

Received: June 13, 1979

DARSTELLUNG DES 1,2-DIFLUORDISULFAN-1,1-DIFLUORIDS AUS
DIFLUORDISULFAN IN EINER GLIMMENTLADUNG

F. SEEL und R. STEIN

Fachbereich für Anorganische und Physikalische Chemie
der Universität des Saarlandes, 6600 Saarbrücken (B.R.D.)

SUMMARY

In a gaseous mixture of FSSF and SSF_2 , predominantly difluorodisulfane is decomposed under glow discharge conditions to yield S_2F_4 , SF_4 and sulfur. The sulfur fluorides can be separated by fractional Cady-codistillation at low temperatures. S_2F_4 (= SF_3SF) has been characterized by IR- and NMR-data, and proved to be thermally rather stable. Traces of HF catalyze the decomposition to give SF_4 and sulfur.

EINLEITUNG

BROWN und PEZ [1] haben darüber berichtet, daß die beiden Isomeren FSSF und SSF_2 durch eine elektrische Tesla-Entladung bei einem Druck von etwa 0,1 mm Hg unter Bildung von Schwefel, SF_4 und SF_6 zersetzt werden. Ausdrücklich erwähnten sie dabei, daß sich bei ihrem Versuch keinerlei Hinweise auf die Entstehung von SF_2 ergaben. Vermutungen, daß sich bei der Einwirkung von elektrischen Entladungen auf SF_6 auch SF_2 bildet [2], konnten nicht bestätigt werden [3]. SF_2 konnte lediglich mikrowellen- und photoelektronenspektroskopisch als Umsetzungsprodukt von elementarem Schwefel [4] und Schwefelverbindungen, wie z.B. CS_2 und OCS [5,6] mit atomarem Fluor nachgewiesen werden, das durch Einwirkung einer Mikrowellenentladung auf SF_6 oder CF_4 erzeugt worden war. Bisher scheint nicht versucht worden zu sein - oder es ist nicht gelungen - das auf diese Weise erhaltene SF_2 oder sein Dimeres SF_3SF , 1,2-Difluordisulfan-1,1-difluorid, präparativ zu isolieren.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Wir haben nun gefunden, daß Disulfandifluorid, das bei einer angelegten Gleichspannung von 10 000 V und bei entsprechend niedrigen Drücken eine Glimmentladungsstrecke von einigen cm Länge durchströmt, in Schwefel und ein Gemisch von Schwefel-Fluor-Verbindungen umgewandelt wird, aus dem sich nach der Kondensation in einem U-Rohr aus Edelstahl S_2F_4 durch fraktionierte Tieftemperatur-„Codestillation“ [7] im Stickstoffstrom

