

FRITZ SEEL und RUDOLF BUDENZ

Infrarot- und massenspektroskopische Untersuchungen an isomeren Dischwefeldifluoriden. Hinweise auf eine Molekülverbindung aus Difluordisulfan und Thiothionylfluorid

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken
(Eingegangen am 3. Juli 1964)

Infrarot- und Massenspektren der beiden isomeren Dischwefeldifluoride werden mitgeteilt. — Bei der Umwandlung von Difluordisulfan in Thiothionylfluorid entsteht zunächst eine Molekülverbindung, welche die beiden Isomeren im Molverhältnis 1:1 enthält. Die Molekülverbindung ist auch durch Tempern von Thiothionylfluorid bei -50 bis -80° erhältlich.

In vorangegangenen Abhandlungen wurde bereits darüber berichtet, daß uns durch sorgfältige Untersuchung der IR-Spektren der Nachweis der Existenz zweier isomerer Dischwefeldifluoride, FSSF, „Difluordisulfan“^{1,2)}, und SSF₂, „Thiothionylfluorid“³⁻⁴⁾ gelungen ist. Die genaue Kenntnis der Bildungsweisen und Bildungsbedingungen dieser Verbindungen, einige hundert IR-Spektrogramme und vor allem die schließliche Aufklärung zunächst sehr rätselhafter Beobachtungen gelegentlich der intensiveren Beschäftigung mit den isomeren Dischwefeldifluoriden ermöglichen es nun, zuverlässige Angaben über deren Infrarot- und Massenspektrogramme zu machen und über eine weitere neue Verbindung im System Schwefel-Fluor zu berichten.

In Tab. 1 sind die IR-Spektren von FSSF und SSF₂ mit dem Raman-Spektrum von Dischwefeldichlorid⁵⁾, ClSSCl, und dem IR-Spektrum von Thionylfluorid, OSF₂, verglichen. Die Angaben zeigen, daß J. R. BARCELO und C. OTERO⁶⁾, welche für Dischwefeldifluorid 4 Banden bei 1331, 807, 745 und 526/cm angeben, in Wirklichkeit *Thionylfluorid* in Händen gehabt haben. Für präparative Untersuchungen ist besonders wichtig, nicht nur die Schwerpunkte der Banden, sondern auch die Lage der Maxima der P-, Q- und R-Zweige und die charakteristischen Bandenkonturen von FSSF und SSF₂, des Umwandlungsproduktes von S₂F₂ und Nebenproduktes der Silberfluorid-Schwefel-Reaktion, SF₄, und der Reaktionsprodukte der niederen Schwefelfluoride mit Feuchtigkeit und Glas, OSF₂ und SiF₄, zu kennen. Diese sind in Abbild. 1 a) bis e) zur Übersicht zusammengestellt. (Bezüglich der Lagen der Absorptionsstellen von SF₄⁷⁾, OSF₂⁸⁾ und SiF₄⁹⁾ können die Literaturangaben bestätigt werden.)

1) F. SEEL und R. BUDENZ, *Chimia* [Aarau, Schweiz] **17**, 335 [1963].

2) F. SEEL, R. BUDENZ und D. WERNER, *Chem. Ber.* **97**, 1369 [1964].

3) F. SEEL und D. GÖLITZ, *Chimia* [Aarau, Schweiz] **17**, 207 [1963].

4) F. SEEL und D. GÖLITZ, *Z. anorg. allg. Chem.* **327**, 32 [1964].

