

Die Molekülstruktur des Difluoramin-Schwefelpentafluorids SF_5NF_2

J. HAASE, H. OBERHAMMER und W. ZEIL

Zentrum Chemie-Physik-Mathematik der Universität Ulm

und O. GLEMSER und R. MEWS

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. 26 a, 1333–1335 [1971]; eingegangen am 21. Mai 1971)

Die Molekülstruktur des Difluoramin-Schwefelpentafluorids in der Gasphase wurde mit Hilfe der Elektronenbeugung bestimmt. Verschiedene Möglichkeiten der Abweichungen der Bindungswinkel am Schwefel von 90° bzw. 180° wurden untersucht. Es zeigte sich, daß diese Abweichungen innerhalb der Fehlertgrenzen vernachlässigt werden können. Die Ergebnisse für die verschiedenen Modelle sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Difluoramin-Schwefelpentafluorid wurde erstmals von LOGOTHETIS et al.¹ dargestellt. Aus ^{19}F -NMR-spektroskopischen Messungen wurde als Struktur eine tetragonale Bipyramide abgeleitet, an deren einen Spitze die NF_2 -Gruppe sitzt.

Die Beugungsaufnahmen zur Strukturbestimmung wurden mit dem Gasdiffraktographen KD-G2² bei zwei verschiedenen Kameraabständen (Abstand Gas-einlaßdüse – photographische Platte) gemacht. Die Beschleunigungsspannung für die Elektronen betrug ca. 60 kV. Die zur Festlegung der s -Skala ($s = 4\pi/\lambda \cdot \sin \vartheta/2$) benötigte Wellenlänge der gestreuten Elektronen wurde mit Hilfe einer Eichbeugung an ZnO bestimmt und betrug

$$\lambda_{500} = 0,048960 \pm 0,000006 \text{ \AA}$$

bzw. $\lambda_{250} = 0,049022 \pm 0,000003 \text{ \AA}$

für die beiden Kameraabstände. Die nach dem üblichen Verfahren³ durchgeführte Auswertung der photographischen Platten ergab die in Abbildung 1, Kurve A, dargestellte modifizierte molekulare Intensitätsfunktion $s M^{\text{expt}}(s)$.

Strukturbestimmung

Durch Fourier-Sinus-Transformation der Intensitätsfunktion wurde die experimentelle Radialverteilungsfunktion

$$RVF^{\text{expt}}(r) = \int_0^{s_{\text{min}}} s M^{\text{theo}}(s) e^{-\gamma s^2} \sin s r \, ds$$

$$+ \int_{s_{\text{min}}}^{s_{\text{max}}} s M^{\text{expt}}(s) e^{-\gamma s^2} \sin s r \, ds$$

berechnet, wobei s_{min} und s_{max} die Grenzen des im Experiment erfaßten Streuwinkelbereichs angeben. Die künstliche Dämpfungskonstante γ wurde so gewählt, daß $\exp\{-\gamma s_{\text{max}}^2\} = 0,1$ ist. Im Bereich $0 \leq s < s_{\text{min}}$ wurde die für ein Molekülmodell berechnete Intensitätsfunktion $M^{\text{theo}}(s)$ zur Ermittlung der Radialverteilungsfunktion verwendet. $RVF^{\text{expt}}(r)$ ist in Abb. 2, Kurve A, gezeigt.

Aus der Analyse der experimentellen Radialverteilungsfunktion in Verbindung mit Modellrechnungen ergibt sich, daß das Molekül eine durch die

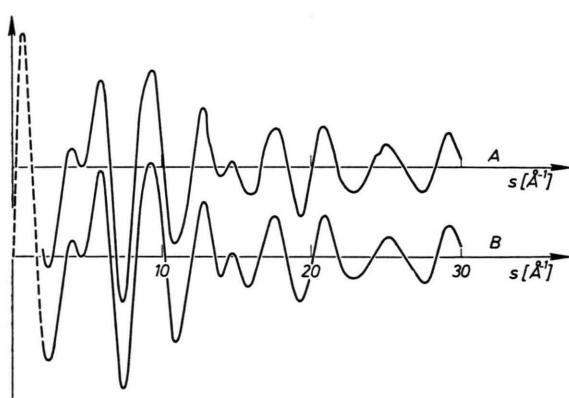


Abb. 1. Modifizierte molekulare Intensitätsfunktion für SF_5NF_2 . Kurve A: $s M^{\text{expt}}(s)$; Kurve B: $s M^{\text{theo}}(s)$ für Modell I.

Sonderdruckanforderungen an Dr. H. OBERHAMMER, Zentrum Chemie – Physik – Mathematik der Universität Ulm, D-7500 Karlsruhe 21, Hertzstraße 16, Bau 35 II.

¹ A. L. LOGOTHETIS, G. N. SAUSEN u. R. J. SHOZDA, Inorg. Chem. 2, 173 [1963].