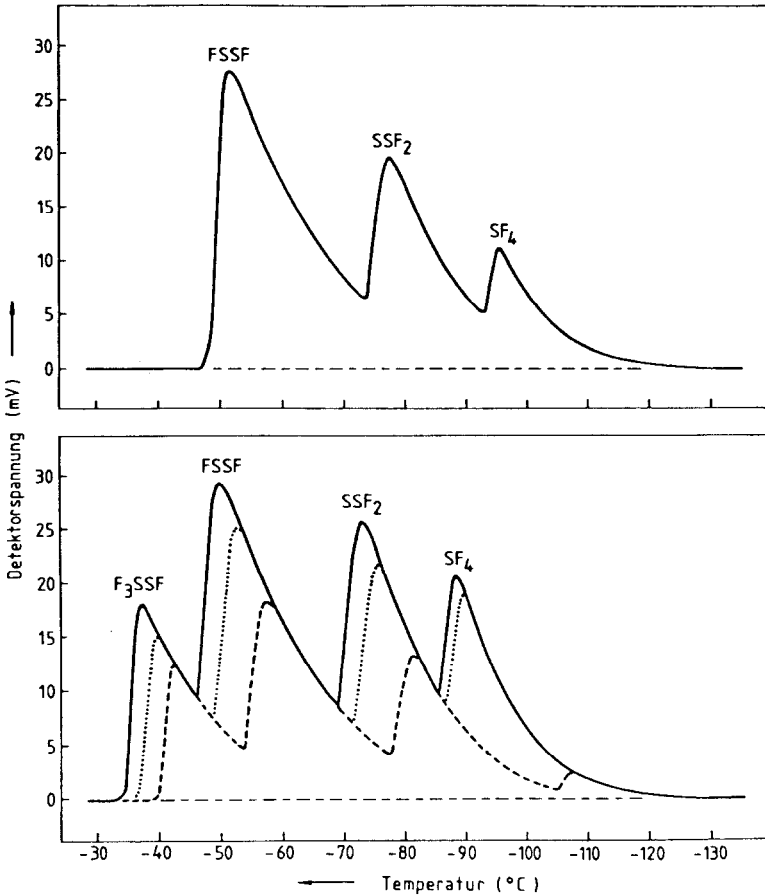


Abb. 1. Zur Analyse von Gemischen binärer Schwefelfluoride durch Codestillation. a) Ausgangsmischung, b) Gasmischungen nach der Umsetzung in der Glimmentladung.

als die am schwersten flüchtige Verbindung abtrennen läßt. Als Detektor erwies sich insbesondere eine Gasdichtewaage nach Gow-Mac [8] geeignet. Die bisher allein im Arbeitskreis des Erstgenannten dargestellte binäre Schwefel-Fluor-Verbindung [9,10] konnte mittels Stickstoffs als Transportgas auch unzersetzt in eine Küvette für die IR-spektroskopische Untersuchung von Gasen aus Edelstahl mit Fenstern aus Silberchlorid überführt und identifiziert werden.

Es ergab sich, daß sich das beständigere S_2F_2 -Isomere Thiothionylfluorid und Schwefeltetrafluorid in einer Glimmentladung nicht in S_2F_4 umwandeln lassen. Deshalb wurden die Versuche im allgemeinen mit der leicht zugänglichen Mischung der beiden Isomeren SSF_2 und $FSSF$ (ohne Abtrennung eines geringen Gehaltes an SF_4) ausgeführt. In Abb. 1,a ist zunächst das Ergebnis der Analyse einer derartigen Mischung durch Codestillation wiedergegeben. Aus Abb. 1,b ist die Änderung der Gasdichte des mit Schwefelfluoriden beladenen Stickstoffstromes nach Einwirkung der Glimmentladung auf das Ausgangsprodukt zu ersehen. Eine Reihe von insgesamt 6 Versuchen (3 sind in Abb. 1,b registriert) ergab die völlige Reproduzierbarkeit des Codestillationsverfahrens. (Das Trennrohr konnte durch eine Heizdrahtwendel mit elektronischer Steuerung „linear“ erwärmt werden.)

Das nunmehr gefundene, in Abb. 2 aufgezeichnete IR-Spektrum des nahezu reinen Difluordisulfandifluorids ist wesentlich ärmer an Banden als das früher publizierte Spektrum einer Mischung aus SF_4 , $FSSF$, SSF_2 und SF_3SF , die durch 'Trap-to-trap'-Destillation abgetrennt worden war und offensichtlich nur einen hohen Anteil an SF_3SF enthielt [10]. Wiederholte Versuche ergaben auch bezüglich des IR-Spektrums eine völlige Reproduzierbarkeit. Es zeigte sich nun, daß die Bande mit der größten Wellenzahl tatsächlich ein Bandendublett darstellt, dessen Maxima sich an der gleichen Stelle der Wellenzahlenskala befinden, wie die beiden Valenzbanden des Schwefeldifluorids (ν_1, ν_3), deren Lage aus mikrowellenspektroskopischen Daten vorausberechnet [5] und matrix-IR-spektroskopisch experimentell gefunden [11] werden konnte. Dieser Befund veranlaßte eine sorgfältige Untersuchung der Konstanz der Intensitätsverhältnisse der beobachteten Banden bei wechselnden Drücken und Schichtdicken und eine Suche nach

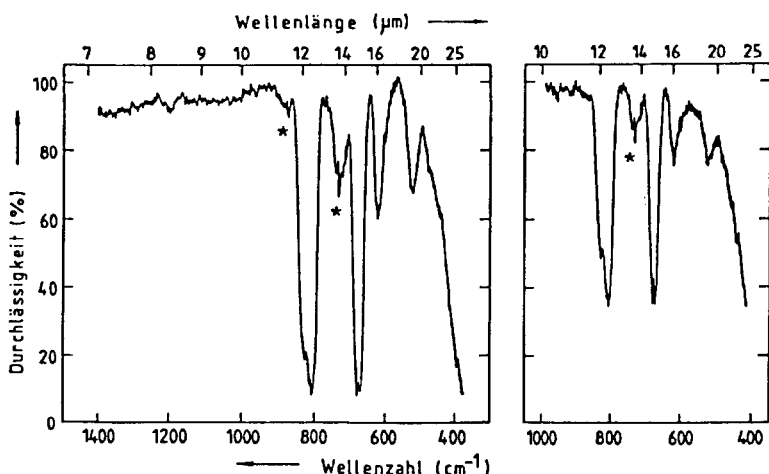


Abb. 2. IR-Spektrum des 1,2-Difluordisulfan-1,1-difluorids mit einem geringen Gehalt an Schwefeltetrafluorid* bei verschiedenen Drücken