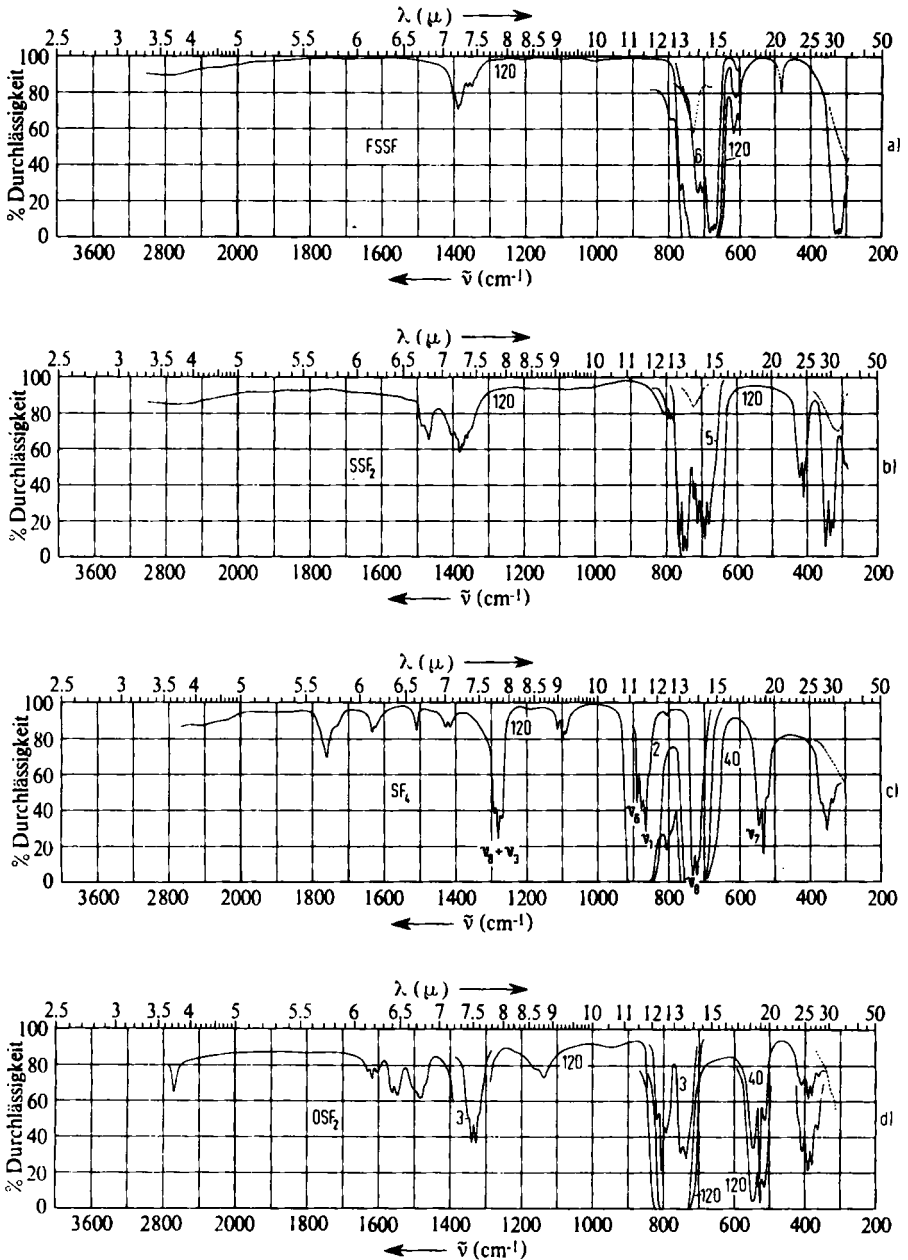
5) F. N. HOOGE und J. A. A. KETELAAR, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **77**, 902 [1958].

6) *An. Real Soc. españ. Física Quím., Ser. B*, **51**, 233 [1955], **53**, 195 [1957].

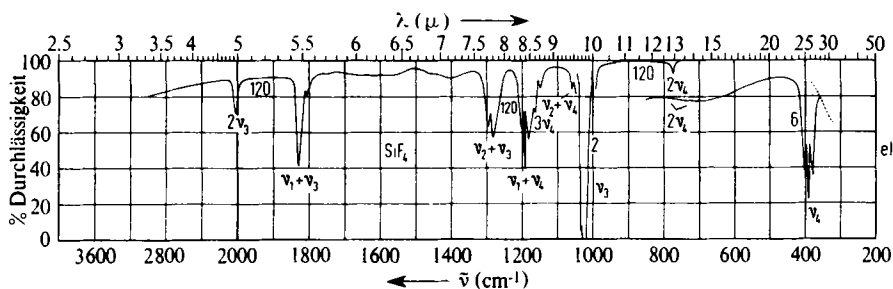
7) R. E. DODD, L. A. WOODWARD und M. L. ROBERTS, *Trans. Faraday Soc.* **52**, 1052 [1956].

8) J. K. O'LOANE und M. K. WILSON, *J. chem. Physics* **23**, 1313 [1955].

