

Wie sich diese Frenkel-Defekterzeugung auf den Diffusionskoeffizienten der Legierung auswirkt, läßt sich nicht abschätzen, da für ihn keine Werte im unbestrahlten Zustand bei den von uns gewählten Temperaturen bekannt sind.

Ein Sachverhalt läßt sich aber besonders hervorheben: Aus den Werten für die Einfangsquerschnitte

läßt sich sagen, daß eine Diffusion über Cu-Atome und Cu-Leerstellen bevorzugt erscheint; rückgreifend auf vorher Gesagtes könnte dies eine Bestätigung dafür sein, daß sich Cu-Keime als Diffusionskeime und Nickelkeime als Verarmungszonen bevorzugt bilden.

## Strukturbestimmung des Dimethylsulfodiimins mit Hilfe der Elektronenbeugung an Gasen

H. OBERHAMMER und W. ZEIL

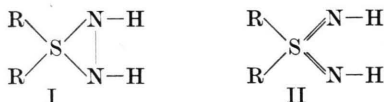
Abteilung für Physikalische Chemie der Universität Ulm \*

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1612–1616 [1969]; eingegangen am 5. Juli 1969)

Die geometrischen Strukturparameter und Schwingungsamplituden des Dimethylsulfodiimins wurden durch Elektronenbeugung an Gasen bestimmt. Das Ergebnis zeigt, daß S–N-Doppelbindungen vorliegen und daß das Schwefelatom und die beiden Stickstoffatome keinen Dreiring bilden. Folgende Werte wurden für die geometrischen Parameter gefunden:

$S-N=1,533 \pm 0,002 \text{ \AA}$ ,  $S-C=1,791 \pm 0,002 \text{ \AA}$ ,  $C-H=1,085 \pm 0,008 \text{ \AA}$ ,  $N-H=1,022 \pm 0,018 \text{ \AA}$ ,  
 $\angle NSN=135,0 \pm 1,2^\circ$ ,  $\angle CSC=101,2 \pm 1,4^\circ$ ,  $\angle SNH_i=114,1 \pm 2,4^\circ$ ,  $\angle H_mCH_m=108,2 \pm 1,1^\circ$   
 ( $H_m$  = Methylwasserstoff,  $H_i$  = Iminwasserstoff).

COGLIANO und BRAUDE<sup>1</sup> isolierten aus den Reaktionsprodukten von Chloramin mit Dialkylsulfiden erstmals eine Klasse von Verbindungen, der sie die Struktur  $R_2S^+-NHN-H_2$  zuschrieben. APPEL und Mitarbeiter<sup>2</sup> diskutieren für diese Verbindungen die beiden Molekülstrukturen



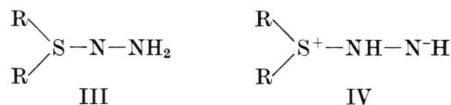
Sie weisen darauf hin, daß man sich bei der Dreiringstruktur eine Aufspaltung der N–N-Bindung auch bei der am Stickstoff unsubstituierten Verbindung vorstellen könne, weil der nach dem Aufreißen der N–N-Bindung vorhandene Elektronenmangel des nicht protonierten Stickstoffatoms durch das einsame Elektronenpaar am Schwefel gedeckt werden kann. Die Ähnlichkeit der Massenspektren von Dimethylsulfon, Dimethylsulfoximin und Dimethylsulfodiimin spricht ebenso wie das chemische Verhalten von Dimethylsulfodiimin für Struktur II, jedoch kann dadurch Struktur I nicht ausgeschlossen werden.

\* Sonderdruckanforderungen erbeten an Prof. Dr. W. ZEIL, derzeit: D-7500 Karlsruhe 21, Hertzstr. 16, Bau 35 II.

<sup>1</sup> J. A. COGLIANO u. G. L. BRAUDE, J. Org. Chem. **29**, 1397 [1964].

<sup>2</sup> R. APPEL, H. W. FEHLHABER, D. HANSSGEN u. R. SCHÖLLHORN, Chem. Ber. **99**, 3108 [1966].

LAUGHLIN und YELLIN<sup>3</sup> schließen die beiden möglichen Strukturen



auf Grund des Raman-Spektrums aus, da dieses mit  $C_{2v}$ -Symmetrie konsistent ist.

Um eindeutig festzustellen, ob Struktur I oder II vorliegt, wurde eine Strukturaufklärung mit Hilfe der Elektronenbeugung an Gasen durchgeführt.

