

Received: August 30, 1985; accepted: December 26, 1985

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER SCHWEFELHALOGENIDE. 10. [1]
MATRIXISOLATION VON SCl_3F , SCl_2F_2 UND SClF_3

R. MINKWITZ, U. NASS und J. SAWATZKI

Universität Dortmund, Anorganische Chemie, Postfach 50 05 00,
D-4600 Dortmund 50 (B.R.D.)

SUMMARY

We report the matrix isolation of the sulfuranes SCl_3F , SCl_2F_2 and SClF_3 . They are formed in the gas phase during the cocondensation of SCl_2 with ClF and F_2 , respectively. We measured the complete vibrational spectrum of SCl_2F_2 , the most stable species in this series. The assignment is based on a C_{2v} model and is supported by a normal coordinate analysis. For SCl_3F and SClF_3 the stretching modes are given.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird über die Matrixisolation der Chlor-fluor-sulfurane SCl_3F , SCl_2F_2 und SClF_3 berichtet. Sie bilden sich in der Gasphase bei der Cokondensation von SCl_2 mit ClF bzw. F_2 . Während von SCl_3F und SClF_3 nur die Valenzschwingungen angegeben werden, wird für SCl_2F_2 , dem stabilsten dieser Moleküle, das vollständige Schwingungsspektrum gemessen und die Zuordnung der Banden durch eine Normalkoordinatenanalyse bestätigt.

EINLEITUNG

Allgemeine Betrachtungen über die Sulfurane zeigen, daß diese Verbindungen besonders durch stark elektronegative Liganden stabilisiert werden. So unterscheiden sich auch die zwei bekannten binären Schwefel(IV)halogenide SF_4 und SCl_4 strukturell voneinander. Während SF_4 eine pseudo-trigonal-bipyramidale Struktur besitzt [2], ist SCl_4 salzartig als $\text{SCl}_3^+\text{Cl}^-$ aufgebaut [3].

Verbindungen des Typs $\text{SCl}_n\text{F}_{4-n}$ sind unbekannt. SCl_3F wurde zwar bei der Sublimation des Salzes $\text{SCl}_3^+\text{AsF}_6^-$ als Komponente der Gasphase neben AsF_5 vermutet [4], konnte aber bei genauerer Untersuchung nicht bestätigt werden. Die hierbei auftretenden Moleküle sind vielmehr AsF_5 , SCl_2 , ClF und mehr oder weniger größere Mengen von SF_4 , welches in einer Folgereaktion aus SCl_2 und ClF gebildet wird [5]. Als Zwischenprodukte dieser Reaktion sind die gemischten Chlor-fluor-sulfurane SCl_3F , SCl_2F_2 und SClF_3 zu erwarten.

Zur Überprüfung dieser Annahme haben wir mit Matrixgas verdünntes SCl_2 und ClF in der Gasphase zusammenströmen lassen und die Reaktionsprodukte nach unterschiedlicher Flugstrecke auf den Probenträger eines Helium-Verdampferkryostaten kondensiert.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bei der Reaktion und anschließender Matrixisolation von SCl_2/Ar -, ClF/Ar - bzw. F_2/Ar -Mischungen treten abhängig von der Flugstrecke der Moleküle in der Gasphase, der Verdünnung und der Ausgangskomponenten im IR-Spektrum neue Banden auf, die den Verbindungen SCl_3F , SCl_2F_2 und SClF_3 zuzuordnen sind. Zusätzlich werden auch die Schwingungen der Edukte in wechselnder Intensität beobachtet. Durch Variation der Eduktkonzentrationen und der Reaktionsbedingungen wird eine unterschiedliche Produktverteilung erhalten, die der Tab. 1 zu entnehmen ist.