9) E. A. JONES, J. S. KIRBY-SMITH, P. J. H. WOLTZ und A. H. NIELSEN, *J. chem. Physics* **19**, 242 [1951].



Abbild. 1 a)–d). IR-Spektren von a) Difluordisulfan, b) Thiothionylfluorid, c) Schwefeltetrafluorid, d) Thionylfluorid. (Die neben den Kurven stehenden Zahlenwerte geben den Gasdruck in Torr bei einer Schichtdicke von 100 mm an, die punktierten Linien markieren Absorptionsstellen, welche durch die Einwirkung von FSSF und SSF_2 auf KBr-Scheiben entstehen.)



Abbild. 1e). IR-Spektrum von Siliciumtetrafluorid. (Die neben den Kurven stehenden Zahlenwerte geben den Gasdruck in Torr bei einer Schichtdicke von 100 mm an, die punktierten Linien markieren Absorptionsstellen, welche durch die Einwirkung von FSSF und SSF₂ auf KBr-Scheiben entstehen.)

Tab. 1. Absorptions-Frequenzen von Dichlordisulfan, Difluordisulfan, Thiothionylfluorid und Thionylfluorid. (Die Maxima einer Bandenkontur sind durch eine geschweifte Klammer zusammengefaßt, st sehr starke Banden, in () Werte von J. K. O'LOANE und M. K. WILSON⁸⁾. Die Zuordnung zu Gruppenschwingungen, insbesondere bei S₂Cl₂ geschieht mit den gebotenen Vorbehalten.)

CISSCI	FSSF		SSF ₂		OSF ₂				
207 ν ₃			325 334 344	} ν ₃ oder ν ₄	365 383 393 409	} (390) ν ₆ (u. ν ₄ ?)			
241 ν ₅	319 326 333	} ν ₅	409 420		} ν ₆		518 532 549	} (530) ν ₃	
438 ν ₄	607 616		} ν ₂				684 693		} ν ₅ (st)
448 ν ₁	668 677 684			} ν ₄ (st)		702 714 724	} ν ₁		
538 ν ₂	708 718	} ν ₁ (st)			748 757 767	} ν ₂ (st)		1342 1333	
	1354 2 ν ₄ 1387 ν ₁ + ν ₄ 1405 2 ν ₁				1470 ν ₁ + ν ₂ 1405 ν ₁ + ν ₅ 1380 2 ν ₅				950 (940) ν ₃ + ν ₄ 1136 (1136) ν ₅ + ν ₆ 1482 (1480) 2 ν ₅ 1556 (1546) ν ₂ + ν ₅ 1612 (1612) 2 ν ₂ 2685 (2652) 2 ν ₁
XSSX:	ν ₁	ν ₂	ν ₃	ν ₄	ν ₅	ν ₆			
YSF ₂ :	ν _s (SX) ν (SS)	ν (SS) ν _s (SF)	δ _s (SSX) δ _s (YSF)	ν _{as} (SX) δ _s (FSF)	δ _{as} (SSX) ν _{as} (SF)	ρ _t (SX) δ _{as} (YSF)			

Die Infrarotspektren der beiden S₂F₂-Isomeren stehen, wie nicht anders zu erwarten, mit den Ergebnissen ihrer mikrowellenspektrometrischen Untersuchung¹⁰⁻¹²⁾ und

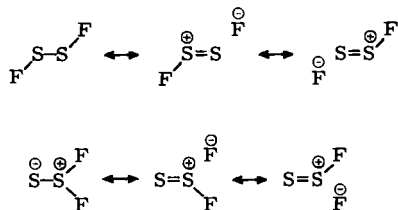
¹⁰⁾ R. L. KUCZKOWSKI und E. B. WILSON, JR., J. Amer. chem. Soc. **85**, 2028 [1963].

¹¹⁾ R. L. KUCZKOWSKI, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3047 [1963].