### Meßergebnisse

Die Probe wurde von APPEL \* zur Verfügung gestellt. Ihr Schmelzpunkt betrug  $108^\circ\text{C}$ . Die von uns aufgenommenen IR-Spektren stimmten mit den von APPEL an früher hergestellten Proben aufgenommenen Spektren überein. Vor dem Beugungsexperiment durchgeführte Dampfdruckmessungen zeigten, daß sich die Substanz unmittelbar oberhalb des Schmelzpunktes zu zersetzen beginnt, wobei starke Gasentwicklung eintritt und sich die zuerst klare Flüssigkeit gelblich verfärbt. Der Sublimationsdruck knapp unterhalb des Schmelzpunktes betrug ca. 2,5 bis 3 mm Hg. Der

<sup>3</sup> R. G. LAUGHLIN u. W. YELLIN, J. Am. Chem. Soc. **89**, 2435 [1967].

\* Wir danken Herrn Professor Dr. R. APPEL für Überlassung der Substanzprobe.



Schmelzpunkt der Probe wurde während des Beugungsexperimentes nie überschritten. Mit dem Gasdiffraktographen KD-G2<sup>4</sup> wurden je vier Aufnahmen mit verschiedenen Belichtungszeiten bei zwei Kameralängen (500 mm bzw. 250 mm) gemacht. Die Beschleunigungsspannung für die Elektronen betrug ca. 60 kV. Der Kameradruck konnte mit Hilfe einer Kühlfalle während des Experimentes auf ca.  $10^{-6}$  mm Hg gehalten werden. Für die Aufnahmen wurden Kodak-Platten B 40 und Kodak-Entwickler D 11 verwendet. Der mit den beiden Kameralängen erfaßte Streuwinkelbereich betrug  $s=2 \text{ \AA}^{-1}$  bis  $s=17 \text{ \AA}^{-1}$  für 500 mm Kameralänge bzw.  $s=6 \text{ \AA}^{-1}$  bis  $s=35 \text{ \AA}^{-1}$  für 250 mm Kameralänge [ $s=(4\pi/\lambda) \sin(\vartheta/2)$ ]. Eine unmittelbar nach dem Experiment durchgeführte Schmelzpunktbestimmung ergab wieder  $108^\circ\text{C}$ , d. h. mit einer Zersetzung der Substanz war nicht zu rechnen. Die Wellenlänge der Elektronen wurde mit Hilfe einer Eichbeugung an ZnO bestimmt und betrug  $\lambda=0,049035 \pm 0,00002 \text{ \AA}$  bzw.  $\lambda=0,04903 \pm 0,00003 \text{ \AA}$  für die beiden Kameralängen. Die Konstanz der Hochspannung wurde mit Hilfe eines Digitalvoltmeters während des Experiments kontrolliert. Die Abweichungen vom Mittelwert betrugen  $\pm 0,026\%$ .

Die photometrische Auswertung der Platten und die Berechnung der Intensitäten erfolgte nach dem üblichen Verfahren. Nach Einzeichnen eines provisorischen Untergrundes wurde die experimentelle modifizierte molekulare Intensitätsfunktion

$$M^{\text{expt}}(s) = (I_T(s)/I_U(s)) - 1 \quad (1)$$

berechnet. Dabei ist  $I_T(s)$  die totale Streuintensität, die sich aus dem atomaren und molekularen Anteil zusammensetzt, und  $I_U(s)$  die atomare Untergrundstreuung.

$$M^{\text{theor}}(s) = \frac{\sum_{i \neq j} f_i(s) f_j(s) \cos[\eta_i(s) - \eta_j(s)] [(\sin s r_{ij})/s r_{ij}] \exp(-l_{ij}^2 s^2)}{\sum_i f_i^2(s) + S_i(s)/s^4}; \quad (3)$$

dabei bedeuten:

- $f_i(s)$  Streuamplitude für Atom  $i$ ,
- $\eta_i(s)$  Streuphase für Atom  $i$ ,
- $r_{ij}$  Abstand zwischen den Atomen  $i$  und  $j$ ,
- $l_{ij}$  Wurzel aus dem mittleren Schwingungsquadrat für den Abstand  $r_{ij}$ ,
- $S_i(s)$  inelastischer Streuquerschnitt für Atom  $i$ .

Die Summation läuft über sämtliche Atome im Molekül. Für  $f_i(s)$  und  $\eta_i(s)$  wurden die von HAASE berechneten Werte verwendet<sup>5</sup>.