TABELLE

IR-Banden des gasförmigen Difluordisulfandifluorids bei 295 K und des Schwefeldifluorids bei 14 K (Mittelwerte [11]) in cm^{-1}

SF_3SF	829	808	675 (PQR)	623	525
SF_2	830,5	803,6			357,5

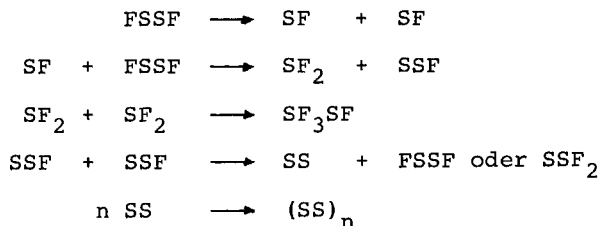
der dritten Bande des Schwefeldifluorids (ν_2) nach Austausch der zunächst benützten IR-Zellenfenster aus AgCl durch solche aus CsI. Es zeigte sich dabei eindeutig, daß alle fünf beobachteten Banden (vergl. Tabelle) offensichtlich einer Verbindung angehören, und es fand sich die dritte gesuchte SF_2 -Bande nicht. (Es ist bereits früher darauf hingewiesen worden, daß möglicherweise Valenzbanden des Schwefeldifluorids die gleiche Position haben wie die breite Doppelbande des Dimeren [12].

Wiederholte Versuche ergaben auch eine durchaus ausreichende Menge (d.h. einige ml) an S_2F_4 für eine Wiederholung der NMR-spektrometrischen Untersuchung der Substanz. Auch diese zeigte, daß das Produkt der Umsetzung von FSSF in einer Glühentladung tatsächlich das SF_2 -Dimere ist. Frühere Ergebnisse

[9] konnten reproduziert werden. Wir versuchten auch, ein Massenspektrometer als Codestillationsdetektor zu verwenden und erhielten dabei einwandfreie Massenspektren von SF_4 , SSF_2 und $FSSF$. Es war aber nicht möglich, S_2F_4 unzersetzt durch das notwendige Druckreduzierventil in die Ionisationskammer einzuführen.

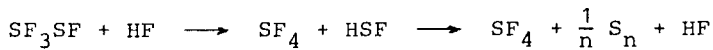
Trotz vieler Bemühungen und intensiver Suche ergab sich kein Hinweis darauf, daß auch monomeres SF_2 mit einem Partialdruck oberhalb 1 mm Hg das Codestillationsrohr verläßt. Da nun aber der Nachweis von SF_2 , das vorher nicht kondensiert und wieder verdampft war, photoelektronen-, mikrowellen-, massen- und IR-spektrometrisch gelungen ist [4,5,6,11,13], muß man darauf schließen, daß sein Partialdruck in einem Gasstrom vor dem Schmelzen und Einsetzen der Dimerisierung zu klein für seine Identifizierung durch eine Dichtemessung ist. Um die Frage zu klären, ob etwa an Metalloberflächen absorbiertes Fluorwasserstoff die Dimerisierung von SF_2 katalysiert, setzten wir auch ein Codestillationsrohr aus Gold ein, das mit Goldspänen beschickt und vor dem Versuch auf etwa $350^\circ C$ erhitzt worden war. Auch hierbei ergab sich kein Hinweis auf monomeres SF_2 . Offensichtlich verläuft dessen Dimerisierung bereits bei sehr tiefen Temperaturen spontan. (Die bei -101 bzw. $-100^\circ C$ liegenden Siedepunkte von PF_3 und ClF [14,15] lassen darauf schließen, daß kondensiertes Schwefeldifluorid eine noch größere Flüchtigkeit besitzt als das bei $-64^\circ C$ sublimierende Hexafluorid [16]. SF_2 müßte bei der Codestillation bereits bei etwa -170 bis $-160^\circ C$ auftreten.