¹²⁾ R. L. KUCZKOWSKI, J. Amer. chem. Soc. **86**, 3617 [1964].

valenztheoretischen Gesichtspunkten im Einklang. Hiernach muß infolge der Beeinflussung der räumlichen Atomanordnung durch „einsame“ Elektronenpaare bzw. gerichtete $p\sigma$ -Bindungen die eine Verbindung, $FSSF$, eine zweifach gewinkelte, nicht planare Kettenstruktur (C_2) und die andere, SSF_2 , die Konfiguration einer dreiseitigen Pyramide (C_3) haben. Die beiden Isomeren zeigen im NaCl-Bereich je drei Absorptionsstellen, von denen jeweils zwei (677, 713 bzw. 688, 757/cm) Spektralgebieten entsprechen, in welchen die Lichtabsorption besonders stark ist. (Im IR-Spektrum der einen Verbindung ist auch bei sorgfältigster Präparation fast stets die langwelligste Bande der anderen angedeutet.) Die schwache Bande, welche im einen Fall mit 612/cm gerade noch innerhalb des NaCl-Bereiches liegt, erscheint im anderen als Schulter der langwelligsten starken Bande bei 714/cm. Die intensiven Banden sind sicher den S—F-Valenzschwingungen der S_2F_2 -Isomeren zuzuordnen, die schwächeren auf Grund ihrer hohen Frequenzlage der S—S-Valenzschwingung. (Wenn von SF- bzw. S—S-Valenzschwingungen gesprochen wird, sind stets diejenigen Schwingungszustände des Moleküls gemeint, an welchen vorwiegend Bewegungen dieser Atompaare beteiligt sein dürften.) Daß die Intensität der S—S-Banden geringer ist als die der S—O-Bande des Thionylfluorids ist auf Grund der geringeren Polarität der S—S-Bindung zu erwarten.

Die beiden Spektren der S_2F_2 -Isomeren lassen sich auf Grund des chemischen Verhaltens der Stoffe (NO_2 oxydiert $FSSF$ zu $NOSO_3F$, dagegen SSF_2 zu SO_2 und SOF_2 ^{1,2)}) eindeutig den einzelnen Verbindungen zuordnen. Die schwächere Kopplung der S—F-Valenzschwingungen in $FSSF$ gegenüber SSF_2 kommt in dem geringeren Abstand der zugehörigen Absorptionsstellen zum Ausdruck. Die Mittelwerte der beiden S—F-Frequenzen in der Reihe SO_2F_2 , SOF_2 , SSF_2 , $FSSF$ (867, 772, 725, 695/cm) werden mit abnehmender positiver Aufladung der Schwefelatome stetig kleiner. Daß die Stärke und somit auch die Federkraft der Schwefel-Schwefel-Bindung in $FSSF$ geringer ist als in SSF_2 , ist im Hinblick auf die beiden Valenzstrichformeln $F-S-S-F$ und $S=SF_2$ verständlich. Überraschend ist jedoch, daß der Abstand zwischen den beiden Banden, welche dem Anscheine nach den S—S-Schwingungen der S_2F_2 -Isomeren zuzuordnen sind, nicht *größer* ist. Man hat hieraus zu schließen, daß die S—S-Bindungen der Isomeren hinsichtlich ihrer „Stärke“ nicht allzu verschieden sind. Tatsächlich ist die Mesomerielehre in der Lage, die Feinheiten der Bindungsverhältnisse der S_2F_2 -Isomeren durch die „Grenzformeln“



näherungsweise zu beschreiben und hierdurch im Formelbild der großen Elektronenaffinität der Fluoratome Rechnung zu tragen. Die starke kurzwellige Verschiebung der S—S-Valenzschwingungsbande von $FSSF$ gegenüber derjenigen von $HSSH$ und

Dialkyldisulfiden ($\nu_{ss} \sim 510/\text{cm}$) ist ebenfalls damit in Zusammenhang zu bringen, daß die S—S-Bindung in FSSF einen gewissen Doppelbindungscharakter hat. Auch in den Abständen der Schwefelatome der beiden S_2F_2 -Isomeren^{10,12)} kommt dies zum Ausdruck (vgl. Tab. 2). Sicher beruht insbesondere auch die Tatsache, daß die beiden S_2F_2 -Isomeren nebeneinander isolierbar sind, auf dem Umstand, daß die beiden S—S-Bindungen in ihrer Stärke vergleichbar sind.