<sup>4</sup> Beschreibung der Apparatur siehe: W. ZEIL, J. HAASE u. L. WEGMANN, Z. Instrumentenk. 74, 84 [1966].

Durch Fourier-Sinus-Transformation von

$$s \cdot M^{\text{expt}}(s)$$

wurde die experimentelle Radialverteilungsfunktion  $f^{\text{expt}}(r)$  bestimmt:

$$f^{\text{expt}}(r) = \int_{s_{\min}}^{s_{\max}} s \cdot M^{\text{expt}}(s) e^{-\gamma s^2} \sin s r dr; \quad (2)$$

$s_{\min}$  und  $s_{\max}$  geben den im Experiment erfaßten Streuwinkelbereich an, die künstliche Dämpfungskonstante  $\gamma$  wurde aus der Bedingung

$$\exp(-\gamma s_{\max}^2) = 0,1$$

berechnet und betrug  $\gamma = 0,0019$ . Mit Hilfe der Bedingung, daß  $f^{\text{expt}}(r) = 0$  gelten muß für  $0 < r \leq 0,8 \text{ \AA}$  — in diesem Bereich treten keine interatomaren Abstände auf —, wurde der provisorische Untergrund verbessert.  $s \cdot M^{\text{expt}}(s)$  ist in Abb. 1, Kurve A, und  $f^{\text{expt}}(r)$  in Abb. 2, Kurve A, gezeigt.

### Strukturbestimmung

Die Interpretation der Radialverteilungsfunktion für die gebundenen Abstände ist einfach. Das Maximum bei  $1,08 \text{ \AA}$  entspricht den C—H- und N—H-Abständen, das Maximum bei  $1,53 \text{ \AA}$  den S—N- und das Maximum bei  $1,79 \text{ \AA}$  den S—C-Abständen. Die Bestimmung der ungebundenen Abstände ist in diesem Falle nicht einfach, da der Großteil davon unter dem Peak bei  $2,68 \text{ \AA}$  zusammenfällt.

Die modifizierte molekulare Intensitätsfunktion für ein bestimmtes Molekülmodell wird nach Gl. (3) berechnet:

Ein auf Grund der Radialverteilungsfunktion gewonnenes vorläufiges Molekülmodell wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verbessert, wobei  $s \cdot M^{\text{theor}}(s)$  an  $s \cdot M^{\text{expt}}(s)$  angepaßt wurde. Als Gewichtsmatrix wurde dabei eine diagonale Matrix verwendet, deren Diagonalelemente folgende Werte hatten:

$$\begin{aligned} W_i &= \exp[-0,46(5-s_i)] \quad \text{für} \quad 2 \leq s_i \leq 5, \\ W_i &= 1 \quad \text{für} \quad 5 < s_i < 28 \\ \text{und } W_i &= \exp[0,33(s_i-28)] \quad \text{für} \quad 28 \leq s_i \leq 35. \end{aligned}$$

<sup>5</sup> J. HAASE, Z. Naturforsch. 23a, 1000 [1968].

Die Schrittweite  $s_{i+1} - s_i$  wurde  $0,2 \text{ \AA}^{-1}$  gewählt. Bei der Strukturverbesserung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurde  $C_{3v}$ -Symmetrie der Methylgruppen vorausgesetzt. DREIZLER und RUDOLPH<sup>6</sup> finden auf Grund von mikrowellenspektroskopischen Untersuchungen für das Dimethylsulfid, daß die Symmetrieachsen der Methylgruppen gegenüber den S—C-Bindungsrichtungen um einen Winkel von  $2,2^\circ$  nach außen geknickt sind. Ein entsprechender Effekt wurde bei der Auswertung der Elektronenbeugungsaufnahmen für das Dimethylsulfodiimin nicht untersucht. Die nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate erhaltenen geometri-

S—N	$= 1,533 \pm 0,002 \text{ \AA}$
S—C	$= 1,791 \pm 0,002 \text{ \AA}$
C—H	$= 1,085 \pm 0,008 \text{ \AA}$
N—H	$= 1,022 \pm 0,018 \text{ \AA}$
$\angle$ NSN	$= 135,0 \pm 1,2^\circ$
$\angle$ CSC	$= 101,2 \pm 1,4^\circ$
$\angle$ SNH <sub>i</sub>	$= 114,1 \pm 2,4^\circ$
$\angle$ H <sub>m</sub> CH <sub>m</sub>	$= 108,2 \pm 1,1^\circ$
$\angle$ CSN <sup>a</sup>	$= 104,0^\circ$

<sup>a</sup> Wert berechnet aus den übrigen Parametern.

