

# Strukturbestimmung von Schwefeldioxid mit Hilfe der Elektronenbeugung an Gasen

JOACHIM HAASE

Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Universität Ulm \*

und MANFRED WINNEWISER

Institut für Physikalische Chemie der Universität Kiel

(Z. Naturforsch. **23 a**, 61—64 [1968] ; eingegangen am 15. August 1967)

Die Struktur des Schwefeldioxids wurde durch Elektronenbeugungsmessungen bei ca. 45 kV Beschleunigungsspannung ermittelt. Die sich ergebenden Strukturparameter wurden mit den Ergebnissen mikrowellenspektroskopischer Messungen verglichen, nachdem der S—O-Abstand mit Hilfe des ebenfalls bestimmten Anharmonizitätskoeffizienten auf den  $r_e$ -Wert korrigiert worden war. Die Kraftkonstante der S—O-Bindung wurde aus der Anharmonizitätskonstanten berechnet und mit den Ergebnissen anderer Autoren verglichen.

Bei der Bestimmung der Disulfans-Struktur<sup>1</sup> durch Elektronenbeugung an Gasen traten bei der Korrektur des Restuntergrundes der erhaltenen reduzierten molekularen Intensitätsfunktion zunächst Schwierigkeiten auf. Es wurde von uns eine Verunreinigung des Disulfans durch Schwefeldioxid diskutiert, das sich durch Reaktion des Disulfans mit dem an den Metalloberflächen der Gaseinlaßapparatur adsorbierten Sauerstoff gebildet haben könnte. Um nun einen gewissen Anteil an Schwefeldioxid bei der Auswertung der Beugungsdiagramme des Disulfans berücksichtigen zu können, war es zunächst notwendig, genaue Moleküldaten des SO<sub>2</sub> zu haben. In der Literatur finden sich sehr genaue Strukturwerte, die aus mikrowellenspektroskopischen Messungen von MORINO et. al.<sup>2</sup> ermittelt worden sind. Um den eventuellen Anteil an SO<sub>2</sub> bei der Auswertung der Beugungsexperimente des Disulfans berücksichtigen zu können, muß man aber neben den Atomabständen im Molekül auch die Schwingungsamplituden der Atome gegeneinander kennen, um eine theoretische Intensitätsfunktion zu berechnen. Die Struktur des Schwefeldioxids wurde schon von SHOMAKER und STEVENSON<sup>3</sup> aus Elektronenbeugungsmessungen bestimmt. Da diese Messung noch visuell ausgewertet wurde, findet man nur ungenaue Angaben über den S—O-Abstand und den Winkel O—S—O. Die interessierenden Schwingungsamplituden sind von den genannten Autoren nicht angegeben worden. Aus diesem Grund wurde das Schwefeldioxid von uns neu untersucht.

In der Folge der weiteren Auswertung unserer Untersuchungen am Disulfan zeigte es sich jedoch, daß eine Verunreinigung dieser Substanz durch SO<sub>2</sub> nicht vorlag. Trotzdem wurde die Auswertung der Messungen am SO<sub>2</sub> weiter verfolgt, da sich hier eine gute Vergleichsmöglichkeit zwischen den Ergebnissen der Elektronenbeugungsmessung und den Resultaten der Rotationsspektroskopie anbot. Es konnte aus dem zum S—O-Abstand gehörigen Maximum der Radialverteilungsfunktion die Anharmonizitätskonstante für die S—O-Bindung unter Verwendung eines Morse-Ansatzes für das Potential bestimmt und damit für diesen Abstand der Wert der Gleichgewichtslage  $r_e$  angegeben werden.

## I. Theorie und Experimentelles

Aus der Theorie der Beugung von schnellen Elektronen an freien Gasmolekülen folgt unter Annahme harmonischer zwischenatomarer Potentiale für die Winkelverteilung der Intensität der gestreuten Elektronen folgender Ausdruck:

$$I(s) = K \left\{ \sum_i \left( f_i^2 + \frac{S_i}{s^4} \right) + \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} f_i f_j \exp(-l_{ij} s^2/2) \frac{\sin(s \cdot r_{ij})}{s \cdot r_{ij}} \right\} \quad (1)$$

Zur Bedeutung der einzelnen in der Gl. (1) auftretenden Größen siehe zum Beispiel 4, 5.

