

Fritz Seel, Rudolf Budenz und Karl-Peter Wanczek

Notiz über den Nachweis der Entstehung von Schwefeldifluorid bzw. Difluordisulfandifluorid bei der Umsetzung von Schwefel mit Silberfluorid

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken
(Eingegangen am 3. August 1970)

Trautz und Ehrmann¹⁾ sowie Dubnikov und Zorin²⁾ glaubten, nach Entfernung von Schwefeltetrafluorid aus den Produkten der Reaktion von Schwefel mit Silberfluorid mittels Quecksilbers auf (naß)analytischem Wege durch Schwefel- und Fluor-Bestimmungen den Nachweis führen zu können, daß diese Umsetzung neben Dischwefeldifluorid, S_2F_2 , auch Schwefeldifluorid, SF_2 , ergibt. Tatsächlich setzt sich jedoch SF_4 entgegen der erstmals von Fischer und Jaenckner³⁾ ausgesprochenen Vermutung nicht mit Quecksilber um. (Auch die beiden S_2F_2 -Isomeren FSSF und SSF_2 reagieren bei Abwesenheit von Wasser nicht mit reinem Quecksilber!) Durch Bestimmung des Schwefel- und Fluor-Gehaltes allein läßt sich aber die Zusammensetzung eines Gemisches aus S_2F_2 , SF_2 und SF_4 nicht ermitteln.

Padma und Satyanarayana⁴⁾ begründeten ihren Beweis für die Entstehung von SF_2 bei der AgF/S-Reaktion mit der Annahme, daß sich Schwefeldifluorid, nicht aber SF_4 mit Quecksilber zu HgS umsetzt, das durch Jodwasserstoff in H_2S übergeführt werden kann. Sie berichteten darüber, daß es ihnen gelungen sei, aus der Lösung eines blauen Reaktionsproduktes in Tetrachlorkohlenstoff, die Schwefel und Fluor im Atomverhältnis 1 : 2 enthielt, mittels Quecksilbers den gesamten Schwefel abzuscheiden, und schlossen hieraus, daß SF_2 eine blaue Verbindung ist. Wir haben die Produkte der AgF/S-Reaktion mehr als hundertmal massenspektrometrisch sowie NMR- und IR-spektroskopisch untersucht und fanden als Hauptprodukte der Umsetzung stets SSF_2 , FSSF und SF_4 , niemals aber in größeren Mengen eine andere Schwefel-Fluor-Verbindung. (Beim Arbeiten in Glas entsteht auch Thionylfluorid.) Ebenso ergaben Untersuchungen im präparativen Maßstab, daß bei der AgF/S-Reaktion mit Sicherheit keine Schwefel-Fluor-Verbindung in größerer Menge entsteht, die mit trockenem, hochgereinigtem Quecksilber reagiert. (Dagegen setzen sich SSF_2 und FSSF bereits bei Raumtemperatur rasch mit Kupfer und Kupfer-Amalgam um.) Ein flüchtiges blaues und ein orange-rotes Reaktionsprodukt fanden wir jedoch, wenn Schwefel mit nitrat- bzw. oxidhaltigem oder feuchtem Silberfluorid umgesetzt wurde. Es handelt sich hierbei um Distickstofftrioxid und polymeres Dischwefelmonoxid.

