

	$\sigma_d$	$\sigma_p$	$\sigma$
HF	12.24	-4.84	7.40
$\text{HF}_2^-$	12.02	-2.61	9.41
$\text{H}_2\text{F}_3^-$	12.07	-2.60	9.47

Table 1. Calculated proton shielding constants (ppm).

only the calculated value of HF can be compared with the measured one we believe that the results characterize the hydrogen bonding in the treated systems. The calculated  $\sigma(\text{HF})$  is much smaller than the experimental one<sup>4</sup> (27.9 ppm) but this is not too surprising because of the use of various approximations inherent in the calculation. Thus only changes of  $\sigma$  using  $\sigma(\text{HF})$  as a standard are meaningful. The diamagnetic part changes only slightly and almost all of the change in  $\sigma$  comes from the paramagnetic part. SCHNEIDER et al.<sup>4</sup>

<sup>4</sup> W. G. SCHNEIDER, H. J. BERNSTEIN, and J. A. POPPLE, *J. Chem. Phys.* **28**, 601 [1958].

<sup>5</sup> L. W. REEVES and W. G. SCHNEIDER, *Can. J. Chem.* **35**, 251 [1957].

were first to try to explained the change in  $\sigma$  with the occurrence of the hydrogen bond.

We can not separate  $\sigma$  in a manner as they did but it is nevertheless interesting that changes in  $\sigma_p$  show the trend predicted by them.

$\sigma_p$  can change to a positive value in the linear hydrogen bond systems and such systems were this explanation seems to be the correct one have been in fact observed<sup>5</sup>. Paramagnetic parts in  $\text{HF}_2^-$  and  $\text{H}_2\text{F}_3^-$  are almost equal. This can be described qualitatively as was done by SCHNEIDER et al.: the anisotropy of the paramagnetic term is removed as a consequence of the non-linearity of  $\text{H}_2\text{F}_3^-$  system. We believe that semi-empirical all valence electrons SCF wave functions can describe changes of  $\sigma$  with hydrogen bonding in larger systems and so obtained results are more reliable than results based on models used<sup>6</sup> so far.

<sup>6</sup> J. W. EMSLEY, J. FEENEY, and L. H. SUTCLIFFE, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Pergamon Press, London 1967, Vol. 1, p. 537.

## Abschätzung der Frequenzen des IR-Spektrums des Schwefeldifluorids

C. BLIEFERT und K.-P. WANCZEK

Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Z. Naturforsch. **25 a**, 1770—1771 [1970]; eingeg. am 29. August 1970)

### Estimation of the IR-Frequencies of Sulphurdifluoride

The theoretical IR-frequencies of sulphurdifluoride are computed from force constants, which are evaluated by means of molecules with S-F-bonds:

$$\nu_1 = 795 \pm 10 \text{ cm}^{-1}, \quad \nu_2 = 430 \pm 5 \text{ cm}^{-1}, \quad \nu_3 = 830 \pm 10 \text{ cm}^{-1}.$$

Bisher sind verschiedene Verfahren zur Darstellung und zum Nachweis von Schwefeldifluorid beschrieben worden. GLEMSER, HEUSSNER und HAAS<sup>1</sup> berichteten, Schwefeldifluorid durch Zersetzung von Dischwefeldifluorid hergestellt zu haben und außerdem ebenso wie PADMA und SATYANARAYANA<sup>2</sup> direkt bei der Silberfluorid-Schwefel-Reaktion. Der Nachweis, der in beiden Fällen durch Elementaranalyse erfolgt ist, ist inzwischen mehrfach angezweifelt worden<sup>3, 4</sup>, zumal sich auch die von PADMA und SATYANARAYANA angegebenen chemischen Reaktionen nicht reproduzieren ließen.

Außerdem wurden von SEEL, HEINRICH, GOMBLER und BUDENZ<sup>5</sup> und von WANCZEK<sup>6</sup> massenspektrosko-

pische Nachweise der Existenz dieser instabilen Verbindung geführt. Aber das IR-Spektrum des Schwefeldifluorids ist noch unbekannt. Wohl haben SEEL, BUDENZ und WANCZEK<sup>4</sup> vermutet, daß die im IR-Spektrum des bei der Silberfluorid-Schwefel-Reaktion entstehenden Gasgemisches aus hauptsächlich Schwefeltetrafluorid, Dischwefeldifluorid und 1,2-Difluoridisulfan-1,1-difluorid zeitweise auftretende Bande bei 830  $\text{cm}^{-1}$  dem Schwefeldifluorid zuzuordnen sei, das mit seinem Dimeren, dem 1,2-Difluoridisulfan-1,1-difluorid im Gleichgewicht stehen kann. Daher sind die zu erwartenden IR-Frequenzen des Schwefeldifluorids mit Hilfe der FG-Matrix-Methode nach WILSON, DECIUS und CROSS<sup>7</sup> abgeschätzt worden.

