

Bestimmung der Molekülstruktur des N-Chlor-Schwefeldifluoridimids mit Hilfe der Elektronenbeugung an Gasen

J. HAASE, H. OBERHAMMER, W. ZEIL

Abteilung für Physikalische Chemie der Universität Ulm *

und O. GLEMSER, R. MEWS

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen
(Z. Naturforsch. 25 a, 153–155 [1970]; eingeg. am 6. November 1969)

Mit Hilfe der Elektronenbeugung an Gasen wurde die Molekülstruktur des N-Chlor-Schwefeldifluoridimids bestimmt. Aus drei Strukturbestimmungen ergaben sich folgende Werte für die geometrischen Molekülparameter:

$$\begin{array}{ll} \text{Cl}-\text{N} = 1,723 \pm 0,004 \text{ \AA}; & \text{CINS} = 120,0 \pm 0,2^\circ; \\ \text{S}-\text{N} = 1,476 \pm 0,003 \text{ \AA}; & \text{NSF} = 111,2 \pm 0,1^\circ; \\ \text{S}-\text{F} = 1,596 \pm 0,002 \text{ \AA}; & \text{FSF} = 89,3 \pm 0,2^\circ. \end{array}$$

Die Ergebnisse für die Schwingungsamplituden werden angegeben.

Einer von uns und seine Mitarbeiter¹ stellten in einer Röntgen-Strukturanalyse des Quecksilber-bis-Schwefeldifluoridimids $\text{Hg}(\text{NSF}_2)_2$ einen sehr kurzen S–N-Doppelbindungsabstand von $1,439 \pm 0,014 \text{ \AA}$ fest. Unter Berücksichtigung des vorliegenden experimentellen Materials² kann man auf einen hohen Bindungsgrad (größer als 2) schließen, was wiederum für eine starke (p–d) π -Bindung zwischen Schwefel und Stickstoff spricht. Bis jetzt wurden keine Strukturuntersuchungen von Verbindungen, die die NSF_2 -Gruppe enthalten, in der Gasphase durchgeführt. In dieser Arbeit berichten wir über eine Elektronenbeugungsuntersuchung an der stabilsten X– NSF_2 -Verbindung, dem N-Chlor-Schwefeldifluoridimid, die zum Ziele hatten, die Struktur des Moleküls in der Gasphase, d. h. unabhängig von Kristalleinflüssen, zu bestimmen.

Experiment

Die Probe wurde nach der in³ angegebenen Methode dargestellt. Ihr Siedepunkt betrug $24,1^\circ$. Das IR-Spektrum stimmte mit dem der Originalsubstanz überein. Die Elektronenbeugungsaufnahmen wurden mit dem Gasdiffraktograph KD-G2 der Firma Balzers AG⁴ bei zwei verschiedenen Kamerälängen (500 und 250 mm) und bei einer Beschleunigungsspannung von ca. 60 kV aufgenommen. Es wurden Ilford N 50-Platten und Kodak D 11-Entwickler verwendet.

Da die Probe stark hydrolyseempfindlich ist und die Möglichkeit einer Zersetzung an Metallocberflächen gegeben war, wurde eine Gaseinlaßdüse mit Glasausklei-

Sonderdruckanforderungen an Dr. H. OBERHAMMER, Abteilung für Physikalische Chemie der Universität Ulm, D-7500 Karlsruhe 21, Hertzstr. 16, Bau 35.

* Derzeit 75 Karlsruhe, Hertzstraße 16, Bau 35.

¹ B. KREBS, E. MEYER-HUSSEIN, O. GLEMSER u. R. MEWS, Chem. Commun. 24, 1578 [1968].

