

## ZUM PROBLEM DES FLUORAUSTAUSCHES VON SCHWEFEL-TETRAFLUORID

F. SEEL und W. GOMBLER

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

(Eingegangen am 9. Oktober 1973)

### Zusammenfassung

Sofern die katalytische Umwandlung durch Fluorwasserstoff abgeschlossen wird, erfolgt der Austausch bzw. Positionswechsel der Fluoratome des Schwefeltetrafluorids in flüssigem Zustand, in Lösungen und in der Gasphase mit nahezu der gleichen Geschwindigkeit. Offensichtlich haben wir es mit einer *intramolekularen* Reaktion zu tun. Für die Aktivierungsenergie der Umwandlung wurden Werte im Bereich von  $11,2 \pm 1,0 \text{ kcal Mol}^{-1}$  (Flüssigkeit, Lösung) und  $11,7 \pm 1,5 \text{ kcal Mol}^{-1}$  (Gasphase) gefunden.

### Summary

In the absence of hydrogen fluoride, the fluorine exchange in sulphur tetrafluoride proceeds in the liquid state, in solution and in the gaseous state at almost the same rate. Evidently, in these cases, the reaction is *intramolecular*. The observed values for the activation energy of this exchange are found to lie in the range  $11.2 \pm 1.0 \text{ kcal mole}^{-1}$  (liquid, solution) to  $11.7 \pm 1.5 \text{ kcal mole}^{-1}$  (gaseous  $\text{SF}_4$ ).

---

### Einleitung

$^{19}\text{F}$ -kernmagnetische Resonanz-Untersuchungen zur Frage des Austausches der Fluoratome des Schwefeltetrafluorids in axialer bzw. äquatorialer Position wurden erstmals 1958 von Cotton, George und Waugh [1] und 1959 von Muetterties und Phillips [2] durchgeführt. Die Autoren ermittelten hierfür eine Aktivierungsenergie von  $4 \pm 1$  bzw.  $4,5 \pm 0,8 \text{ kcal Mol}^{-1}$ . Muetterties und Phillips schlossen auf einen *intermolekularen* Fluoraustausch, der durch ein bimolekulares Assoziat der Fluorverbindung vermittelt wird, in dem äquatoriale Fluoratome Brückenglieder bilden.

Wir beobachten seit mehreren Jahren, dass reines  $\text{SF}_4$  offensichtlich bei weit höheren Temperaturen, als sie von den genannten Autoren angegeben worden sind, noch konfigurationsstabil ist, und dass die  $^{19}\text{F}$ -Signale von  $\text{SF}_4$

ebenso wie die anderer niederer Schwefelfluoride entscheidend durch die Anwesenheit von *Fluorwasserstoff* beeinflusst werden, der beim Arbeiten mit diesen Verbindungen nur sehr schwer auszuschliessen ist, da schon Spuren von Feuchtigkeit hydrolysieren.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Präparation extrem HF-freier Proben von  $\text{SF}_4$  gelang uns in Vakuumapparaturen aus Geräteglas und Nickel, die ausschliesslich für Arbeiten mit Schwefelfluoriden benutzt wurden, durch Absorption gebildeten Fluorwasserstoffs an oberflächenaktivem Kaliumfluorid [3]. In solchen Proben bleibt die Triplett-Struktur der beiden Fluorsignale noch bis  $-22 \pm 2^\circ\text{C}$  erhalten, ihre Koaleszenztemperatur ist  $+20^\circ\text{C}$  [vergl. Abb. 1(a)]. Diese beiden Temperaturwerte liegen  $63 - 67^\circ\text{C}$  höher als die von Muettertius und Phillips [2] angegebenen. Die von Bacon, Gillespie und Quail [4] bis  $-90^\circ\text{C}$  gefundene Feinaufspaltung der Triplettkomponenten in Dubletts beobachteten wir noch bei  $-60^\circ\text{C}$  [vergl. Abb. 1(b)].