<sup>3</sup> V. SHOMAKER u. D. P. STEVENSON, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 1270 [1940].

<sup>4</sup> A. ALMENNINGEN, O. BASTIANSEN, A. HAALAND u. H. M. SEIP, Angew. Chem. **77**, 877 [1965].

<sup>5</sup> V. P. SPIRIDINOV, N. G. RAMBIDI u. N. V. ALEKSEEV, J. Struct. Chem. **4**, 717 [1963].

\* Gültige Anschrift: 75 Karlsruhe, Hertzstr. 16, Bau 35

<sup>1</sup> M. WINNEWISER u. J. HAASE, Z. Naturforsch. **23 a**, 56 [1968].

<sup>2</sup> Y. MORINO, Y. KIKUCHI, S. SAITO u. E. HIROTA, J. Mol. Spectr. **13**, 95 [1964].



Die zur Strukturbestimmung wichtige Radialverteilungsfunktion gewinnt man durch eine Fourier-sin-Transformation der aus (1) zu erhaltenden reduzierten molekularen Intensitätsfunktion. Die Radialverteilungsfunktion läßt sich durch folgenden Ausdruck darstellen:

$$D(r) = \sum_{s=0}^{s_{\max}} s I_m(s) e^{-bs^2} \cdot \sin(s \cdot r) \Delta s. \quad (2)$$

In dieser Funktion können die auftretenden Maxima, aus deren Lage und Halbwertsbreite sich die Atomabstände und die zugehörigen Schwingungsamplituden bestimmen lassen, durch Gaußkurven dargestellt werden.

Geht man vom harmonischen Potentialansatz zum Ansatz von MORSE<sup>6</sup>

$$V(r) = D \cdot [e^{-2a(r-r_e)} - 2e^{-a(r-r_e)}] \quad (3)$$

über, so kann man aus den zugehörigen Eigenfunktionen die Wahrscheinlichkeitsfunktion für den jeweils betrachteten Abstand bestimmen. Unter einigen Vernachlässigungen ergibt sich hierfür nach BARTELL<sup>7</sup>

$$P_0(r) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \left( 1 + a(r - r_e) + a\alpha \frac{(r - r_e)^3}{3} \right) e^{-\alpha(r - r_e)}. \quad (4)$$

Dabei hängt  $\alpha$  mit der Schwingungsamplitude  $l$  des jeweils betrachteten Atompaars über  $l = \sqrt{1/2\alpha}$  zusammen.

In den Arbeiten über Elektronenbeugung an freien Molekülen werden folgende Parameter zur Kennzeichnung des Atomabstandes im Molekül verwendet<sup>7</sup>:

1. Die Lage des Minimums der Potentialfunktion  $V(r)$ :  $r_e$ .
2. Die Lage des Maximums der Funktion  $P(r)/r$ :  $r_m$ .  $r_m$  hängt mit  $r_e$  wie folgt zusammen

$$r_m = r_e + \frac{a}{2\alpha} - \frac{1}{2\alpha r_e}.$$

3. Die Lage der Schwerelinie der Funktion  $P(r)/r$ :  $r_g$ .  $r_g$  hängt mit  $r_e$  über folgende Relation zusammen:

$$r_g = r_e + \frac{3a}{4\alpha} - \frac{1}{2\alpha r_e}.$$

Zur detaillierten Ableitung dieser Beziehungen sowie der erweiterten Ausdrücke für die Intensitäts- und Radialverteilungsfunktion siehe BARTELL<sup>7</sup>, BARTELL und KUCHITSU<sup>8</sup>.

Beugungsaufnahmen von Schwefeldioxid wurden mit unserer Apparatur<sup>9</sup> bei einer Kameralänge von  $D = 250$  mm gemacht. Zu diesem Zweck wurde an die heizbare Gaseinlaßdüse eine Gasabfüllanlage angebaut, die vor der Durchführung der Experimente ca. 3,5 Stunden mit trockenem Stickstoff gespült wurde, um die Restfeuchtigkeit von den Wänden der Glasapparatur und der Gaseinlaßdüse zu entfernen. Das gesamte Düsensystem wurde auf ca. 60°C temperiert. Die Reinheit des verwendeten Schwefeldioxids betrug laut Gasanalyse 99,98%. Die Aufnahme der Beugungsdiagramme wurden unter folgenden Bedingungen gemacht: Beschleunigungsspannung:  $U_B = 45$  kV.