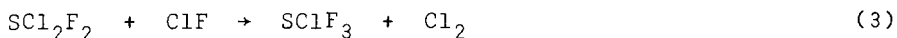
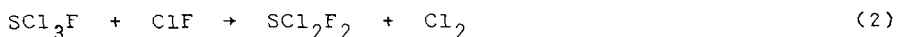
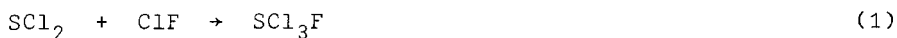
Während SCl_3F nur beim Tempern einer SCl_2 und ClF enthaltenden Argon-Matrix als außerordentlich instabile und auch reaktive Verbindung nachgewiesen werden kann, wird für das symmetrisch substituierte SCl_2F_2 eine erstaunliche Stabilität festgestellt. So läßt es sich im Hochvakuum unzersetzt durch ein 90 cm langes Edelstahlrohr leiten, und es wird bei ausreichender Eduktverdünnung auch SClF_3 - und SF_4 -frei erhalten. Die Bildung von SClF_3 erfolgt dagegen bei erhöhter Konzentration der Edukte und ist stets mit dem Auftreten von SCl_2F_2 und SF_4 verbunden.

TABELLE 1

Produktverteilung in Abhängigkeit von Reaktionsbedingungen und Eduktkonzentrationen bei der Reaktion von SCl_2 mit ClF

Eduktkonzentration			Reaktionsbedingungen	Produkte
F_2/Ar	ClF/Ar	SCl_2/Ar		
	1:250	1:250	10 - 90 cm Reaktionsstrecke	SCl_2F_2
	1:150	1:150	10 - 20 cm Reaktionsstrecke	SCl_2F_2 , SClF_3 , SF_4
	1:200	1:200	Tempern der Matrix	SCl_3F
1:250		1:250	20 cm Reaktionsstrecke	SCl_2F_2

Aufgrund von Raman-matrixspektroskopischen Untersuchungen und MO-Symmetriebetrachtungen ist für die Bildung der gemischten Chlor-fluor-sulfurane folgender Reaktionsverlauf anzunehmen (Gl. 1 - 4):



Es erfolgt zunächst eine symmetrieerlaubte oxidative Addition von ClF an SCl_2 [6] unter Bildung des sehr instabilen SCl_3F . In einer Abfolge von Additions-Eliminierungs-Schritten reagiert dieses mit weiterem ClF zu SCl_2F_2 , SClF_3 und SF_4 (Gl. 2 - 4). Das dabei entstehende Cl_2 wird im Raman-Matrixspektrum des SCl_2F_2 nachgewiesen.

Zur Überprüfung des angenommenen Reaktionsverlaufs ist auch die Reaktion von SCl_2 mit elementarem Fluor durchgeführt worden. Das Additionsprodukt von F_2 an SCl_2 ist erwartungsgemäß SCl_2F_2 . Es entsteht hierbei nach den IR-Bandenintensitäten zu urteilen in geringerer Konzentration neben SClF_3 und SF_4 .

Die Identifizierung der neuen Schwefel(IV)-chloridfluoride erfolgt mit Hilfe der IR-Matrix-Spektroskopie anhand ihrer Valenzschwingungen. Die zugehörigen Deformationsschwingungen können zum einen wegen ihrer geringen Intensität und zum anderen wegen ihrer Lage unterhalb von 250 cm^{-1} nicht IR-spektroskopisch gemessen werden. Nur von dem stabileren SCl_2F_2 konnten Raman-Matrix-Messungen durchgeführt und drei seiner fünf Deformationsschwingungen gemessen werden.

Die Valenzschwingungen der Verbindungen SCl_3F , SCl_2F_2 und SClF_3 sowie ihrer ^{34}S -Isotopomeren sind Tab. 2 zu entnehmen. Das durch Tempern hergestellte SCl_3F hat wegen starker Wechselwirkungen mit SCl_2 und ClF breite Banden, so daß sich die Messung der Isotopenshifts erübrigt.