Tab. 1. Geometrische Strukturparameter für  $(CH_3)_2S(NH)_2$ .  
H<sub>m</sub> Methylwasserstoff, H<sub>i</sub> Iminwasserstoff.

$l(S-N)$	$= 0,050 \pm 0,002 \text{ \AA}$	$l(C-H_m)$	$= 0,075 \text{ \AA}^a$
$l(S-C)$	$= 0,054 \pm 0,002 \text{ \AA}$	$l(S...H_i)$	$= 0,085 \text{ \AA}^a$
$l(N...N)$	$= 0,057 \pm 0,013 \text{ \AA}$	$l(N...H_i)$	$= 0,100 \text{ \AA}^a$
$l(C...C)$	$= 0,071 \pm 0,021 \text{ \AA}$	$l(N...H_m)$	$= 0,130 \text{ \AA}^a$
$l(N...C)$	$= 0,107 \pm 0,020 \text{ \AA}$	$l(C...H_m)$	$= 0,130 \text{ \AA}^a$
$l(S...H_m)$	$= 0,094 \pm 0,015 \text{ \AA}$	$l(C...H_i)$	$= 0,130 \text{ \AA}^a$
$l(N-H_i)$	$= 0,070 \text{ \AA}^a$	$l(H...H)$	$= 0,140 \text{ \AA}^a$

<sup>a</sup> Im least-square-Verfahren als konstant angenommen.

Tab. 2. Schwingungsamplituden für  $(CH_3)_2S(NH)_2$ .

	S—N	$\angle$ NSN	S—C	C—H	N—H	$\angle$ CSC	$\angle$ SNH <sub>i</sub>	$\angle$ H <sub>m</sub> CH <sub>m</sub>	$l_{SN}$	$l_{NN}$	$l_{SC}$	$l_{SH_m}$	$l_{NC}$	$l_{CC}$
S—N	1,00													
$\angle$ NSN	0,21	1,00												
S—C	-0,03	0,11	1,00											
C—H	0,09	-0,11	-0,13	1,00										
N—H	-0,06	0,16	0,08	-0,62	1,00									
$\angle$ CSC	0,04	0,10	-0,01	-0,03	0,12	1,00								
$\angle$ SNH <sub>i</sub>	0,04	-0,07	0,08	0,32	-0,50	-0,07	1,00							
$\angle$ H <sub>m</sub> CH <sub>m</sub>	0,05	0,36	-0,03	0,40	-0,20	0,33	-0,17	1,00						
$l_{SN}$	0,02	0,04	0,22	-0,08	0,04	-0,02	0,00	-0,04	1,00					
$l_{NN}$	-0,12	-0,74	-0,04	0,13	-0,15	-0,01	-0,01	-0,10	-0,02	1,00				
$l_{SC}$	-0,19	-0,05	-0,10	0,02	0,00	0,03	0,00	0,03	-0,35	0,03	1,00			
$l_{SH_m}$	-0,01	0,27	-0,01	0,03	-0,05	-0,50	0,02	-0,04	0,02	-0,11	0,00	1,00		
$l_{NC}$	-0,06	-0,15	-0,04	0,09	-0,15	-0,90	0,06	-0,26	0,00	0,19	-0,01	0,64	1,00	
$l_{CC}$	-0,14	-0,90	-0,07	0,13	-0,19	-0,28	0,05	-0,28	-0,03	0,79	0,02	-0,14	0,33	1,00

Tab. 3. Korrelationsmatrix. Bedeutung der Matrixelemente siehe Text.

schen Strukturparameter und Schwingungsamplituden sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Obwohl ein Großteil der ungebundenen Abstände in der Radialverteilungsfunktion unter einem Peak zusammenfällt, traten keine besonderen Schwierigkeiten mit Korrelationen zwischen verschiedenen Parametern auf. Die Korrelationsmatrix ist in Tab. 3 angegeben. Die einzelnen Elemente dieser Matrix sind gegeben durch:

$$k_{ij} = \frac{(\tilde{J} W J)_{ij}}{[(\tilde{J} W J)_{ii}(\tilde{J} W J)_{jj}]^{1/2}}.$$

Dabei ist  $W$  die Gewichtsmatrix und  $J$  die Jacobi-Matrix mit den Elementen:

$$J_{ij} = \frac{\partial M^{\text{theor}}(s_i)}{\partial p_j} s_i,$$

wenn mit  $p_j$  die unabhängigen Molekülparameter (geometrische Parameter und Schwingungsamplituden) bezeichnet werden.