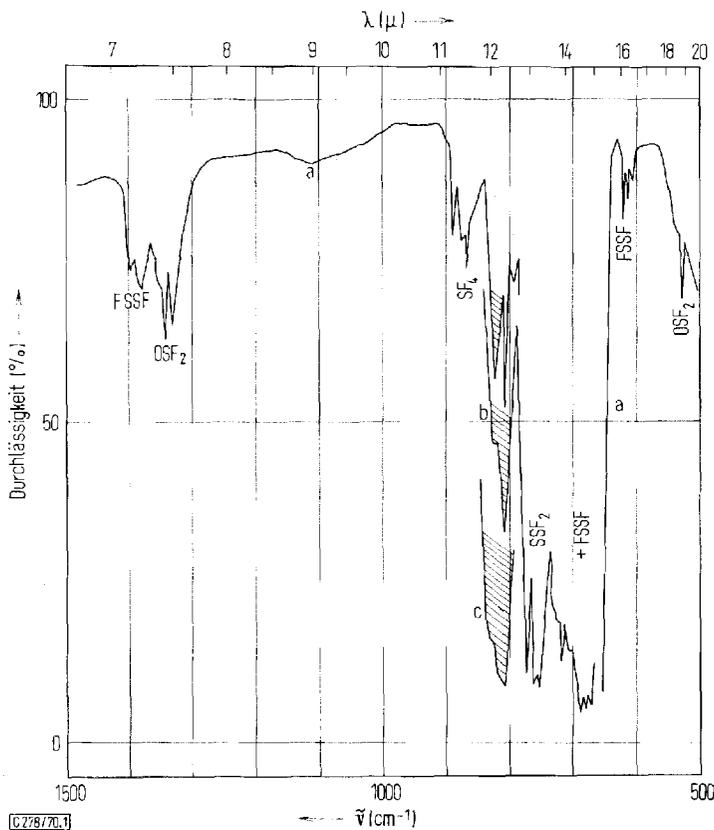
IR-Spektroskopisch kann man nun nachweisen, daß sich unter den Produkten der AgF/S-Reaktion auch 1.2-Difluor-disulfan-1.1-difluorid, das dimere Schwefeldifluorid, befindet. Zunächst fanden wir, daß bei sehr hohen Partialdrucken von FSSF in der charakteristischen A-Kontur der $\nu_2(A')$ -Bande des in geringer Konzentration als Nebenprodukt auftretenden Thionylfluorids eine Unregelmäßigkeit auftrat, wenn versucht wurde, möglichst reines Difluordisulfan zu isolieren (vgl. Abbild., Kurve a). Die Unregelmäßigkeit verschwand im Verlaufe der Zeit, während gleichzeitig der Gehalt an SF_4 anstieg. Durch mehrfache Abtrennung

¹⁾ M. Trautz und K. Ehrmann, J. prakt. Chem. **142**, 79 (1925).

²⁾ M. Dubnikov und N. I. Zorin, J. allg. Chem. (russ.) **17**, 185 (1947), C. A. **42**, 51 (1948).

³⁾ J. Fischer und W. Jaenckner, Angew. Chem. **42**, 810 (1929).

⁴⁾ D. K. Padma und S. R. Satyanarayana, J. inorg. nuclear Chem. **28**, 2432 (1966).



IR-Spektren von Gasgemischen, die neben FSSF, SF_2 , SF_4 und SOF_2 auch S_2F_4 (schraffierte Fläche) enthalten

kleinerer Anteile des Dampfes über der Flüssigkeit, die vorwiegend FSSF enthielt, wurden schließlich IR-Spektren erhalten, die ganz offensichtlich die charakteristische Bande von $\text{F}_3\text{S}-\text{SF}$ bei $810/\text{cm}$ enthielten, das erstmals im Gemisch mit SF_3SCI durch Umsetzung von Kaliumfluorid mit Schwefeldichlorid erhalten worden ist⁵⁾ (vgl. Abbild., Kurven b und c). Trotz vieler Bemühungen gelang es nicht, S_2F_4 vollständig von FSSF abzutrennen. S_2F_4 ist bei einem Gesamtdruck von 10 Torr durchaus beständig; erst nach zwei Tagen war eine Änderung der Bandenkonturen zu bemerken.

Interessant ist, daß sich bei geringer Konzentration (Kurve a) zunächst eine neue Bande ausbildet, deren Maximum mit dem P-Zweig der ν_2 -Bande von SOF_2 zusammenfällt, während bei hoher Konzentration das Maximum der relativ breiten, charakteristischen „A-Bande“ von S_2F_4 nahezu die gleiche Lage hat wie der sehr schmale Q-Zweig der SOF_2 -Bande, und das zuerst beobachtete Maximum nur noch als Schulter erscheint. Offensichtlich entsprechen Maximum und kurzwellige Schulter der sich bei höheren Drucken ausbildenden Kontur zwei Banden, die zwei verschiedenen Stoffen angehören, von welchen der eine bei niedriger und der andere bei höherer Konzentration begünstigt ist. Es liegt der Gedanke nahe, daß sich hier IR-spektroskopisch das Gleichgewicht $2 \text{SF}_2 \rightleftharpoons \text{S}_2\text{F}_4$ zu erkennen gibt.