Druck in der Beugungsanlage bei geschlossenem Düsensystem:  $p_0 \sim 2 \cdot 10^{-6}$  mm Hg.

Druck in der Beugungsanlage während des Experiments:  $p \sim 2 \cdot 10^{-5}$  mm Hg.

Es wurden Photoplaten der Firma Kodak B 10 verwendet. Insgesamt wurden 12 Aufnahmen gemacht, von denen 2 Eichbeugungen an Zinkoxid zur Bestimmung der Elektronenwellenlänge dienten. Die Belichtungszeiten wurden zwischen 30 Sekunden und 2 Minuten variiert. Aus den erhaltenen Aufnahmen der Beugungsdiagramme wurden drei zur weiteren Auswertung ausgesucht. Die ausgewählten Photoplaten wurden photometriert und aus den erhaltenen Lichtdurchlässigkeitswerten nach bekannten Relationen die zugehörigen Schwärzungswerte berechnet. Aus den Schwärzungswerten wurden dann nach KARLE und KARLE<sup>10</sup> die entsprechenden Intensitätswerte ermittelt. Da es bei der Auswertung der Beugungsdiagramme nur auf die Abhängigkeit der relativen Intensität vom Beugungswinkel ankommt, wurden die Intensitätswerte einer Aufnahme als Standard gewählt. Die Intensitätswerte der beiden übrigen Platten wurden über entsprechende Skalenfaktoren an diesen Standard angepaßt. Die so erhaltenen Intensitätsfunktionen wurden gemittelt. Die Intensitätswerte der einzelnen Photoplaten sind zusammen mit dem Mittelwert in Tab. 1 aufgeführt. Die mittlere prozentuale

<sup>7</sup> L. S. BARTELL, J. Chem. Phys. **23**, 1219 [1955].

<sup>6</sup> P. M. MORSE, Phys. Rev. **34**, 57 [1929].

<sup>8</sup> K. KUCHITSU u. L. S. BARTELL, J. Chem. Phys. **35**, 1945 [1961].

<sup>9</sup> W. ZEIL, J. HAASE, L. WEGMANN, Z. Instrum. **74**, 84 [1966].

<sup>10</sup> I. L. KARLE u. J. KARLE, J. Chem. Phys. **18**, 957 [1950].

Streuung beträgt 0,88%. Aus der gemittelten Intensitätsfunktion wurde nach bekanntem Verfahren<sup>7, 10</sup> die reduzierte molekulare Intensitätsfunktion erhalten, die in Abb. 1 dargestellt ist. Ebenfalls ist in Abb. 1 die aus dem molekularen Anteil der Gl. (1) berechnete theoretische Intensitätsfunktion sowie die Differenzkurve beider Funktionen gezeigt.

Aus der experimentell erhaltenen reduzierten molekularen Intensitätsfunktion wurde nach Gl. (2) die Radialverteilungsfunktion berechnet, die in Abb. 2 gezeigt ist. Daneben zeigt Abb. 2 die theoretisch errechnete Radialverteilungsfunktion sowie wieder die Differenzkurve der beiden Funktionen.

$x$	PHPL 4	PHPL 3	PHPL 2	MW	$\Delta$
10	1,181	1,139	1,143	1,154	2,61
15	1,339	1,340	1,307	1,328	1,05
20	1,064	1,067	1,064	1,065	0,28
25	1,098	1,095	1,097	1,096	0,20
30	0,918	0,914	0,909	0,914	0,55
35	0,938	0,931	0,924	0,931	0,75
40	0,817	0,811	0,819	0,815	0,49
45	0,820	0,815	0,818	0,818	0,37
50	0,729	0,739	0,738	0,735	0,82
55	0,727	0,732	0,726	0,728	0,55
60	0,689	0,702	0,692	0,694	1,15

Tab. 1. Zusammenstellung der Intensitätswerte der einzelnen Photoplatten, des Mittelwertes MW und der prozentualen Abweichung vom Mittelwert  $\Delta$ .  $x$  gibt den Abstand vom Zentrum der Photoplatte in mm an.