² O. GLEMSER u. M. FILD, in: V. GUTMANN, Halogen Chemistry, Vol. 2, Academic Press, New York 1967, Seite 20.

dung⁵ verwendet. Die Einlaßvorrichtung wurde vor dem Beugungsexperiment unter Vakuum ausgeheizt. Die Substanz wurde während des Experiments auf einer Temperatur von -45°C gehalten, was einem Dampfdruck von ca. 10 mm Hg entspricht. Um eventuell in geringen Mengen vorhandene leichtflüchtige Verunreinigungen (es kommen in Frage: SO_2 , SOF_2 , NSF) zu eliminieren, wurde unmittelbar vor dem Beugungsexperiment einige Zeit abgesaugt. Bei der Auswertung der Elektronenbeugungsaufnahmen wurden dann keine Verunreinigungen festgestellt. Zur Festlegung der s -Skala [$s = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$] wurde die Elektronenwellenlänge λ durch Eichbeugung an einer ZnO -Probe bestimmt. Sie ergab sich zu: $\lambda = 0,04907 \pm 0,00002 \text{ \AA}$ bzw. $\lambda = 0,04901 \pm 0,00001 \text{ \AA}$ für die beiden Kameraabstände. Der im Experiment erfaßte s -Bereich betrug $s = 2$ bis 17 \AA^{-1} für 500 mm Kameraabstand bzw. $s = 5$ bis 30 \AA^{-1} für 250 mm Kameraabstand.

Aus den Beugungsaufnahmen wurden für jede Kamerälänge zwei Platten mit verschiedener Belichtungszeit ausgewählt. Die Lichtdurchlässigkeitswerte wurden mikrophotometrisch bestimmt und daraus die zugehörigen Intensitätswerte $I_{\text{tot}}(s)$ unter Verwendung einer Schwärzungskorrektur berechnet.

Strukturbestimmung

Nach Festlegung der atomaren Untergrundstreuung $I_u(s)$ wurde die experimentelle modifizierte molekulare Intensitätsfunktion

$$M^{\text{expt}}(s) = [I_{\text{tot}}(s)/I_u(s)] - 1$$

für die beiden Kameraabstände bestimmt. Die beiden Intensitätsfunktionen wurden mit einem Überlappungs-

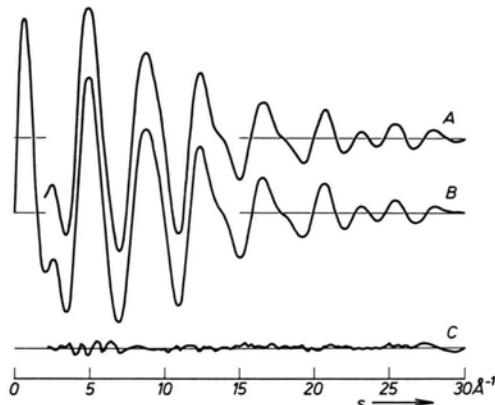


Abb. 1. Modifizierte molekulare Intensitätsfunktion für C1NSF_2 . A: $s \cdot M(s)^{\text{expt}}$, B: $s \cdot M(s)^{\text{theor}}$, C: Differenzkurve $s \cdot M(s)^{\text{expt}} - s \cdot M(s)^{\text{theor}}$.

³ O. GLEMSER, R. MEWS u. H. ROESKY, Chem. Ber. 102, 1523 [1969].

⁴ W. ZEIL, J. HAASE u. L. WEGMANN, Z. Instrumentenk. 74, 84 [1966].

⁵ A. HABERL, J. HAASE, H. OBERHAMMER u. W. ZEIL, unveröffentlicht.

bereich von zwei s -Werten zu einer einzigen Intensitätsfunktion für den gesamten s -Bereich vereinigt. Diese ist in Abb. 1 zusammen mit der für das endgültige Molekülmodell berechneten theoretischen modifizierten molekularen Intensitätsfunktion dargestellt.

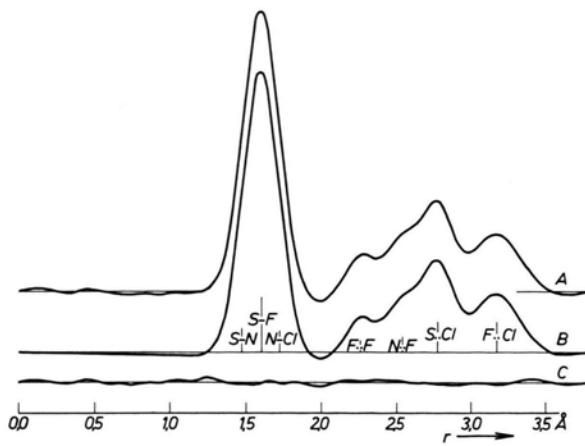


Abb. 2. A: $RVF(r)_{\text{exp}}$, B: $RVF(r)_{\text{theor}}$, C: Differenzkurve $RVF(r)_{\text{exp}} - RVF(r)_{\text{theor}}$.