TABELLE 2

Valenzschwingungsfrequenzen in cm^{-1} der Verbindungen SClF_3 , SCl_2F_2 , SCl_3F

$^{32}\text{SClF}_3$	$^{34}\text{SClF}_3$	$^{32}\text{SCl}_2\text{F}_2$	$^{34}\text{SCl}_2\text{F}_2$	$^{32}\text{SCl}_3\text{F}$	Zuordnung
668	656 s	770	760 m	656 m	$\nu_{\text{as}} \text{SF}_{\text{ax}}$
606	598 m	592	590 m-s		$\nu_{\text{s}} \text{S-F}_{\text{ax}}$
841	832 m-w				$\nu \text{S-F}_{\text{äq}}$
		533	524 s	458 m	$\nu_{\text{as}} \text{S-Cl}_{\text{äq}}$
506	498 m				
		527	521 m	420 m	$\nu_{\text{s}} \text{S-Cl}_{\text{äq}}$
				332 m	$\nu \text{S-Cl}_{\text{ax}}$

Für die gemischten Chlor-fluor-sulfurane ist eine trigonal-bipyramidale Struktur zu erwarten, die dem Apicophilieprinzip folgt [7], und es muß nach dem RUNDLE'schen Modell [8] zwischen axialen und äquatorialen Liganden unterschieden werden, was auch in den Schwingungsfrequenzen zum Ausdruck kommt.

Die axialen S-F-Streckschwingungen der neuen Moleküle werden im Bereich von νSF_{ax} bekannter Schwefel(IV)-fluoride beobachtet (Tab. 3). Wie in SF_4 , CF_3SF_3 und $(\text{CF}_3)_2\text{SF}_2$ wird

$\nu_{as}SF_{ax}$ in SCl_2F_2 und $SClF_3$ bei deutlich höherer Wellenzahl gemessen als ν_sSF_{ax} . Die S-F-Valenzschwingung im SCl_3F liegt zwischen $\nu_{as}SF_{ax}$ und ν_sSF_{ax} von SCl_2F_2 und $SClF_3$.

TABELLE 3

Valenzschwingungsfrequenzen in cm^{-1} ausgewählter Schwefelhalogenide

SF_4 [9]	CF_3SF_3 [10]	$(CF_3)_2SF_2$ [10]	SCl_2 [11]	$SCl_3^+Cl^-$ [3]	S_2Cl_2 [12]	$SClF_5$ [13]	Zuordnung
730	703	672					$\nu_{as} S-F_{ax}$
558	556	550					$\nu_s S-F_{ax}$
892							$\nu_{as} S-F_{\ddot{a}q}$
	838						
867							$\nu_s S-F_{\ddot{a}q}$
			524	467	457		$\nu S-Cl$
						402	
			520	442	449		νSCl

Bei $^{32}S/^{34}S$ -Isotopensubstitution wird für $\nu_{as}SF_{ax}$ erwartungsgemäß wie beim SF_4 ein Isotopenshift von ca. 10 cm^{-1} beobachtet. Für ν_sSF_{ax} ist bei ideal trigonal-bipyramidaler Struktur keine Frequenzverschiebung durch $^{32}S/^{34}S$ -Isotopensubstitution zu erwarten. Dies ist für SCl_2F_2 erfüllt, während im $SClF_3$ eine Verschiebung von 8 cm^{-1} gemessen wird, was auf eine erhebliche Abweichung des Winkels $F_{ax}SF_{ax}$ von 180° hindeutet. Die Zuordnung von $\nu SF_{\ddot{a}q}$ im $SClF_3$ erfolgt durch Vergleich mit der entsprechenden Schwingungsform im SF_4 und CF_3SF_3 und mit Hilfe der beobachteten $^{32}S/^{34}S$ -Frequenzverschiebung. $\nu SF_{\ddot{a}q}$ liegt mit 841 cm^{-1} deutlich über νSF_{ax} .