Im CsBr-Bereich fanden sich bei FSSF eine weitere und bei SSF_2 zwei weitere Banden¹³⁾. Im einzelnen geschah in Tab. 1 die Zuordnung der Banden von FSSF und SSF_2 auf Grund der theoretisch zu erwartenden Konturen¹⁴⁾: Hiernach sollte FSSF vier Banden vom B-Typ (Q-Lücke) und zwei (ν_4 und ν_5) vom A- oder C-Typ (PQR-Struktur) oder einer Mischung der beiden haben, SSF_2 vier Banden mit A- oder C-Kontur (oder deren Mischung) und zwei (ν_5 und ν_6) vom B-Typ. In Tab. 2 sind im Zusammenhang mit der Struktur der S_2F_2 -Isomeren interessierende molekulare Daten zusammengestellt. Man ersieht hieraus, daß sich die Frequenzen $\nu_2 \sim \nu(\text{SS})$ bei Verbindungen des Typs XSSX zwanglos aneinanderfügen und daß hierdurch die getroffene Zuordnung gestützt wird.

Tab. 2. Molekulare Daten von S_8 , S_2 , Disulfanen und Thiothionylfluorid (d_{ss} Abstand, D_{ss} Dissoziationsenergie der S—S-Bindung)

	$d(\text{SS}) \text{ \AA}$	$\nu(\text{SS}) \text{ cm}^{-1}$	$D(\text{SS}) \text{ kcal/Mol}$
$[-\text{S}-\text{S}-]_4$	2.04 ¹⁵⁾		—53.25 ¹⁶⁾
S=S	1.89 ¹⁵⁾	725 ¹⁷⁾	—76.6 ¹⁶⁾
HS—SH	2.05 ¹⁵⁾	509 ¹⁸⁾	
$\text{CH}_3\text{S}-\text{SCH}_3$		512 ¹⁷⁾	
$\text{CF}_3\text{S}-\text{SCF}_3$	2.05 ¹⁵⁾		
ClS—SCl	1.97 ¹⁹⁾	538 ⁵⁾	
FS—SF	1.89 ¹²⁾	610	
S=SF ₂	1.86 ¹⁰⁾	715	

Die Massenspektren zweier aus Silberfluorid und Schwefel bzw. Kaliumfluorid und Dischwefeldichlorid nach früher angegebenen Vorschriften^{2,4)} dargestellter Proben von FSSF und SSF_2 , welche die IR-Spektren der reinen Verbindungen ergaben, sind in Tab. 3 notiert. Die Häufigkeitsfolgen der Teilchen S_2F_2^+ , S_2F^+ , S_2^+ , SF_2^+ , SF^+ , S^+ und F^+ stimmen gut mit den Resultaten von R. L. KUCZKOWSKI¹²⁾ überein (welche aus Mischungen errechnet sind). Das Spaltprodukt SF_2^+ fehlt natürlich bei FSSF. Das Teilchen der größten Masse S_2F_2^+ ist gleichzeitig am häufigsten.

¹³⁾ Die früher für SSF_2 angegebene Bande bei 533/cm gehört tatsächlich nur dem Thionylfluorid an.

¹⁴⁾ R. L. KUCZKOWSKI, private Mitteil.

¹⁵⁾ A. F. WELLS, Structural Inorganic Chemistry, Oxford, At the Clarendon Press 1962, 2. Aufl., S. 405, 412, 418.

¹⁶⁾ W. M. LATIMER, Oxidation Potentials, S. 72, Prentice Hall, 2. Aufl., New York 1952.

¹⁷⁾ C. S. VENKATESWARAN, Indian J. Physics 6, 51 [1931].

¹⁸⁾ F. FEHÉR, W. LANE und G. WINKHAUS, Z. anorg. allg. Chem. 288, 113 [1956]; F. FEHÉR und M. BAUDLER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 47, 844 [1941].

¹⁹⁾ E. HIROTA, Bull. chem. Soc. Japan 31, 130 [1958].