Die Stellung der Methylgruppe in Dimethylsulfodiimin ist so, daß das in der CSC-Ebene liegende Wasserstoffatom jeder Methylgruppe von der  $C_{2v}$ -Achse des Moleküls wegweist. Die Stellung der Iminwasserstoffatome konnte auf Grund der Elektronenbeugungsuntersuchung nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Die Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurde für je ein Molekül in cis- und trans-Stellung angewandt. Die cis-Stellung ergab eine geringfügig bessere Anpassung (Summe der Fehlerquadrate 0,082) als die trans-Stellung (Summe der Fehlerquadrate 0,087). Außerdem ergibt sich im Falle der trans-Stellung ein unrealistisch großer Wert für die C...C-Schwingungsamplitude [ $l(C...C) = 0,154 \text{ \AA}$ ],

<sup>6</sup> H. DREIZLER u. H. D. RUDOLPH, Z. Naturforsch. **17a**, 712 [1962].

während sich die übrigen Molekülparameter kaum ändern. Die Imin-Wasserstoffatome befinden sich also wahrscheinlich in cis-Stellung. Dasselbe Ergebnis liefert die mikrowellenspektroskopische Untersuchung von KIRCHHOFF<sup>7</sup> für die Lage des Imin-Wasserstoffatoms im Thionylimin.

Die Tabellen 1 und 2 enthalten die Ergebnisse für die cis-Stellung. Kurve B in Abb. 1 zeigt die theoretische modifizierte molekulare Intensitätsfunktion für cis-Stellung. Kurve C ist die Differenzkurve

im Falle der cis-Stellung, Kurve D im Falle der trans-Stellung. Die entsprechende Radialverteilungsfunktion mit den Differenzkurven ist in Abb. 2 gezeigt.

### Diskussion der Ergebnisse

Die Elektronenbeugungsuntersuchungen ergaben eindeutig, daß Dimethylsulfodiimin in der Gasphase Struktur II hat. Die in Tab. 5 zusammengestellten S – N-Abstände verschiedener Bindungsordnung zeigen, daß die im Dimethylsulfodiimin gefundene Bin-

Molekül	C – S in Å	CSC in °	Lite- ratur	Me- thode <sup>a</sup>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S	1,802 ± 0,002	98,9 ± 0,2	<sup>6</sup>	MW
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S(NH) <sub>2</sub>	1,791 ± 0,002	101,2 ± 1,4	diese Arbeit	EB
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	1,770 ± 0,003	102,5 ± 1,3	<sup>8</sup>	EB

<sup>a</sup> MW Mikrowellenspektroskopie, EB Elektronenbeugung an Gasen.

Tab. 4. C – S-Abstände und CSC-Winkel.

dungslänge von 1,533 Å einem Doppelbindungsabstand entspricht. In Tab. 4 sind S – C-Bindungslängen von drei Verbindungen mit den dazugehörigen CSC-Winkeln angegeben. Man ersieht daraus, daß mit größer werdendem CSC-Winkel eine Verkürzung

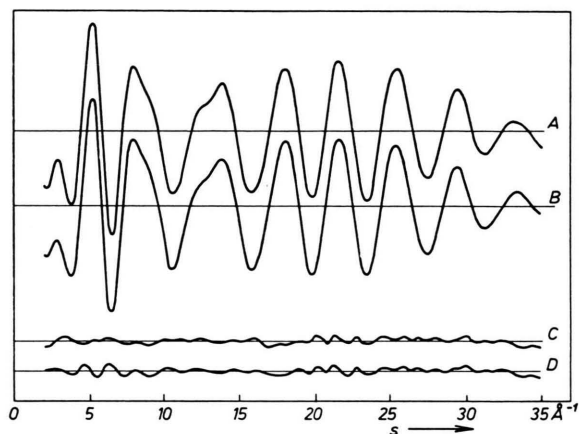
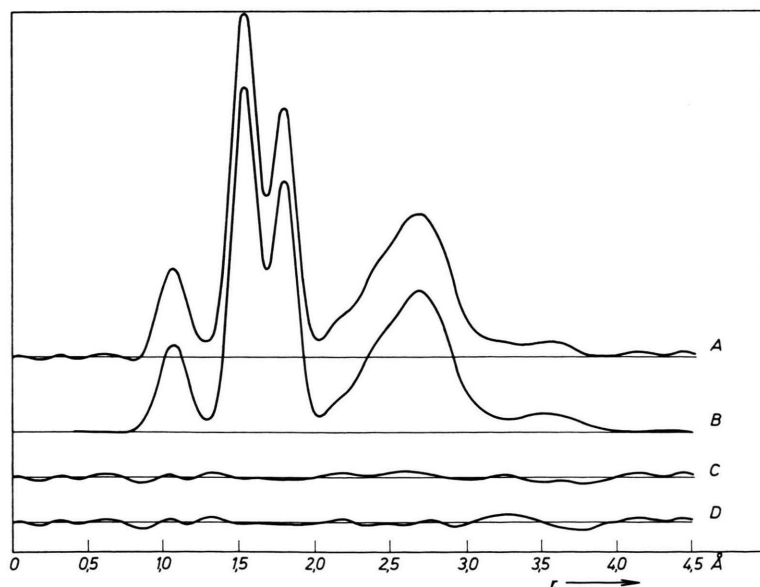