Die äquatorialen S-Cl-Valenzschwingungen von $SClF_3$, SCl_2F_2 und SCl_3F liegen im Bereich bekannter S(II)- und S(IV)-Chloride (Tab. 3). Eine extrem niedrige Lage wird für νSCl_{ax} in SCl_3F beobachtet, und sie liegt mit 332 cm^{-1} außerhalb der Erfahrungswerte für S-Cl-Valenzschwingungen. Eine derart tiefe Lage führen wir auf eine stark verlängerte S-Cl_{ax}-Bindung zurück. Es sollte hier eine ähnliche Verlängerung der axialen S-Cl-Bindung

vorliegen wie sie röntgenographisch im vergleichbaren PCl_4^- gefunden wird [14]. D. h. im SCl_3F ist bereits im Molekül ein Übergang zu dem ionischen SCl_2F^+ festzustellen, und es könnte im Grenzfall als $\text{SCl}_2\text{F}^+\text{Cl}^-$ formuliert werden.

Zur Überprüfung der getroffenen Zuordnung der Frequenzen von SCl_2F_2 (C_{2v}) wird ein allgemeines Valenzkraftfeld mit den abgeschätzten Geometriedaten in Tab. 4 berechnet. Die fehlende Deformationsschwingung δSF_2 der Rasse A_1 wird bei 200 cm^{-1} liegend angenommen, während die Torsion τSF_2 der Rasse A_2 als unabhängige Schwingung bei der Kraftkonstantenrechnung nicht berücksichtigt wird. Berechnete und gemessene Frequenzen zeigen eine gute Übereinstimmung, und die Valenzkraftkonstanten unterscheiden sich in zu erwartender Weise von denen des SF_4 und SCl_2 .

EXPERIMENTELLES

SCl_2 und ClF werden aus den Elementen dargestellt [16] und durch fraktionierte Kondensation gereinigt. Die Reinigung von F_2 erfolgt durch thermische Zersetzung von $\text{K}_2[\text{NiF}_6]$ [17].

Definierte Mischungen von SCl_2 , ClF und F_2 mit Argon als Matrixgas werden mit Hilfe eines Absolut-Druckmeßkopfes (MKS Baratron) hergestellt und in einem Glaskolben bzw. Edelstahlbehälter aufbewahrt. Die Gasphasenreaktionen werden in einem Edelstahlvakuumsystem mit Hoke-Edelstahlventilen durchgeführt, welches an einen Helium-Verdampferkryostaten mit CsI-Fenster angeflanscht ist. Die Dosierung erfolgt mit L'Air Liquide Feindosierventilen. Durch Einsetzen unterschiedlicher Edelstahlrohre ($\emptyset = 6\text{ mm}$) zwischen 10 und 90 cm Länge in das Vakuumsystem kann die Reaktionsstrecke der Gase variiert werden.

Vor Beginn der Cokondensationsexperimente wurde das Gaseinlaßsystem mehrmals mit SF_4 passiviert.

IR-Infrarotspektrometer 580 B von Perkin-Elmer und Raman-spektrometer Coderg PHO, Anregung mit $\lambda = 514,5\text{ nm}$ eines Ar^+ -Lasers von Spectra Physics.

TABELLE 4

Normalschwingungsfrequenzen in cm^{-1} und Kraftkonstanten in $\text{mdyn}/\text{\AA}$ von SCL_2F_2 , SF_4 und SCL_2

