

## Short Communication

### Zur Kenntnis des IR-Spektrums des Difluordisulfandifluorids

FRITZ SEEL UND RUDOLF BUDENZ

*Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken (Deutsche Bundesrepublik)*

(Eingegangen am 31. August 1970)

In einer vorangegangenen Abhandlung berichteten Seel, Gombler und Budenz<sup>1</sup> über den kernresonanzspektrometrischen Nachweis des dimeren Schwefeldifluorids,  $F_3S-SF$  (Difluordisulfandifluorid) und eines Additionsproduktes aus  $SF_2$  und  $SFCl$ ,  $F_3S-SCl$  (Fluorchlordisulfandifluorid). Auch das IR-Spektrum einer Mischung der beiden gasförmigen Verbindungen konnte erhalten werden, die wahrscheinlich vorwiegend aus  $F_3S-SCl$  bestand. Wir fanden nun, daß aus einem Gemisch, das Schwefel-Fluor- und Schwefel-Chlor-Verbindungen enthält, durch Schütteln mit hochgereinigtem Quecksilber sämtliche Chlor enthaltenden Verbindungen quantitativ entfernt werden können. Es ist auf diese Weise gelungen, eine Mischung von  $F_3S-SF$  und  $SCl_2$  (die nur wenig  $SF_4$  enthielt) von der Chlorverbindung zu befreien, und so die Konturen des IR-Spektrums des reinen Difluordisulfandifluorids zu erhalten, deren Kenntnis wiederum für alle weiteren Untersuchungen dieser interessanten Verbindung bedeutungsvoll ist (vgl. Abb. 1 und Tabelle 1).

Die Zahl der im Silberchlorid-Bereich gefundenen Banden und insbesondere auch deren Lage zeigen sehr deutlich, daß es sich bei der neuen Schwefel-Fluor-Verbindung nicht um monomeres  $SF_2$  handeln kann, das nur zwei nicht allzu weit (d.h.  $50\text{ cm}^{-1}$ ) voneinander entfernte Valenzschwingungsbanden erzeugen würde. Aus den IR-Spektren von mehreren Gasproben aus verschiedenen Versuchen, die offensichtlich  $F_3S-SF$  und  $F_3S-SCl$  enthielten, konnten wir ersehen, daß die Banden A und C zusammengehören, und die Bande B eine wechselnde Höhe hat. Es liegt nahe, deshalb die Banden A und C der  $SF_3$ -Gruppe und B der SF-Gruppe zuzuordnen. Auffällig ist der große Abstand der beiden Banden A und C ( $\Delta\nu = 132\text{ cm}^{-1}$ ). Er ist nahezu so groß wie der Abstand der beiden

TABELLE 1

VALENZBANDEN DES DIFLUORDISULFANDIFLUORIDS

Bande	A	B	C	D	E
$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	810	725	678	618	530
Zuordnung	$\nu(SF_3)$	$\nu(SF)$	$\nu(SF_3)$	$\nu(SS)$	$\delta(?)$

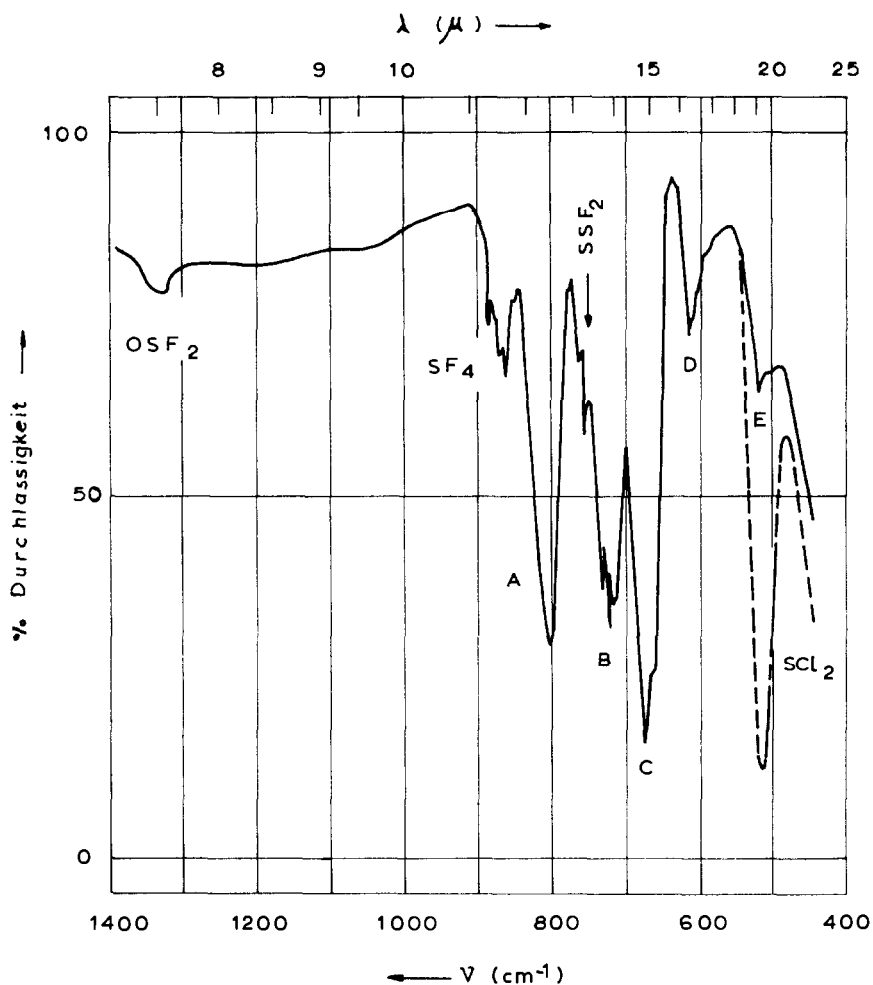
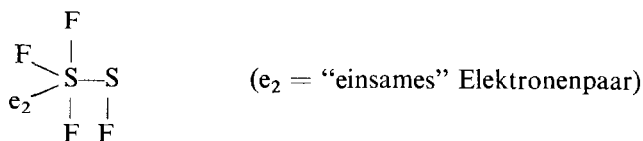


