\text{SH}) = 92,2$ und weiterhin, mittels $\Delta Hf(\text{S}) = 65,8$, $D(\text{H}\dots\text{S}) = 82,8$ kcal/Mol, in guter Übereinstimmung mit spektroskopischen Daten von *Porter*³² und besonders *Ramsay*⁴⁵. Ferner erhält man mit der in Tabelle 5 angegebenen Bildungsenthalpie des H_2S_2 dessen Dissoziationsenergie zu $D(\text{HS}\dots\text{SH}) \approx \approx 67,7$ kcal/Mol. Dieser Wert ist hoch im Vergleich zu der Dissoziationsenergie des Cl_2 und der langer O-Ketten¹⁵ und erklärt recht gut die beträchtliche Stabilität langer Schwefelketten. Normale SS-Dissoziationsenergien sollten allgemein zwischen diesem Wert und dem vorgenannten $D_{SS} = 62,7$ kcal/Mol liegen, also $D(\text{HS}\dots\text{S}_2\text{H}) \sim 64$ und entsprechend $D(\text{H}\dots\text{S}_2\text{H}) \sim 88$, $D(\text{HS}_2\dots\text{S}_2\text{H}) \sim 63$, $D(\text{H}\dots\text{S}_4\text{H}) \sim 83$ kcal/Mol und so weiter. Somit erhält man $\alpha_1 \approx 31$ und $\alpha_0 \approx D_{SS} \approx 63$ kcal/Mol zur Berechnung unbekannter Daten in Tabelle 5.

Zusammensetzung des Schwefeldampfes.

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

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

⁴¹ *H. L. Friedman*, J. Chem. Physics **20**, 1046 (1952).

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

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

⁴⁴ *D. P. Stevenson*, Trans. Faraday Soc. **49**, 867 (1953).

⁴⁵ *D. A. Ramsay*, J. Chem. Physics **20**, 1930 (1952).

ist größer, die von S_8 kleiner als nach *Braune* und Mitarbeiter⁷, beide Ermittlungen unterscheiden sich erheblich von früheren Angaben¹⁻³. Der Anteil höherer Polymerer am Schwefeldampf sowie von Biradikalen ist unbedeutend im gesamten Temperaturbereich; diese Verbindungen können aber in Lösung und im adsorbierten Zustand eine Rolle spielen. Zwischen 500 und 700°C fällt die Konzentration von S_5 bis S_8 rasch ab, während die von S_3 und besonders S_4 erhebliche Werte erreicht. Bei noch höherer Temperatur verlieren auch diese Moleküle neben S_2 rasch an Bedeutung.

Auf Grund der vorstehenden Ergebnisse muß man auch die von *Braune* und Mitarbeiter⁷ durchgeführte Auswertung ihrer experimentellen Ergebnisse, trotz der im Vergleich zu ihren Vorgängern erzielten Verbesserungen noch als einigermaßen überschlägig betrachten. Infolge der zutage getretenen Komplikationen erscheint aber eine eingehendere Erörterung erst berechtigt, wenn weitere experimentelle Daten zur Verfügung stehen.