Um die Frage nach dem inter- oder intramolekularen Fluoraustausch beantworten zu können, haben wir  $\text{SF}_4$  mit  $\text{SOF}_2$ ,  $\text{SSF}_2$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{CFCl}_3$  jeweils im Molverhältnis 1:1 verdünnt. Im Gegensatz zu Muettertius und Phillips [2], die organische Lösungsmittel benutzen, fanden wir, dass bei verdünntem und reinem  $\text{SF}_4$  die Triplettstruktur bei der gleichen Temperatur ( $-22 \pm 2^\circ\text{C}$ ) verschwindet, und es bleibt auch bei der Verdünnung die

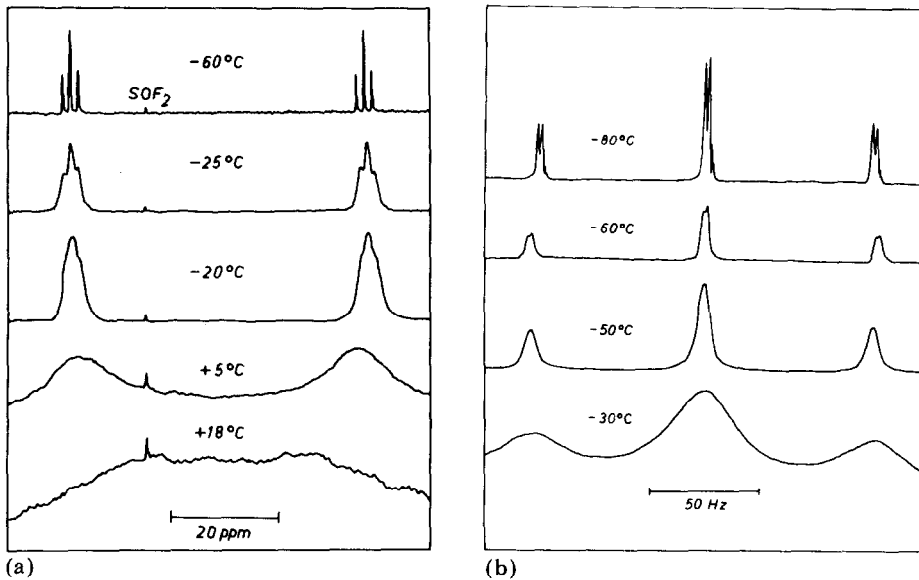


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit (a) des gesamten NMR-Spektrums des reinen verflüssigten Schwefeltetrafluorids, (b) der Feinaufspaltung der axialen Fluoratome.

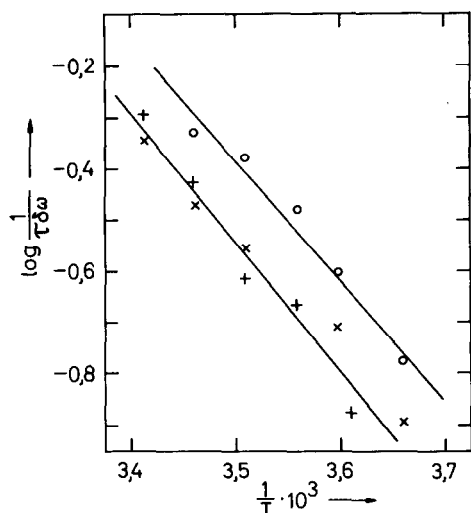
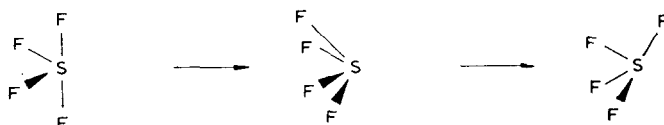


Abb. 2. Zur Ermittlung der Aktivierungsenergien des Positionswechsels der Fluoratome des Schwefeltetrafluorids. ○ reines flüssiges  $\text{SF}_4$ , × und + Gasprobe (etwa 3500 Torr).

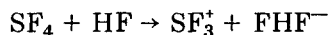
Koaleszenztemperatur des verbleibenden Dubletts die gleiche ( $+18 \pm 2^\circ \text{C}$ ). Erstmals haben wir auch *gasförmiges* Schwefeltetrafluorid NMR-spektrometrisch untersucht. Die Koaleszenztemperatur liegt hier mit  $+25^\circ \text{C}$  nur wenig höher. Hierdurch wird überzeugend bewiesen, dass der Positionswechsel der Fluoratome *nicht* durch einen intermolekularen Fluoraustausch verursacht wird. Offensichtlich täuschte in den Proben von Muetterties und Phillips enthaltener Fluorwasserstoff eine höhere Reaktionsordnung vor.