⁵⁾ F. Seel, R. Budenz und W. Gombler, Chem. Ber. 103, 1701 (1970).

Der NMR-spektroskopische Nachweis von S_2F_4 in den verflüssigten Produkten der AgF/S-Reaktion ist ebenfalls schwierig und nur im Bereich von -100 bis -80° möglich. (Das ^{19}F -NMR-Spektrum von S_2F_4 besteht aus vier charakteristischen Multipletts bei -53.2 , -5.7 , $+26.3$ und $+204.1$ ppm gegenüber $CFCl_3$ extern⁵⁾.) Auf diese Weise läßt sich zeigen, daß bei der AgF/S-Reaktion maximal einige Prozent SF_2 gebildet werden. (Zunächst vermuteten wir auf Grund der Verschiedenheit der vier Fluoratome von S_2F_4 , daß es sich um die Signale einer Molekülverbindung aus SF_2 und $FSSF$ bzw. SF_2 und SSF_2 handeln würde⁶⁾.)

Wir versäumten nicht, zu untersuchen, ob S_2F_4 mit Quecksilber reagiert oder nicht. Durch Aufnahme des IR-Spektrums vor und nach der Untersuchung ließ sich tatsächlich zeigen, daß aus einem gasförmigen Gemisch von Schwefel-Fluor-Verbindungen S_2F_4 durch Schütteln der Gasprobe mit Quecksilber *nicht* abgetrennt werden kann. Schließlich konnten wir uns davon überzeugen, daß S_2F_4 kein blaues Gas ist.

Der *Stiftung Volkswagenwerk* und dem *Fonds der Chemie* danken wir für die Förderung dieser Untersuchung.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman-IR-Spektrometer IR 10 aufgenommen, die NMR-Spektren mit einem Perkin-Elmer-Gerät R 10.

Umsetzung von Silberfluorid mit Schwefel: Um die Bildung schwefelarmer Fluorsulfane von vorneherein zu begünstigen, wurde Schwefeldampf von unten nach oben durch eine vertikale Säule von AgF geleitet. Das Reaktionsgefäß bestand aus einem 300 mm langen, senkrecht stehenden Zylinder aus Geräteglas von 25 mm Innendurchmesser, dessen Boden mit 5 g Schwefel bedeckt war. Darüber lag in 40 mm Entfernung auf „Eiustichen“ in der Glaswand eine Lochplatte aus Reinnickel, auf welche 50 g AgF von körniger Beschaffenheit aufgeschüttet waren. An das Reaktionsgefäß waren 3 U-Kondensationsgefäße angeschmolzen, die durch (mit Vaseline geschmierte) Vakuümhähne voneinander abgetrennt werden konnten. Ein T-Stück mit Hahn hinter dem ersten U-Rohr ermöglichte den Anschluß einer IR-Zelle, die aus einem 10 cm langen Rohr aus Reinnickel (Innendurchmesser 25 mm) mit Fenstern aus AgCl bestand, die mittels VITON-O-Ringen abgedichtet waren. Vor Beginn der Umsetzung durch Erwärmen des Schwefels und des Silberfluorids auf etwa 120° mittels eines Paraffinbades wurde die evakuierte Apparatur ausgeheizt und durch „Konditionieren“ mit SF_4 getrocknet. Die nach beginnendem Sieden des Schwefels aus dem Silberfluorid entweichenden Gase wurden zunächst mittels flüssigen Stickstoffs in dem ersten U-Rohr ausgefroren. Die fraktionierte Verdampfung des Erstkondensates wurde durch laufende Probenahmen mittels des IR-Spektrometers sorgfältig kontrolliert. Es verdampften nacheinander SOF_2 , SF_4 , SSF_2 und $FSSF$. Erst in letzterem ließ sich S_2F_4 nachweisen.

Das Quecksilber, mit dem das S_2F_4 enthaltende Gasgemisch in Berührung gebracht wurde, war mit einem SSF_2 / $FSSF$ -Gasgemisch vorbehandelt und i. Vak. destilliert worden. Es konnte durch ein besonderes Ventil unmittelbar in die IR-Zelle eingeführt werden.

⁶⁾ F. Seel, E. Heinrich, W. Gombler und R. Budenz, *Chimia (Aarau)* **23**, 73 (1969).