IR	$^{32}\text{SCL}_2\text{F}_2$		$^{34}\text{SCL}_2\text{F}_2$		SF_4 [9, 15]	SCL_2 [11]	Zuordnung
	gem.	ber.	gem.	ber.			
770	n.g.	770	760	757	730		$\nu_{\text{as}} \text{S-F}_{\text{ax}} (\text{B}_1)$
592	593	592	590	587	558		$\nu_{\text{s}} \text{S-F}_{\text{ax}} (\text{A}_1)$
					892		$\nu_{\text{as}} \text{S-F}_{\text{äq}} (\text{B}_2)$
					867		$\nu_{\text{s}} \text{S-F}_{\text{äq}} (\text{A}_1)$
533	n.g.	533	524	523		524	$\nu_{\text{as}} \text{SCL}_{\text{äq}} (\text{B}_2)$, $\nu_{\text{as}} \text{SCL}_2$
527	n.g.	527	521	521		520	$\nu_{\text{s}} \text{SCL}_{\text{äq}} (\text{A}_1)$, $\nu_{\text{s}} \text{SCL}_2$
n.g.	162	162	n.g.	162	228		δSCL_2 , $\delta \text{SF}_2 (\text{A}_1)$
n.g.	n.g.	198	n.g.	198	356		$\delta \text{SF}_2 (\text{A}_1)$
297	295	296	n.g.	295	539		ωSCL_2 , $\omega \text{SF}_2 (\text{B}_1)$
n.g.	n.g.	275	n.g.	275	(474)		$\tau \text{SF}_2 (\text{A}_2)$
276	273	276	276	273	350		ρSCL_2 , $\rho \text{SF}_2 (\text{B}_2)$
		3,23			3,25		$f_{\text{S-F}_{\text{ax}}}$
					5,36		$f_{\text{S-F}_{\text{äq}}}$
		2,29				2,77	$f_{\text{S-Cl}}$
		0,31			0,43		f_{axax}
		0,94			0,19		$f_{\text{äqäq}}$
		1,24					$f_{\text{axäq}}$

Verwendete Geometriedaten für SCL_2F_2 : $r_{\text{S-F}} \quad 1.64 \text{ \AA}$ $\chi \text{ ClSCL} \quad 103^\circ$
 $r_{\text{S-Cl}} \quad 2.0 \text{ \AA}$ $\chi \text{ FSF} \quad 173,9^\circ$

DANK

Wir danken dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen für finanzielle Unterstützung.

LITERATUR

- 1 9. Mitteilung: R. Minkwitz, U. Naß, A. Radünz und H. Preut, Z. Naturforsch., im Druck
- 2 M. W. Tolles und W. D. Gwinn, J. Chem. Phys., 46 (1962) 1119
- 3 M. Feuerhahn und R. Minkwitz, Z. Anorg. Allg. Chem., 426 (1976) 247
- 4 L. Kolditz und W. Schäfer, Z. Anorg. Allg. Chem., 315 (1962) 35
- 5 F. Claus und R. Minkwitz, J. Fluorine Chem., 19 (1982) 243
- 6 R. G. Pearson, Symmetry Rules for Chemical Reactions, John Wiley and Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1976
- 7 E. L. Muetterties, W. Mahler und R. Schmutzler, Inorg. Chem., 2 (1963) 613
- 8 R. E. Rundle, Surv. Progr. Chem., 1 (1963) 81
- 9 K. O. Christe, H. Willner und W. Sawodny, Spectrochim. Acta, 35A (1979) 1347
- 10 D. A. Coe und J. M. Shreeve, Spectrochim. Acta, 33A (1977) 965
- 11 D. Bielefeldt und H. Willner, Spectrochim. Acta, 36A (1980) 989
- 12 P. N. Noble und L. Mei, J. Chem. Phys., 61 (1974) 541
- 13 R. R. Smardzewski, R. E. Nofhle und W. B. Fox, J. Mol. Spectrosc., 62 (1976) 449
- 14 H. B. Dillon, A. W. G. Platt, A. Schmidpeter, F. Zwaschka und W. S. Sheldrick, Z. Anorg. Allg. Chem., 488 (1982) 7
- 15 W. Sawodny, K. Birk, G. Fogarasi und K. O. Christe, Z. Naturforsch., 35b (1980) 1137
- 16 G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Band I, F. Enke Verlag, Stuttgart, 1975
- 17 L. B. Asprey, J. Fluorine Chem., 7 (1976) 359