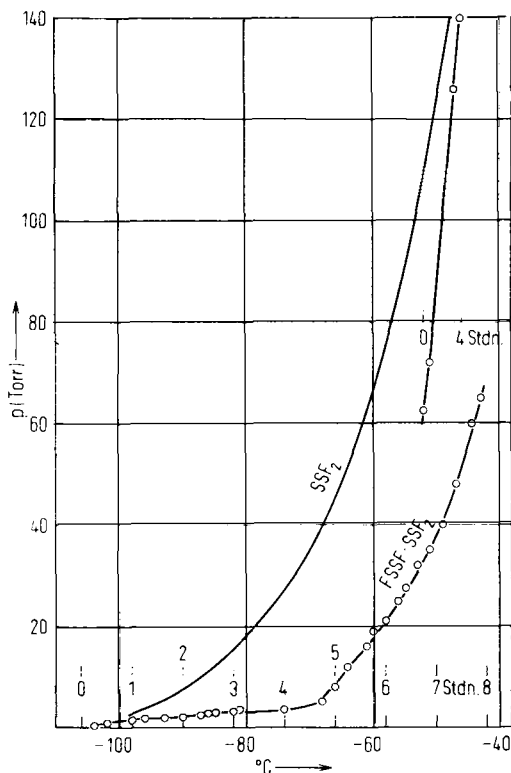
Tab. 3. Massenspektren der isomeren Dischwefeldifluoride und ihrer Molekülverbindung (Ionisierungspotential 70 V, Ionisierungsstrom 10 μ Amp)

<i>m/e</i>	Teilchen	FSSF	SSF ₂	FSSF·SSF ₂
102	S ₂ F ₂ ⁺	100 (100)*)	100 (100)	100
83	S ₂ F ⁺	39.5 (61)	21 (30.2)	15
70	SF ₂ ⁺	0 (0)	4 (7.4)	0
64	S ₂ ⁺	16.5 (30)	16 (23.2)	18
51	SF ⁺ , S ₂ F ₂ ⁺⁺	10.5 (19)	4 (6.6)	
41.5	S ₂ F ⁺⁺		(0.6)	
35	SF ₂ ⁺⁺		(0.1)	
32	S ⁺ , S ₂ ⁺⁺	8	16 (26.6)	11.5
19	F ⁺		1 (2.6)	

*) Angaben in Klammern von R. L. KUCZKOWSKI¹²⁾.

Es wurde bereits darüber berichtet, daß sich die *Umwandlung* von FSSF-Gas in SSF₂ bei Raumtemperatur IR-spektrometrisch gut verfolgen läßt^{1,2)}. Zunächst sehr befremdende Beobachtungen machten wir bei Versuchen, die Isomerisierung eingehender zu studieren. Ein äquimolekulares Gemisch aus FSSF und SSF₂ wandelte sich, nach dem IR-spektrometrischen Befund zu schließen, zunächst nicht weiter um. Besonders häufig wurden Gemische erhalten, die offensichtlich SSF₂ und FSSF in etwa gleicher Konzentration enthielten. Versuche, solche flüssige Gemische durch „trap to trap“-Destillation zu trennen, ergaben keine Anreicherung des als flüchtiger erkannten Difluordisulfans in den zuerst abkondensierten Proben. Auch aus tiefgekühlten Proben von SSF₂, bei welchen das kernmagnetische Resonanz- und das IR-Spektrum eine 50-proz. Umwandlung in FSSF ergaben, ließ sich kein FSSF herausdestillieren.

Schließlich verfolgten wir die Umwandlung von FSSF bei langsamem Erwärmen durch Messung der Gasdrucke über der Flüssigkeit (Abbild. 2), des IR-Spektrums und des Massenspektrums des Dampfes. Tatsächlich ließ sich hierdurch überzeugend der Beweis führen, daß bei der Umwandlung von FSSF in SSF₂ das Stadium einer *Molekülverbindung* durchlaufen wird, welche einen geringeren Dampfdruck als die Komponenten hat, diese im Verhältnis 1:1 enthält, und auch im Gaszustand (neben ihren Komponenten) beständig ist. Dies ergibt sich eindeutig aus dem Massenspektrum ihres Gases, das sich deutlich von dem Spektrum eines Gemisches von FSSF und SSF₂ unterscheidet (vgl. Tab. 3). Auffallend ist, daß sich die Molekülverbindung weder im IR-Spektrum des Gases noch im NMR-Spektrum der Flüssigkeit verrät: flüssige Mischungen von FSSF und SSF₂ zeigen keine Aufspaltung des einen oder anderen Fluorsignals, wenn ihre Zusammensetzung vom Molverhältnis 1:1 abweicht. Offensichtlich absorbiert die Übergangsverbindung im IR schwächer als ihre Komponenten und die elektronische Umgebung der Fluoratome ist darin die gleiche wie in den Komponenten. Die Verbindung FSSF + SSF₂ ist also mit gutem Recht als eine „Molekülverbindung“ zu bezeichnen. FSSF + SSF₂ ist chemisch beständiger als seine unbeständigere Komponente FSSF. So gelang es uns, das IR-Spektrum von FSSF-Gas neben dem von NO₂-Gas nach dem Aufkondensieren von Stickstoffdioxid auf die Molekülverbindung zu erhalten; dies ist nicht möglich, wenn man NO₂ auf reines FSSF kondensiert, das bei dieser Behandlung oxydiert wird.