In der Tatsache, daß die Einwirkung einer elektrischen Entladung auf Difluordisulfan in hoher Ausbeute S_2F_4 ergibt, erblicken wir jedoch einen sicheren Hinweis darauf, daß primär das monomere Schwefeldifluorid entsteht. Tatsächlich erscheinen unter Einbezug geladener Teilchen mehrere Reaktionsmechanismen möglich. Besonders wahrscheinlich erscheint uns der folgende:



Im Einklang mit dieser Reaktionsfolge steht, daß SSF_2 nicht durch eine elektrische Entladung in S_2F_4 umgewandelt werden kann.

SF_3SF erwies sich als thermisch recht stabil. Der aus dem Codestillationsrohr entweichende, mit SF_3SF beladene Stickstoffstrom konnte ohne Zersetzung der Schwefel-Fluor-Verbindung durch ein 8 cm langes, bis auf 250°C erhitztes Rohr aus Gold geleitet werden. Ebenfalls anhand von IR-Spektren ließ sich aber auch beobachten, daß sich SF_3SF in einer „IR-Zelle“ aus Edelstahl mit AgCl-Fenstern, selbst wenn diese mit Gold ausgekleidet und vorher mit SF_4 behandelt worden ist, bei Raumtemperatur nach und nach in SF_4 und offensichtlich Schwefel - ohne gleichzeitige Bildung von FSSF oder SSF_2 - zersetzt. Besonders rasch verläuft die Zersetzung an CsI-Scheiben. An deren Oberflächen ist der gebildete Schwefel deutlich erkennbar. Wahrscheinlich wird die Zersetzung von S_2F_4 (wie auch die von FSSF und SSF_2) durch Fluorwasserstoff katalysiert, der auf Metalloberflächen in Form des Hydrogenfluorid-Komplexes FHF^- adsorbiert ist. Die Abspaltung von Schwefel aus SF_3SF wird durch die intermediäre Bildung des Monofluorsulfans HSF plausibel erklärt:



EXPERIMENTELLER TEIL

Das benötigte Gemisch aus Difluordisulfan und Thiothonylfluorid wurde durch Einwirkung von Schwefeldampf auf gekörntes Silberfluorid in der bereits früher beschriebenen Weise dargestellt [12] und in einem Kölbchen aus Geräteglas mit langem Hals und einem Vakuumhahn in flüssigem Stickstoff aufbewahrt.

Die Vorrichtung zur Codestillation bestand aus einem 500 mm langen U-Rohr aus Edelstahl, dessen absteigender einen Innendurchmesser von 10 mm und aufsteigender Schenkel einen solchen von 5 mm hatte. Der weite Schenkel war mit kleinen Spiralfedern aus Edelstahl (Länge 2 mm, Durchmesser 1 mm) gefüllt. Am unteren Ende war ein durch ein dünnwandiges Glasröhrchen isolierter Platinwiderstand angebracht, der die Temperaturmessung ermöglichte. Das U-Rohr steckte in einem 3 mm weiten starkwandigen (unten geschlossenen) Rohr aus Messing, in

das außen spiralförmig eine Rille eingefräst war, die zur Aufnahme eines keramikisolierten Heizdrahtes diente. (Zur Verbesserung der Wärmeübertragung war das Mantelrohr mit Kupferpulver gefüllt.) Nach vorheriger Abkühlung mit flüssigem Stickstoff konnte das Codestillationsrohr durch elektronische Steuerung der Wärmezufuhr konstant mit einer Geschwindigkeit von $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ aufgeheizt werden, nachdem das Dewar-Gefäß, das zunächst den zur Kühlung notwendigen Stickstoff enthalten hatte, entleert worden war. Das abziehende Gasgemisch konnte wahlweise in eine Gasdichtewaage nach Gow-Mac oder eine 8 cm lange Zelle zur Aufnahme von IR-Spektren geleitet werden. Die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases Stickstoff wurde so eingestellt, daß 200 ml Gas pro Minute austraten.