Abb. 1. IR-Absorption von  $F_3S-SF$  mit geringen Anteilen  $SF_4$  und  $SSF_2$ ; (Gestrichelte Linie = Absorption in Gegenwart von  $SCl_2$ ).

Doppelbanden des Schwefeltetrafluorids<sup>2</sup>, welche den Schwingungen der beiden äquatorialen und der beiden axialen Fluoratome zuzuordnen sind ( $\Delta\nu = 155\text{ cm}^{-1}$ ). Diese Sachlage wird verständlich, wenn man annimmt, daß  $F_3S-SF$  und  $F_3S-SCl$  im Gaszustand trigonal bipyramidale Strukturen besitzen, die der Konfiguration des Schwefeltetrafluorids sehr ähnlich sind:



(Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der flüssigen Verbindung spricht gegen eine ideal bipyramidale Struktur<sup>1</sup>.) Es ist der A-Bande der Valenzschwingung des äquatorialen Fluoratoms und die C-Bande (mit Schulter) den Schwingungen der axialen Fluoratome zuzuordnen. Die B-Bande, die natürlich nur im Falle von  $\text{F}_3\text{S-SF}$  entstehen kann, entspricht der ebenfalls PQR-strukturierten Bande, die sich in den IR-Spektren der Sulfensäurefluoride, RSF, bei  $790\text{ cm}^{-1}$  vorfindet. Die schwächere D-Bande, die sich nahezu an der gleichen Stelle (d.h. bei  $612\text{ cm}^{-1}$ ) im IR-Spektrum von FSSF findet, kann zwanglos der Schwingung der Schwefel-Schwefel-Bindung zugeordnet werden. Die Schulter der Bande bei  $810\text{ cm}^{-1}$  ist bereits als Andeutung einer Bande des monomeren Schwefeldifluorids betrachtet worden<sup>3</sup>. Die große Breite und die Schulter der C-Bande stehen mit der Auffassung in Einklang, daß sich die Banden der symmetrischen und antisymmetrischen Schwingung der axialen Fluoratome überdecken. (Im Falle von  $\text{SF}_4$  ist deren Abstand nur  $13\text{ cm}^{-1}$ .)

Die Kenntnis des IR-Spektrums von  $\text{F}_3\text{S-SF}$  ermöglicht nun das Studium seiner chemischen Eigenschaften. So konnten wir den Nachweis führen, daß die Verbindung selbstentzündlich ist. Während bei Behandeln der Mischung aus  $\text{F}_3\text{S-SF}$  und  $\text{SCl}_2$  mit Quecksilber die SCl-Banden fast völlig verschwanden, wurden beim Einlassen trockener Luft in die IR-Gasküvette alle Banden des Difluordisulfandifluorids "gelöscht", und es traten an deren Stelle die Banden des Thionylfluorids auf. Keine andere Schwefel-Fluor-Verbindung reagiert spontan mit Sauerstoff.

#### EXPERIMENTELLES

Die untersuchten Gasproben sind nach dem bereits ausführlich beschriebenen Verfahren<sup>1</sup> aus Schwefeldichlorid und Kaliumfluorid in Vakuum-Apparaturen aus Gerätéglass dargestellt und untersucht worden, deren innere Oberfläche durch "Konditionierung" mit  $\text{SF}_4$  und vorangegangene Arbeiten mit den  $\text{S}_2\text{F}_2$ -Isomeren gegenüber den aggressiven Schwefel-Fluor-Verbindungen resistent war. (Auch unter diesen Umständen können die Gase nur bei Drucken unterhalb 10 Torr ohne Zersetzung transportiert werden.) Infolge der Empfindlichkeit gegenüber Metall- und Glasoberflächen ließ sich  $\text{F}_3\text{S-SF}$  nicht durch Destillation mit Rücklauf völlig rein darstellen. Man ist auf Anreicherung durch fraktionierte Verdampfung von Kondensaten angewiesen.

Für die Unterstützung durch Forschungsbeihilfen danken wir der Stiftung Volkswagenwerk und dem Verband der Chemischen Industrie.

#### LITERATUR

- 1 F. SEEL, R. BUDENZ UND W. GOMBLER, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 1701.
- 2 R. E. DOOD, L. A. WOODWARD UND H. L. ROBERTS, *Trans. Faraday Soc.*, 52 (1956) 1052.
- 3 F. SEEL, R. BUDENZ UND K.-P. WANCZEK, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 3946.