

# 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:

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

Die Ergebnisse für die Schwingungsamplituden werden angegeben.

Einer von uns und seine Mitarbeiter<sup>1</sup> 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 Materials<sup>2</sup> kann man auf einen hohen Bindungsgrad (größer als 2) schließen, was wiederum für eine starke (p—d) $\pi$ -Bindung zwischen Schwefel und Stickstoff spricht. Bis jetzt wurden keine Strukturuntersuchungen von Verbindungen, die die  $\text{NSF}_2$ -Gruppe enthalten, in der Gasphase durchgeführt. In dieser Arbeit berichten wir über eine Elektronenbeugungsuntersuchung an der stabilsten X— $\text{NSF}_2$ -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 in <sup>3</sup> 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 AG<sup>4</sup> bei zwei verschiedenen Kameralängen (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 Metalloberflächen gegeben war, wurde eine Gaseinlaßdüse mit Glasausklei-

dung<sup>5</sup> verwendet. Die Einlaßvorrichtung wurde vor dem Beugungsexperiment unter Vakuum ausgeheizt. Die Substanz wurde während des Experiments auf einer Temperatur von  $-45^\circ\text{C}$  gehalten, was einem Dampfdruck von ca. 10 mm Hg entspricht. Um eventuell in geringen Mengen vorhandene leichtflüchtige Verunreinigungen (es kommen in Frage:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SOF}_2$ , 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  $\lambda$  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  $17 \text{ \AA}^{-1}$  für 500 mm Kameraabstand bzw.  $s = 5$  bis  $30 \text{ \AA}^{-1}$  für 250 mm Kameraabstand.

Aus den Beugungsaufnahmen wurden für jede Kameralänge 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-

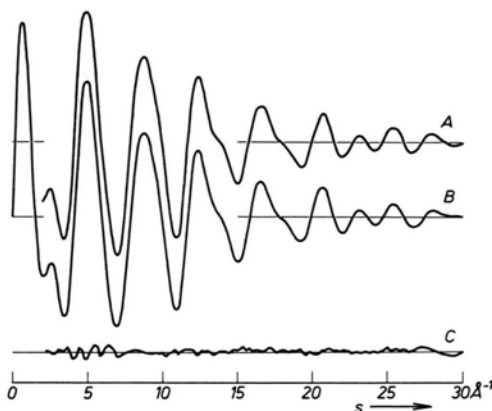


Abb. 1. Modifizierte molekulare Intensitätsfunktion für  $\text{CINSF}_2$ . A:  $s \cdot M(s)^{\text{exp}}$ , B:  $s \cdot M(s)^{\text{theor}}$ , C: Differenzkurve  $s \cdot M(s)^{\text{exp}} - s \cdot M(s)^{\text{theor}}$ .

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.

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

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

<sup>3</sup> O. GLEMSER, R. MEWS u. H. ROESKY, Chem. Ber. **102**, 1523 [1969].

<sup>4</sup> W. ZEIL, J. HAASE u. L. WEGMANN, Z. Instrumentenk. **74**, 84 [1966].

<sup>5</sup> A. HABERL, J. HAASE, H. OBERHAMMER u. W. ZEIL, unveröffentlicht.



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

Tab. 2. Geometrische Parameter und Schwingungsamplituden für CINSF<sub>2</sub>. A: kein Parameter konstant gehalten, B:  $l_{S-F}$  konstant gehalten, C:  $l_{N-Cl}$  konstant gehalten, D: geometrische Parameter für NSF<sub>2</sub>-Gruppe in Hg(NSF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

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<sub>2</sub>-Gruppe im Hg(NSF<sub>2</sub>)<sub>2</sub> angeführt.

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