Aus der Temperaturabhängigkeit des Abstandes der beiden NMR-Signale ergaben sich mittels des Ansatzes von Gutowsky und Holm [5] für den Fluoraustausch für flüssige Proben des reinen  $\text{SF}_4$  und dessen Lösungen in  $\text{CFCl}_3$  und  $\text{SOF}_2$  Aktivierungsenergien im Bereich von  $11,2 \pm 1,0 \text{ kcal Mol}^{-1}$  und für Gasproben im Bereich von  $11,7 \pm 1,5 \text{ kcal Mol}^{-1}$  bei Frequenzfaktoren von  $10^{10}$  bis  $10^{12} \text{ s}^{-1}$ . (Vgl. hierzu Abb. 2). Der für  $\text{SF}_4$  gefundene Wert ist mit der Aktivierungsenergie der Inversion von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NPF}_4$ ,  $6 \cdot 12 \text{ kcal Mol}^{-1}$  vergleichbar [6]. (Bei  $20^\circ \text{C}$  ist die Inversionshäufigkeit von  $\text{SF}_4$  etwa  $300 \text{ s}^{-1}$ .) Die Tatsache, dass die intramolekulare Inversion bei  $\text{SF}_4$  nicht ebenso leicht stattfindet wie bei  $\text{PF}_5$  erklärt sich daraus, dass sich Schwefel im Gegensatz zu Phosphor nicht im Molekülschwerpunkt befindet und sich bei der Umlagerung mitbewegt. Der Fluoraustausch des Schwefeltetrafluorids wird also offensichtlich durch eine Deformationsschwingung eingeleitet, die über eine quadratische Pyramide führt:



Bestens in Einklang mit dieser Hypothese steht, dass  $\text{CF}_3\text{SF}_3$  nicht ebenso leicht wie  $\text{SF}_4$  die verschieden gebundenen Fluoratome austauscht. In dessen NMR-Spektrum sind von uns bis  $+30^\circ\text{C}$  noch alle Feinaufspaltungen beobachtet worden [7]. (Andere Autoren [6,8] konnten das Spektrum nicht in gleicher Weise auflösen.) Der für  $\text{SF}_4$  postulierte Austauschmechanismus würde dazu führen, dass die  $\text{CF}_3$ -Gruppe aus der energetisch bevorzugten äquatorialen in die weniger günstige axiale Position gelangt. Die Koaleszenztemperatur dürfte ebenso wie die Temperatur, bei der die Feinstruktur verschwindet, um etwa  $60 - 70^\circ\text{C}$  höher liegen als bei  $\text{SF}_4$ . Auch die Tatsache, dass  $\text{SF}_4$  bei niedrigen Temperaturen nicht in  $\text{SF}_6$  und Schwefel disproportioniert, obwohl dies thermodynamisch möglich ist, spricht dagegen, dass Fluoratome unter Zwischenbildung eines bimolekularen Adduktes leicht von einer  $\text{SF}_4$ -Molekel auf die andere übertragen werden können. (Für die Reaktion  $3\text{SF}_4 \rightarrow 2\text{SF}_6 + 1/8\text{S}_8$  ergibt sich aus den Bildungsenthalpien  $\Delta H = 62,9 \text{ kcal Mol}^{-1}$ .)

In 1967 zogen Muettertius und Phillips [9] erstmals HF als Katalysator des Austauschprozesses in Betracht und es dachten kürzlich auch andere Autoren [10] an diese Möglichkeit. Einen Hinweis auf den Mechanismus der Umlagerung von  $\text{SF}_4$  unter Mitwirkung von HF ergibt sich aus der Leitfähigkeit der Lösung von  $\text{SF}_4$  in flüssigem Fluorwasserstoff [11], die auf der elektrolytischen Dissoziation



beruht. Offensichtlich wirkt hier HF ebenso wie Lewis-Säuren, die  $\text{SF}_4$  zu Fluorosulfonium-Salzen umsetzen, als Fluoridion-Akzeptor. Der Austausch der Fluoratome erklärt sich daraus, dass im  $\text{SF}_3^+$ -Ion ebenso wie in  $\text{PF}_3$  alle drei F-Atome in der gleichen Weise gebunden sind. Sicher kann eine derartige Reaktion auch ablaufen, wenn  $\text{SF}_4$  das Lösungsmittel ist, oder wenn  $\text{SF}_4$  und HF gleichzeitig an einer Oberfläche adsorbiert sind.