Das Entladungsrohr aus Geräteglas befand sich unmittelbar über dem absteigenden Schenkel des Codestillationsrohres. Die beiden Elektroden aus einem starken Platindraht waren seitlich in einem Abstand von 45 mm eingeführt. Oberhalb des Entladungsrohres zweigten die durch Vakuümhähne verschließbaren Verbindungen zu einer Druckflasche mit Stickstoff und zu einem Vorratsgefäß ab, in dem sich ein zumeist ausgefrorenes Gemisch aus SSF_2 und FSSF mit einem geringen Gehalt an SF_4 befand. Schließlich führten durch Hähne verschließbare Zuleitungen sowohl vor als auch hinter der Anlage zu einer Quecksilberdiffusionspumpe. Sämtliche Teile der Apparatur waren durch Swagelok-Verbindungsstücke miteinander verbunden. Bei jedem Versuch wurde die Anlage zur Befreiung von Oxidschichten und adsorbiertem Wasser mehrere Stunden lang mittels SF_4 „konditioniert“ und nach Abpumpen möglichst weitgehend ausgeheizt.

Vor Beginn eines Versuches wurden das Vorratsgefäß mit den beiden S_2F_2 -Isomeren, das Entladungs- und mit flüssigem Stickstoff gekühlte Codestillationsrohr und gegebenenfalls die IR-Zelle durch Öffnen der dazwischen befindlichen Hähne miteinander und mit der Vakuumpumpe verbunden. Nach dem Einschalten der Stromquelle wurde die Kühlung des Gefäßes mit S_2F_2 entfernt und dessen Inhalt langsam erwärmen gelassen. Einige Minuten danach setzte spontan die Entladung ein, die beim Durchströmen von SF_4 zu einer blauen und bei ihrer Auslösung durch niedrigere Schwefelfluoride von einer grünen Lichtemission führte. Es war

sehr einfach, durch Bemessen der Zeit eine für die Codestillation optimale Menge an Entladungsprodukten in dem oberen Teil des U-Rohres zu kondensieren. Das Entladungsrohr bedeckt sich hinter der Entladungsstrecke sehr rasch mit Schwefel, so daß eine Umsetzung der Reaktionsprodukte mit dem Glas verhindert wird. (Es ist denkbar, daß durch Umsetzung entstehender Fluor- atome mit dem entstandenen Schwefel ebenfalls SF_2 gebildet wird.)

Geräte: IR-Spektrometer der Fa. Beckman Instruments, Typ IR 20, 10 kV-Hochspannungsnetzgerät der Fa. Lehrmittelbau Maey GmbH, Bonn, BRD, Gasdichtewaage der Fa. Gow-Mac Instrument Company, Madison, N.J., USA, Temperaturregler und -programmgeber, Typ PBT, Fa. Electronique Arion Grenoble, Frankreich.

DANK

Diese Arbeit wurde in dankenswerter Weise durch den Fonds der Chemischen Industrie der Bundesrepublik Deutschland unterstützt. Herrn R.Budenz danken wir für experimentelle Mitarbeit.

LITERATUR

- 1 R.D.Brown u. G.P.Pez, Aust.J.Chem. 20, 2305 (1967).
- 2 W.C.Schumb, J.G.Trump u. G.L.Priest, Ind.Eng.Chem. 41, 1348 (1949).
- 3 H.J.Emeléus u. B.Tittle, J.Chem.Soc. 1963, 1644.
- 4 D.M.de Leeuw, R.Mooyman u. C.A.de Lange, Chem.Phys. 34, 287 (1978).
- 5 D.R.Johnson u. F.X.Powell, Science 164, 950 (1969).
- 6 M.A.A.Clyne u. R.T.Watson, J.Chem.Soc., Faraday I 70, 1109 (1974).
- 7 C.H.Cady u. D.P.Siegwarth, Anal.Chem. 31, 619 (1959).
- 8 E.Kiran u. J.K.Gillham, Anal.Chem. 47, 983 (1975).
- 9 F.Seel, R.Budenz u. W.Gombler, Chem.Ber. 103, 1701 (1970).
- 10 F.Seel u. R.Budenz, J.Fluorine Chem. 1, 117 (1971/72).
- 11 A.Haas u. H.Willner, Spectrochimica Acta 34A, 541 (1978).
- 12 F.Seel, R.Budenz u. K.-P.Wanczek, Chem.Ber. 103, 3946 (1970).
- 13 F.Seel, E.Heinrich, W.Gombler u. R.Budenz, Chimia 23, 73 (1969).
- 14 H.S.Booth u. A.R.Bozarth, J.Am.Chem.Soc. 61, 2927 (1939).
- 15 N.N.Greenwood, Rev.Pure appl.Chem. 1, 920 (1951).
- 16 W.C.Schumb, Industr.Engng.Chem. 39, 421 (1947).