## II. Ergebnisse

Aus der Radialverteilungsfunktion ließen sich die beiden im Schwefeldioxid auftretenden Atomabstände sowie ihre Schwingungsamplituden ermitteln.

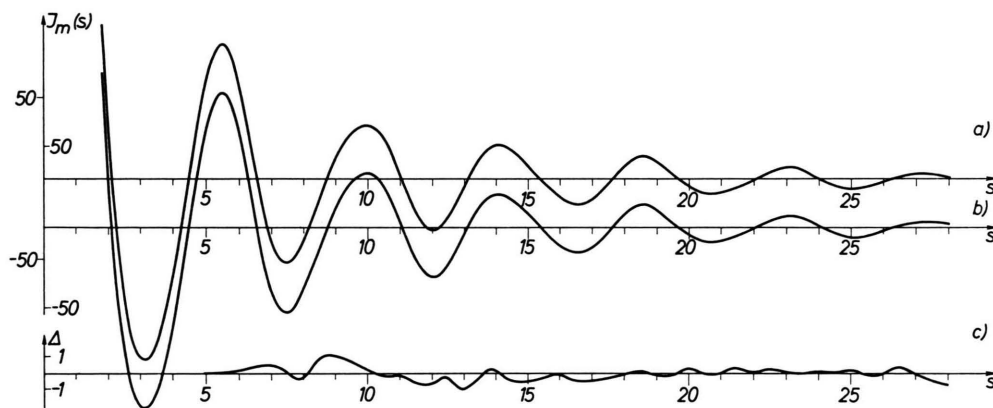


Abb. 1. Schwefeldioxid. a) Experimentelle reduzierte molekulare Intensitätsfunktion. b) Theoretische Intensitätsfunktion nach Gl. (1). c) Differenzkurve  $\Delta(s) \equiv a - b$ .  $I_m(s)$  in beliebigen Einheiten,  $s$  in  $\text{\AA}^{-1}$ . Der Ordinatenmaßstab der Differenzkurve ist gegenüber dem der Intensitätskurven zehnfach vergrößert.

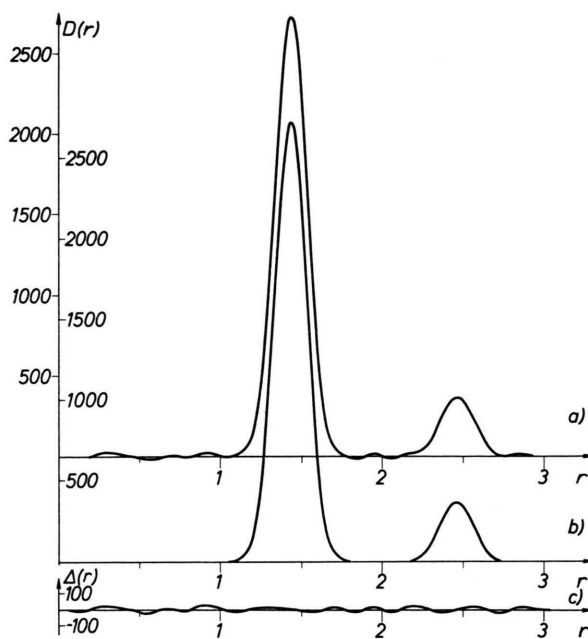


Abb. 2. Schwefeldioxid. a) Experimentelle Radialverteilungsfunktion. b) Theoretische Radialverteilungsfunktion. c) Differenzkurve  $\Delta(r) = a - b$ .  $D(r)$  und  $\Delta(r)$  in beliebigen Einheiten,  $r$  in  $\text{\AA}$ .