Aus der experimentellen modifizierten molekularen Intensitätsfunktion erhält man durch Anwendung einer Fourier-Sinus-Transformation die experimentelle Radialverteilungsfunktion:

$$RVF_{\text{expt}}(s) = \int_0^{s_{\text{min}}} s \cdot M_{\text{theor}}(s) \sin s r \exp\{-\gamma s^2\} ds + \int_{s_{\text{min}}}^{s_{\text{max}}} s \cdot M_{\text{expt}}(s) \sin s r \exp\{-\gamma s^2\} ds.$$

Die Dämpfungskonstante γ wurde aus der Bedingung $\exp(-\gamma s_{\text{max}}^2) = 0,1$ errechnet; s_{min} und s_{max} beschreiben den im Experiment erfassten Streuwinkelbereich.

Im Intervall $s=0$ bis $s=s_{\text{min}}$ wurde die theoretische Intensitätsfunktion zur Berechnung der Radialverteilungsfunktion verwendet. Die experimentelle RVF und die für das endgültige Molekülmodell berechnete theoretische RVF sind in Abb. 2 dargestellt. Daraus ist sofort ersichtlich, daß das Chloratom sich in cis-Stellung befindet. Die geometrischen Parameter und Schwingungsamplituden des Molekülmodells (siehe Abb. 3) wurden solange variiert, bis zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen theoretischer und experimenteller RVF erzielt war.

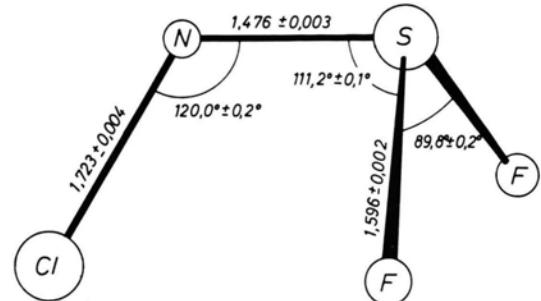


Abb. 3. Modell des Moleküls CINSF_2 .

Die so gewonnenen Parameter wurden als Startwerte einer Ausgleichsrechnung (Methode der kleinsten Fehlerquadrate) für die modifizierte molekulare Intensitätsfunktion verwendet⁶. Als geometrische Parameter wurden dabei Bindungsabstände und Bindungswinkel gewählt.

Bei der gleichzeitigen Anpassung sämtlicher unabhängigen geometrischen Parameter und Schwingungsamplituden traten große Korrelationen zwischen einzelnen Parametern auf. Wie die Korrelationsmatrix (Tab. 1) zeigt, sind dafür die Schwingungsamplituden für die gebundenen Abstände verantwortlich. Dabei sind die

	Cl-N	S-N	S-F	\angle CINS	\angle FSF	\angle FSN	$l_{\text{S-F}}$	$l_{\text{S-N}}$	$l_{\text{N-Cl}}$	$l_{\text{F..F}}$	$l_{\text{S..Cl}}$	$l_{\text{F..N}}$	$l_{\text{F..Cl}}$
Cl-N	1,00												
S-N	-0,83	1,00											
S-F	0,55	-0,32	1,00										
\angle CINS	-0,49	0,15	-0,31	1,00									
\angle FSF	-0,31	0,30	-0,40	-0,07	1,00								
\angle FSN	0,61	-0,62	0,17	-0,25	-0,17	1,00							
$l_{\text{S-F}}$	-0,93	0,93	-0,46	0,31	0,32	-0,62	1,00						
$l_{\text{S-N}}$	-0,87	0,85	-0,67	0,29	0,38	-0,53	0,93	1,00					
$l_{\text{N-Cl}}$	-0,84	0,86	-0,19	0,29	0,21	-0,61	0,93	0,78	1,00				
$l_{\text{F..F}}$	-0,11	0,18	0,03	-0,01	-0,01	0,05	0,14	0,11	0,17	1,00			
$l_{\text{S..Cl}}$	-0,05	-0,10	-0,01	0,19	-0,15	0,05	-0,08	-0,06	-0,07	0,05	1,00		
$l_{\text{F..N}}$	0,03	-0,04	0,03	0,27	-0,38	0,00	-0,04	-0,04	-0,02	0,01	0,41	1,00	
$l_{\text{F..Cl}}$	0,01	-0,06	-0,04	-0,17	0,07	0,01	-0,03	-0,02	-0,04	-0,03	-0,12	-0,15	1,00

Tab. 1. Korrelationsmatrix für CINSF_2 .