Die Molekülstruktur des Schwefeldifluorids ist aus mikrowellenspektroskopischen Messungen von JOHNSON und POWELL<sup>8</sup> bekannt. Die Daten sind in Tab. 1 aufgeführt. Die zur Berechnung des MVFF (modified valence force field) benötigten Kraftkonstanten  $f_r$  (S-F-Bindung),  $f_a$  (Winkel-Deformation) und  $f_{ra}$  sind graphisch abgeschätzt worden,  $f_{rr}$  wurde Null gesetzt. Als Beispiel ist in Abb. 1 die Abschätzung von  $f_r$  dargestellt. Die dazu benötigten Daten einiger Moleküle mit S-F-Bindung sind ebenso wie der erhaltene Bereich für die Kraftkonstanten des Schwefeldifluorids in Tab. 1 angegeben.

<sup>4</sup> F. SEEL, R. BUDENZ u. K. P. WANCZEK, *Chem. Ber.*, im Druck.

<sup>5</sup> F. SEEL, E. HEINRICH, W. GOMBLER u. R. BUDENZ, *Chimia* **23**, 73 [1969].

<sup>6</sup> K. P. WANCZEK, Dissertation, Saarbrücken 1970.

<sup>7</sup> E. B. WILSON JR., J. C. DECIUS u. P. C. CROSS, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill Book Company, London 1955.

<sup>8</sup> D. R. JOHNSON u. F. X. POWELL, *Science* **164**, 950 [1969].

Sonderdruckanforderungen an Dr. K.-P. WANCZEK, Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt, D-6000 Frankfurt, Robert-Mayer-Str. 11.

<sup>1</sup> O. GLEMSER, W. H. HEUSSNER u. A. HAAS, *Naturwiss.* **50**, 402 [1963].

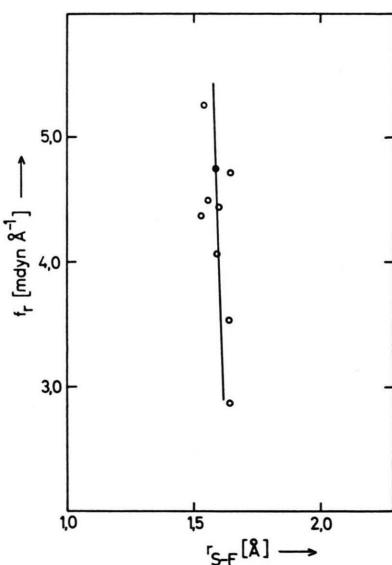
<sup>2</sup> D. K. PADMA u. S. R. SATYANARAYANA, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **28**, 2432 [1966].

<sup>3</sup> F. SEEL, *Chimia* **22**, 79 [1968].



	$r_{\text{SF}} [\text{\AA}]$	$\delta_{\text{FSF}}$	$f_r$	$f_a$	$f_{ra}$	$\nu_{\text{SF}, \text{s}}$	$\nu_{\text{SF}, \text{as}}$	$\delta_{\text{SF}_2}$
$\text{SF}_4$	(a) 1,646 <sup>17</sup>	186° 56' <sup>17</sup>	4,7237 <sup>16</sup>					
	(e) 1,545	101° 33'	5,1346	0,7364 <sup>16</sup>	0,1565 <sup>16</sup>	895 <sup>22</sup>	728	558
$\text{SOF}_2$	1,585 <sup>19</sup>	92° 49' <sup>19</sup>	4,0388 <sup>14</sup>	0,4816 <sup>14</sup>	0,2622 <sup>14</sup>	808 <sup>23</sup>	748	530
$\text{SSF}_2$	1,598 <sup>18</sup>	92,5° <sup>18</sup>	4,45 <sup>15</sup>	0,697 <sup>15</sup>	0,22 <sup>15</sup>	760 <sup>15</sup>	692	411
$\text{FFSF}$						713 <sup>6</sup>	677	—
$\text{SF}_6$	1,58 <sup>9</sup>	90°	4,89 <sup>11</sup>			769 <sup>21</sup>	640	522
$\text{SO}_2\text{F}_2$	1,53 <sup>12</sup>	96,1° <sup>12</sup>	4,38 <sup>13</sup>	0,460 <sup>13</sup>	0,2814 <sup>13</sup>	848 <sup>24</sup>	885	384
$\text{NSF}$	1,65 <sup>10</sup>		2,88 <sup>10</sup>					
$\text{NSF}_3$	1,55 <sup>20</sup>	109°	5,6 <sup>20</sup>					
$\text{S}_2\text{F}_4$						820 <sup>4</sup>	678	530
$\text{SF}_2$	1,589 <sup>8</sup>	98° 16' <sup>8</sup>	4,6–4,8	0,6–0,7	0,13–0,16			