² W. ZEIL, J. HAASE u. L. WEGMANN, Z. Instrumentenkd. 74, 84 [1966].

³ H. OBERHAMMER, Z. Naturforsch. 25 a, 1497 [1970].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Atome $F_{\text{äq}}$, S und N festgelegte Spiegelebene besitzt, wodurch die Stellung der NF_2 -Gruppe relativ zum Molekülrest bestimmt wird (siehe Abb. 3). Die auf Grund der $RVF^{\text{expt}}(r)$ abgeleiteten geometrischen Parameter und Schwingungsamplituden wurden anschließend nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (MkF) verfeinert, wobei die experimentelle Intensitätsfunktion angepaßt wurde. Die in diesem Verfahren verwendete Gewichtsmatrix war diagonal. Um etwaige Abweichungen der Bindungswinkel am Schwefelatom von 90° bzw. 180° zu erfassen, wurden mehrere MkF-Analysen durchgeführt, bei denen jeweils verschiedene Möglichkeiten dieser Abweichungen zugelassen wurden. Dabei wurden nur solche Winkelabweichungen betrachtet, bei denen die C_s -Symmetrie des Moleküls erhalten bleibt.

In allen diesen MkF-Analysen wurden sämtliche Bindungsabstände im Molekül ($S - F_{\text{ax}}$, $S - F_{\text{äq}}$, $S - N$ und $N - F_{\text{äq}}$) und die beiden Bindungswinkel am Stickstoffatom variiert. Für die Winkelab-

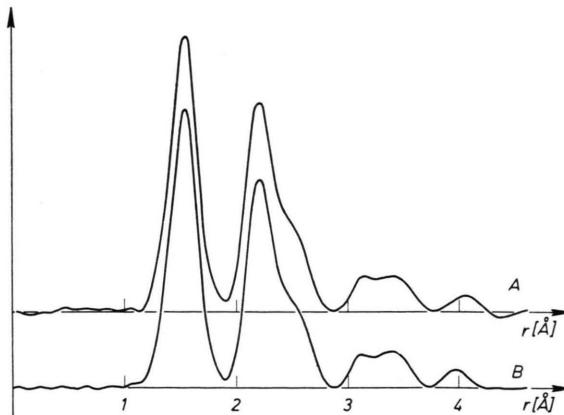


Abb. 2. Radialverteilungsfunktion für SF_5NF_2 . Kurve A: $RVF^{\text{expt}}(r)$; Kurve B: $RVF^{\text{theo}}(r)$ für Modell I.

	Modell I	Modell II	Modell III	Modell IV
$S - F_{\text{ax}}$	1,559 (7)	1,560 (7)	1,560 (7)	1,549 (2)
$S - F_{\text{äq}}$	1,545 (2)	1,546 (2)	1,546 (2)	
$S - N$	1,691 (5)	1,696 (5)	1,697 (4)	1,698 (5)
$N - F_{\text{äq}}$	1,378 (3)	1,379 (3)	1,378 (3)	1,379 (3)
$\angle F_{\text{äq}}\text{NF}_{\text{äq}}$	98,7 (0,9)	97,9 (0,8)	98,1 (0,8)	97,7 (0,7)
$\angle S\text{NF}_{\text{äq}}$	112,3 (0,5)	111,4 (0,3)	111,4 (0,3)	111,4 (0,3)
$\angle F_{\text{ax}}\text{SN}$	178,6 (0,6)	180	180	180
$\angle F_{\text{ax}}\text{SF}_{\text{äq}}$	90	90,0 (0,3)	90	90
$\angle F_{\text{äq}}(1)\text{SF}_{\text{äq}}(2)$	180	180	178,5 (1,5)	180
σ^a	0,306	0,310	0,296	0,332

^a Summe der Fehlerquadrate $\sigma = \sum_i W_i [s_i M^{\text{theo}}(s_i) - s_i M^{\text{expt}}(s_i)]^2$ (W_i ... Diagonalelemente der Gewichtsmatrix).

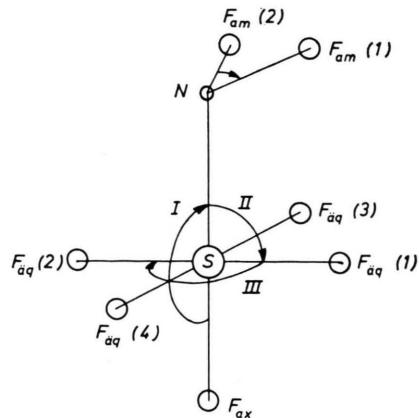


Abb. 3. Molekülmodell für SF_5NF_2 . I, II und III geben die in den Modellen I bis III untersuchten Abweichungen für die Bindungswinkel am Schwefelatom von 90° bzw. 180° an.

weichungen am Schwefelatom wurden folgende drei Möglichkeiten untersucht (siehe Abb. 3):

Modell I: Nur Abweichung des Winkels $F_{\text{ax}}\text{SN}$ von 180° .