⁶ Autoren des Programms: L. HENCHER u. H. OBERHAMMER.

einzelnen Elemente der Korrelationsmatrix gegeben durch

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

J ist die Jakobische Matrix mit den Elementen:

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

wenn mit p_j die unabhängigen Molekülparameter (geometrische Parameter und Schwingungsamplituden) bezeichnet werden. Als Gewichtsmatrix W wurde eine Diagonalmatrix mit folgenden Diagonalelementen gewählt:

$$\begin{aligned} W_i &= \exp\{-a(5-s_i)\} & \text{für } 2 \leq s_i \leq 5, \\ W_i &= 1 & \text{für } 5 < s_i < 25, \\ W_i &= \exp\{-b(s_i-25)\} & \text{für } 25 \leq s_i \leq 30. \end{aligned}$$

Die Konstanten a und b wurden so bestimmt, daß sich $W_i(s_{\min}) = 0,25$ und $W_i(s_{\max}) = 0,1$ ergab.

Wenn kein Parameter bei der Strukturverfeinerung festgehalten wird, nehmen die Schwingungsamplituden für die gebundenen Abstände (siehe Tab. 2 A) kleine, bei Vergleich mit ähnlichen Molekülen nicht sinnvoll erscheinende Werte an. Aus diesem Grunde wurden zwei weitere Strukturanalysen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durchgeführt, bei denen einmal der Wert für die S-F-Schwingungsamplitude und

	A	B	C	D
Cl-N	1,727 \pm 0,004	1,723 \pm 0,002	1,720 \pm 0,003	
S-N	1,473 \pm 0,003	1,477 \pm 0,002	1,479 \pm 0,003	1,439 \pm 0,014
S-F	1,597 \pm 0,001	1,596 \pm 0,001	1,596 \pm 0,002	1,595 \pm 0,013
\angle CINS	119,9 \pm 0,2°	120,0 \pm 0,2°	120,1 \pm 0,2°	
\angle NSF	111,2 \pm 0,1°	111,2 \pm 0,1°	111,1 \pm 0,1°	110,5 \pm 0,9°
\angle FSF	89,8 \pm 0,2°	89,8 \pm 0,2°	89,8 \pm 0,2°	88,3 \pm 0,9°
l_{N-Cl}	0,034 \pm 0,008	0,043 \pm 0,003	0,050	
l_{S-N}	0,036 \pm 0,007	0,047 \pm 0,003	0,050 \pm 0,005	
l_{S-F}	0,040 \pm 0,006	0,048	0,052 \pm 0,003	
$l_{S..Cl}$	0,077 \pm 0,002	0,077 \pm 0,001	0,078 \pm 0,002	
$l_{F..F}$	0,068 \pm 0,003	0,069 \pm 0,003	0,069 \pm 0,003	
$l_{F..N}$	0,078 \pm 0,003	0,079 \pm 0,003	0,080 \pm 0,003	
$l_{F..Cl}$	0,139 \pm 0,003	0,139 \pm 0,003	0,139 \pm 0,003	

Tab. 2. Geometrische Parameter und Schwingungsamplituden für ClNSF_2 . A: kein Parameter konstant gehalten, B: l_{S-F} konstant gehalten, C: l_{N-Cl} konstant gehalten, D: geometrische Parameter für NSF_2 -Gruppe in $\text{Hg}(\text{NSF}_2)_2$.

das andere Mal der Wert für die N-Cl-Schwingungsamplitude konstant gehalten wurde. Die sich dabei ergebenden Resultate sind in Tab. 2 unter B und C zusammengestellt. Außerdem sind die aus der Röntgen-Strukturanalyse gewonnenen geometrischen Parameter für die NSF_2 -Gruppe im $\text{Hg}(\text{NSF}_2)_2$ angeführt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung des Gasdiffraktographen (Leihgabe an W. Zeil).