Abbild. 2
Änderung des Gasdruckes
bei langsamem Erwärmen
einer kondensierten
Probe Difluordisulfan

Die Möglichkeit der Rückverwandlung von SSF_2 in die Molekülverbindung durch Tempern bei tieferen Temperaturen (-50 bis -80°) läßt ebenfalls darauf schließen, daß bei tiefen Temperaturen FSSF das stabilere der beiden S_2F_2 -Isomeren ist. Es liegt die Annahme nahe, daß gleichartige Verhältnisse bei allen S_2X_2 -Verbindungen vorliegen, d. h. daß sich ein mögliches Gleichgewicht zwischen beiden Isomeren bei höheren Temperaturen zugunsten des verzweigten Isomeren verschiebt.

Die Umwandlungen



ließen sich beliebig oft durch Erwärmen (\rightarrow) oder Abkühlen (\leftarrow) ausgehend von allen Produkten reproduzieren. Jedoch gelang es nicht, durch sehr starkes Abkühlen von SSF_2 reines FSSF zu erhalten. Anscheinend ist die Umwandlung der Molekülverbindung in FSSF bei tiefen Temperaturen zu stark gehemmt. Man erkennt aus Abbildung 2, daß die Umwandlung von FSSF in die Molekülverbindung bereits bei -100° beginnt. Hieraus erklärt sich, daß FSSF-Gas, das völlig frei von SSF_2 , dem Dissoziationsprodukt der Molekülverbindung, ist, nur sehr schwer erhalten werden kann (vgl. Abbild. 1 a)).

Einen Anhaltspunkt für einen spontanen Zerfall des Difluordisulfans in Schwefeldifluorid und Schwefel erhielten wir bei keinem unserer vielen Versuche. Im Hinblick

darauf, daß die S—S-Bindung in FSSF ebenso wie in SSF₂ einen deutlichen Doppelbindungscharakter hat, ist dies nicht verwunderlich.

Für die Gewährung von Mitteln zur Durchführung dieser Untersuchungen sind wir dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE zu Dank verpflichtet.

Fräulein HANNELORE SEITTER danken wir für sehr selbständige Mitarbeit bei der Vorbereitung von Versuchen und analytischen Untersuchungen. Auch danken wir Herrn W. SAWODNY, Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule in Stuttgart, für seine Beteiligung an der Diskussion der Infrarot-Spektren von FSSF und SSF₂.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Difluordisulfan und *Thiothionylfluorid* wurden nach früher angegebenen Verfahren^{2,4)} dargestellt. Es wurde auch versucht, die Silberfluorid-Schwefel-Reaktion in der Weise zu modifizieren, daß Schwefeldampf bei sehr niedrigem Druck durch Silberfluorid-Pulver hindurchgeleitet wurde. Hierbei konnten deutlich Veränderungen des Primärkondensates beobachtet werden, welche darauf schließen lassen, daß die Umsetzung von AgF mit S außer S₂F₂ und SF₄ noch weitere Produkte ergibt, die sich jedoch bereits bei sehr tiefen Temperaturen umwandeln.

Die *IR-Spektren* wurden mit einem schreibenden Spektralphotometer IR 4 der Fa. Beckman aufgenommen, die *Massenspektren* mit dem Massenspektrometer MS 10 der Fa. AEI Sunvic Regler GmbH. Die Infrarot-Meßzellen bestanden aus zylindrischen Reinnickel-Röhren mit Fenstern aus Silberchlorid bzw. Kaliumbromid. Nach orientierenden Versuchen wurde darauf verzichtet, bei qualitativen Gasanalysen die Kaliumbromidscheiben durch aufgeschmolzene Polyäthylenfolien zu schützen. (Sehr gut konnten auch gepreßte Kaliumbromidscheiben als Fenster verwendet werden.) Durch den Angriff von FSSF und SSF₂ auf Kaliumbromid-Fenster entstehen scharfe Banden bei 484 und 730/cm.