## Experimentelles

Schwefeltetrafluorid mit etwa 5% Thionylfluorid stand in einer "lecture bottle" der Fa. J. T. Baker Ltd., Phillipsburg, U.S.A. zur Verfügung. Die Proben wurden in einer Hochvakuumapparatur aus Pyrex-Glas abgefüllt. Zur Entfernung von Feuchtigkeitsspuren und zur Umwandlung der auf der Glasoberfläche befindlichen  $\text{SiOH}_2$ - und  $\text{SiONa}$ - in  $\text{SiF}$ -Gruppen wurde die Apparatur mehrmals mit  $\text{SF}_4$  gefüllt und nach etwa 1 - 2 Stunden durch Evakuieren entleert. Die Gasproben, die schliesslich untersucht wurden, wurden zunächst in einen kleinen Vorratsbehälter kondensiert, der etwa 5 g hochaktives, durch thermischen Abbau von  $\text{KSO}_2\text{F}$  gewonnenes Kaliumfluorid [3] enthielt, um Fluorwasserstoff restlos zu binden. Für alle Untersuchungen wurden Probieröhrchen mit 4,5 mm äusserem Durchmesser verwendet, die unter Hochvakuum abgeschmolzen werden konnten. Die aus Pyrex-Glas hergestellten Röhrrchen mit flüssigen Proben enthielten 5 mm hoch aufgeschüttet Kalium-

fluorid. Die Proberöhrchen für die Untersuchung der gasförmigen Substanz bestanden aus Quarz. Eines davon enthielt etwa 30 mg Kaliumfluorid bei einem Gasdruck von 3500 Torr (entsprechend  $0,2 \text{ Mol l}^{-1}$ ). In einem anderen befand sich bis zu einer Höhe von 2 mm flüssiges  $\text{CFCl}_3$ . Offensichtlich löste sich darin  $\text{SF}_4$  teilweise, denn die Intensität der Signale war bei dieser Probe deutlich schwächer.

Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren wurden mit dem Spektrometer R10 der Firma Perkin-Elmer Co., Beaconsfield, England, bei einer Frequenz von 56,45 MHz und einer Feldstärke von 14 090 G aufgenommen. Die Spektren der gasförmigen Proben konnten nur mit Hilfe eines "Computers" NS-544 Digital Memory Oscilloscope der Firma Northern Scientific Inc., Madison, Wisconsin, U.S.A., erhalten werden.

## Literatur

- 1 F. A. Cotton, J. W. George und J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.*, 28 (1958) 994.
- 2 E. L. Muetterties und W. D. Phillips, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 1084.
- 3 F. Seel und D. Gölitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 327 (1964) 32.
- 4 J. Bacon, R. J. Gillespie und J. W. Quail, *Can. J. Chem.*, 41 (1963) 1016.
- 5 H. S. Gutowsky und C. H. Holm, *J. Chem. Phys.*, 25 (1956) 1228.
- 6 E. L. Muetterties, W. Mahler, K. J. Packer und R. Schmutzler, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 1298.
- 7 F. Seel und W. Gombler, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 789.
- 8 C. T. Ratcliffe und J. M. Shreeve, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 5403.
- 9 E. L. Muetterties und W. D. Phillips, *J. Chem. Phys.*, 46 (1967) 2861.
- 10 A. F. Janzen, J. A. Gibson und D. G. Ibbott, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 2853. Hinweis in einer Fussnote.
- 11 M. Azeem, M. Brownstein und R. J. Gillespie, *Can. J. Chem.*, 47 (1969) 4159.
- 12 J. A. Gibson, D. G. Ibbott und A. F. Janzen, *Can. J. Chem.*, 51 (1973) 3203.

### *Anmerkung bei der Korrektur*

Inzwischen haben auch Gibson, Ibbott und Janzen [12] erkannt, dass Fluorwasserstoff den Fluoraustausch des Schwefeltetrafluorids katalysiert und für die nicht katalysierte Reaktion eine Aktivierungsenergie von  $16,3 \pm 5 \text{ kcal Mol}^{-1}$  und eine Koaleszenztemperatur von  $15 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  bestimmt.