Modell II: Nur Abweichung der Winkel $F_{\text{ax}}\text{SF}_{\text{äq}}$ von 90° . Dabei wurde angenommen, daß diese Abweichung für alle vier Winkel gleich ist.

Modell III: Nur Abweichung des Winkels $F_{\text{äq}}(1)\text{SF}_{\text{äq}}(2)$ von 180° .

Außerdem wurde eine MkF-Analyse durchgeführt (Modell IV), bei der sämtliche $S - F$ -Abstände der SF_5 -Gruppe gleich lang angenommen und die Bindungswinkel am Schwefelatom 90° bzw. 180° gesetzt wurden.

Es ist klar, daß diese stark vereinfachten Modelle die tatsächliche Struktur nur ungenügend beschreiben können. Aus den in Tab. 1 angegebenen Ergebnis-

Tab. 1. Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in Grad) in SF_5NF_2 für vier verschiedene Modelle (Bezeichnung der Atome siehe Abb. 3). Die Standardabweichungen sind in Tausendstel Å bzw. Grad in Klammern angegeben. Parameter ohne Angabe einer Standardabweichung wurden in der entsprechenden MkF-Analyse nicht variiert.

Abstand	l_{ij}	Abstand	l_{ij}
$S-F_{ax}=S-F_{äq}$	0,050 (2)	$F_{ax} \dots N$	0,070
$S \dots F_{am}$	0,117 (8)	$F_{ax} \dots F_{am}$	0,120
$F_{ax} \dots F_{äq}=F_{äq}(1) \dots F_{äq}(3)$	0,069 (2)	$F_{äq}(1) \dots F_{am}(1)$	0,085
$F_{äq}(1) \dots F_{äq}(2)$	0,054 (5)	$F_{äq}(1) \dots F_{am}(2)$	0,090
$F_{äq} \dots N$	0,094 (9)	$F_{äq}(3) \dots F_{am}$	0,080
$S-N$	0,055	$F_{äq}(4) \dots F_{am}$	0,095
$N-F_{am}$	0,040	$F_{am}(1) \dots F_{am}(2)$	0,065

Tab. 2. Schwingungsamplituden und Standardabweichungen (in Å) für SF_5NF_2 . Werte ohne Angabe von Standardabweichungen wurden in der MkF-Analyse nicht verfeinert.

nissen für die verschiedenen MkF-Analysen ersieht man jedoch, daß die auf Grund der Modelle jeweils möglichen Winkelabweichungen innerhalb der Fehlergrenzen, die üblicherweise⁴ das zwei- bis dreifache der in der Tabelle angegebenen Standardabweichungen betragen, vernachlässigt werden können. Die Summe der Fehlerquadrate, die ein Maß dafür sind, wie gut die experimentelle Intensitätsfunktion durch das jeweilige Modell angepaßt wird, ist für die Modelle I bis III ungefähr gleich groß. Die in diesem Molekül interessanten geometrischen Parameter (Bindungslängen und Bindungswinkel am Stickstoffatom) stimmen für die Modelle I bis III innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Tabelle 2 gibt die für Modell I ermittelten Schwingungsamplituden an. Die einzelnen Ergebnisse für die übrigen Modelle stimmen innerhalb der Standardabweichungen mit diesen Werten überein. In den MkF-Analysen wurden nur die Schwingungsamplituden für die fünf interatomaren Abstände verfeinert, die den größten Einfluß auf die Intensitätsfunktion haben. Die Werte für die übrigen Schwingungsamplituden wurden auf Grund der experimentellen Radialverteilungsfunktion bestimmt und in den verschiedenen MkF-Analysen konstant gehalten.

Zu bemerken ist noch, daß das dem $F_{ax} \dots F_{am}$ -Abstand entsprechende Maximum bei ca. 4 Å in der experimentellen Radialverteilungsfunktion bezüglich seiner Lage in keiner der durchgeföhrten Rechnungen mit dem entsprechenden Maximum der theoretischen Funktion übereinstimmt. Die geometrischen Parameter (Bindungslängen und Bindungswinkel am Stickstoff) sind aber bereits durch die Radialverteilungsfunktion im Bereich $0 \leq r \leq 3$ Å festgelegt. In diesem Bereich zeigen alle theoretischen Radialverteilungsfunktionen sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Die Radialverteilungsfunktion im Bereich $r > 3$ Å wird nur durch solche interatomare Abstände bestimmt, die abhängig sind von den bereits vollständig festgelegten geometrischen Parametern. Somit muß die oben beschriebene Abweichung zwischen experimenteller und theoretischer Radialverteilungsfunktion bei $r \sim 4$ Å auf stelenweise Ungenauigkeiten der experimentellen Intensitätsfunktion zurückgeführt werden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Bereitstellung des Gasdiffaktographen (Leihgabe an W. ZEIL).

⁴ Y. MORINO, K. KUCHITSU u. Y. MURATA, Acta Cryst. **18**, 549 [1965].