Tab. 1. Strukturparameter einiger Moleküle mit S-F-Bindungen, die zur Abschätzung der Kraftkonstanten des Schwefeldifluorids benutzt worden sind. Es sind die S-F-Abstände  $r_{\text{SF}}$  und die FSF-Winkel  $\delta_{\text{FSF}}$  angegeben. (a) bedeutet axial, (e) äquatorial. Ferner sind die symmetrische Valenzschwingung  $\nu_{\text{SF}, \text{s}}$  und die antisymmetrische Valenzschwingung  $\nu_{\text{SF}, \text{as}}$  der S-F-Bindung und die Deformationsschwingung der  $\text{SF}_2$ -Gruppe aufgeführt. Alle Kraftkonstanten sind in mdyn  $\text{\AA}^{-1}$ , die Frequenzen in  $\text{cm}^{-1}$  und die Abstände in  $\text{\AA}$ .



← Abb. 1. Abhängigkeit der Kraftkonstanten  $f_r$  von der Bindungsstrecke  $r_{\text{SF}}$  bei Verbindungen mit S-F-Bindungen.

Man erhält als Bereich für die Schwingungsfrequenzen des Schwefeldifluorids:

$$\begin{aligned}\nu_1 &= 795 \pm 10 \text{ cm}^{-1}, \\ \nu_2 &= 430 \pm 5 \text{ cm}^{-1}, \\ \nu_3 &= 830 \pm 10 \text{ cm}^{-1}.\end{aligned}$$

Die Auffindung der IR-Banden des Schwefeldifluorids wird durch die bei der Darstellung entstehenden Nebenprodukte sehr erschwert, wie man an den in Tab. 1 angegebenen in Frage kommenden IR-Frequenzen sehen kann. Jedoch bestätigt diese Abschätzung der Schwingungsfrequenzen die Vermutung von SEEL, BUDENZ und WANCZEK <sup>4</sup>, die die verschiedentlich im IR-Spektrum des Reaktionsgemisches der Silberfluorid-Schwefel-Reaktion auftretende Bande bei  $830 \text{ cm}^{-1}$  dem Schwefeldifluorid zuordnen.

- <sup>9</sup> D. M. JOST, C. C. STEFFENS u. S. T. GROSS, J. Chem. Phys. **2**, 311 [1934].
- <sup>10</sup> W. SAWODNY, A. FADINI u. K. BALLEIN, Spectrochim. Acta **21**, 995 [1965].
- <sup>11</sup> H. SIEBERT, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin 1966, S. 82.
- <sup>12</sup> D. R. LIDE JR., D. E. MANN u. R. M. FRISTROM, J. Chem. Phys. **26**, 734 [1957].
- <sup>13</sup> H. TOYUKI u. K. SHIMIZU, Bull. Chem. Soc. Japan **39**, 2364 [1966].
- <sup>14</sup> R. PICHAI, M. G. KRISHNA PILLAI u. K. RAMASWAMY, Aust. J. Chem. **20**, 1055 [1967].
- <sup>15</sup> R. D. BROWN, G. P. PEZ u. M. F. O'DWYER, Aust. J. Chem. **18**, 627 [1965].
- <sup>16</sup> M. G. KRISHNA PILLAI, K. RAMASWAMY u. R. PICHAI, Can. J. Chem. **43**, 463 [1965].
- <sup>17</sup> W. M. TOLLES u. W. D. GWYNN, J. Chem. Phys. **36**, 1119 [1962].
- <sup>18</sup> R. L. KUCZKOWSKY u. E. B. WILSON JR., J. Amer. Chem. Soc. **85**, 2028 [1963].
- <sup>19</sup> R. C. FERGUSON, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 850 [1954].
- <sup>20</sup> H. RICHERT u. O. GLEMSER, Z. Anorg. Allg. Chem. **307**, 328 [1961].
- <sup>21</sup> G. W. GULLIKSON, J. R. NIELSEN u. A. T. STAIS JR., J. Mol. Spectr. **1**, 151 [1957].
- <sup>22</sup> R. E. DOOD, L. A. WOODWARD u. H. L. ROBERTS, Trans. Faraday Soc. **52**, 1052 [1956].
- <sup>23</sup> J. K. O'LOANE u. M. K. WILSON, J. Chem. Phys. **23**, 1313 [1955].
- <sup>24</sup> D. R. LIDE, D. E. MANN u. J. J. COMEFORD, Spectrochim. Acta **21**, 497 [1965].