Die Schwingungsamplitude des S—O-Abstandes wurde in Anlehnung an eine Arbeit von BONHAM und UKAJI<sup>11</sup> wegen des Versagens der ersten Bornschen Näherung korrigiert. Aus dem zum S—O-Abstand gehörigen Maximum der Radialverteilungsfunktion wurde im Anklang an ein von SHIBATA<sup>12</sup> bei der Behandlung des  $\text{Cl}_2$  angegebenes Verfahren

<sup>11</sup> R. A. BONHAM u. T. UKAJI, J. Chem. Phys. **36**, 72 [1962].

<sup>12</sup> S. SHIBATA, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 2256 [1963].

die Anharmonizitätskonstante  $a$  des Morseschen Potentialansatzes und die Lage der Schwerlinie  $r_g$  des Maximums bestimmt. Mit Hilfe dieser beiden Größen und des Wertes der Schwingungsamplitude war es möglich, die Größe des Gleichgewichtsabstandes der S—O-Bindung zu ermitteln. Diese Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt und den in dieser Tabelle ebenfalls angegebenen, von MORINO et al.<sup>2</sup>

	eigene Messung	MORINO et al.
$r_{m(S-O)}$	$1,4340 \pm 0,001 \text{ \AA}$	
$r_{m(O-O)}$	$2,463 \pm 0,001 \text{ \AA}$	
$r_g(S-O)$	$1,4361 \pm 0,001 \text{ \AA}$	
$r_e(S-O)$	$1,4309 \pm 0,001 \text{ \AA}$	$1,4308 \pm 0,0002 \text{ \AA}$
$l_{(S-O)}$	$0,044 \pm 0,002 \text{ \AA}$	
$l_{(O-O)}$	$0,072 \pm 0,002 \text{ \AA}$	
$\angle \text{OSO}$	$118^\circ 59' \pm 30'$	$119^\circ 19' \pm 2'$
Anharmonizitätskonstante $a = 2,6 \pm 0,4 \text{ \AA}^{-1}$		

Tab. 2. Zusammenstellung der Strukturparameter des Schwefeldioxids.

aus Mikrowellenspektren erhaltenen Strukturparametern des Schwefeldioxids gegenübergestellt. Die Übereinstimmung der beiden  $r_e$ -Werte sowie des Winkels O—S—O ist sehr gut. Schließlich haben wir aus dem Wert der Anharmonizitätskonstanten  $a$

unter Verwendung der Dissoziationskonstanten des  $\text{SO}^{13}$  die Kraftkonstante der S—O-Bindung unter Vernachlässigung des Einflusses aller Wechselwirkungen berechnet. Wir erhielten einen Wert von  $k_{\text{SO}} = 9,9 \text{ mdyn/\AA}$ , der mit den Werten von MORINO:  $k_{\text{SO}} = 10,41 \text{ mdyn/\AA}$ , KIVELSON<sup>14</sup>:  $k_{\text{SO}} = 10,03 \text{ mdyn/\AA}$  und POLO und WILSON<sup>15</sup>:  $k_{\text{SO}} = 10,05 \text{ mdyn/\AA}$  gut übereinstimmt.

Bei kleinen Molekülen, wie sie das Schwefeldioxid darstellt, gestattet die Elektronenbeugung an Gasen die Bestimmung von  $r_e$ -Werten, die in guter Übereinstimmung mit  $r_e$ -Werten sind, die durch andere Methoden erhalten werden, wie zum Beispiel die Rotationsspektroskopie. Voraussetzung dabei ist, und das soll unter der Bezeichnung „kleine Moleküle“ verstanden werden, daß die im Molekül vorkommenden Abstandkombinationen in der Radialverteilungsfunktion keine überlappenden Gauß-Kurven erzeugen, so daß deren Anpassung durch theoretische Funktionen gut möglich ist.

Herrn Prof. Dr. WERNER ZEIL danken wir für die Bereitstellung von Institutsmitteln für die Durchführung dieser Arbeit. Ebenfalls danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, durch deren Unterstützung diese Arbeit ermöglicht wurde.

<sup>13</sup> G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure, D. van Nostrand Comp. Inc., Princeton 1950.

<sup>14</sup> D. KIVELSON, J. Chem. Phys. **22**, 904 [1954].

<sup>15</sup> S. R. POLO u. M. K. WILSON, J. Chem. Phys. **22**, 900 [1954].