Abb. 1. Modifizierte molekulare Intensitätsfunktion und Differenzkurven.

A:  $M_{\text{expt}}(s)$ , B:  $M^{\text{theor}}(s)$ , C:  $M_{\text{expt}}(s) - M^{\text{theor}}(s)$  [cis],  
D:  $M_{\text{expt}}(s) - M^{\text{theor}}(s)$  [trans].



A:  $f_{\text{expt}}(r)$ , B:  $f^{\text{theor}}(r)$ ,  
C:  $f_{\text{expt}}(r) - f^{\text{theor}}(r)$  [cis],  
D:  $f_{\text{expt}}(r) - f^{\text{theor}}(r)$  [trans].

Abb. 2. Radialverteilungsfunktion und Differenzkurven.

<sup>7</sup> W. H. KIRCHHOFF, Dissertation, Harvard Univ. 1964.

<sup>8</sup> H. OBERHAMMER u. W. ZEIL, unveröffentlicht.

Molekül	S—N in Å	Literatur	Methode <sup>a</sup>
NSF	1,446 ± 0,009	7	MW
HNSO	1,511 ± 0,009	7	MW
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S(NH) <sub>2</sub>	1,533 ± 0,002	diese Arbeit	EB
N <sub>4</sub> S <sub>4</sub> F <sub>4</sub>	1,54 ± 0,01	9	R
O <sub>2</sub> S(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1,61 ± 0,01	9	R
O <sub>3</sub> SNH <sub>3</sub>	1,76 ± 0,02	9	R

<sup>a</sup> MW Mikrowellenspektroskopie, EB Elektronenbeugung an Gasen, R Röntgen-Beugung am Kristall.

Tab. 5. S—N-Bindungslängen.

der S—C-Bindungslänge auftritt, die damit erklärt werden kann, daß bei Vergrößerung des Winkels der s-Charakter der Bindung zunimmt. Zur Erklärung der Bindungsverhältnisse in diesem Molekül können bei grober Vereinfachung zwei Modelle herangezogen werden. Im ersten Modell liegt Schwefel als 2-fach positives Ion mit sp<sup>3</sup>-Hybridisierung vor, die Stickstoffatome sind negativ geladen. Bei dieser Modellvorstellung errechnet man aus dem CSC-Winkel von 101,2° auf Grund der Orthogonalitätsbedin-

gung für die sp<sup>3</sup>-Orbitale einen NSN-Winkel von 121°. Im zweiten Modell liegt Schwefel als neutrales Atom mit sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup>-Hybridisierung vor, wobei nach einem Vorschlag von CRUICKSHANK<sup>9</sup> die S—N-Doppelbindung durch zwei gebogene σ-Orbitale gebildet wird. Für dieses Modell würde sich ein CSC-Winkel von 90° und ein NSN-Winkel von 150° ergeben. Die experimentell gefundene Struktur liegt zwischen diesen beiden Modellen.

Um quantitative Aussagen über die Bindungsverhältnisse machen zu können, müßten detailliertere MO-Rechnungen durchgeführt werden, da die Beteiligung der d-Orbitale des Schwefels bzw. ihr Einfluß auf die Geometrie des Moleküls durch so stark vereinfachende Modellvorstellungen nicht erfaßt werden kann.

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die uns die Elektronenbeugungsanlage als Leihgabe zur Verfügung gestellt hat.

<sup>9</sup> D. W. J. CRUICKSHANK, J. Chem. Soc. **1961**, 5486.