

Die Molekülstruktur des N-Chlorschwefeloxiddifluoridimids ClNSOF₂

O. Oberhammer

Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen

und O. Glemser und H. Klüver

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. **29 a**, 901–904 [1974]; eingegangen am 1. April 1974)

The Molecular Structure of ClNSOF₂

The molecular structure of ClNSOF₂ was determined by electron diffraction of gases. The following geometric parameters were obtained:

Cl—N = 1.715(5), S=N = 1.484(7), S=O = 1.394(3), S—F = 1.548(3) Å, \angle CINS = 114.7(8), \angle FSF = 92.6(8), \angle NSF = 111.8(9), \angle NSO = 117.4(3.1) and \angle OSF = 108.6(8)°.

The results for the mean square amplitudes of vibration are given in the paper and an attempt is made to explain differences in corresponding parameters of some related molecules.

Seit einiger Zeit beschäftigen wir uns mit den Bindungsverhältnissen der SN-Gruppe in Schwefel-Stickstoff-Halogen-Verbindungen^{1,2}. Da eine fruchtbare Diskussion von Bindungsproblemen nur aufgrund der Kenntnis der Molekülstruktur entsprechender Verbindungen möglich ist, haben wir uns bemüht, die Struktur von interessanten Schwefel-Stickstoff-Halogeniden, insbesondere von Fluoriden aufzuklären³. Im Rahmen dieser Arbeit haben wir nun die Struktur von N-Chlorschwefeloxiddifluoridimid ClNSOF₂ bestimmt, wie im folgenden dargelegt ist.

Experimentelles

1. Darstellung von ClNSOF₂

Auf 20 g (50 mmol) Hg(NSOF₂)₂⁴ werden im Autoklaven 6,3 g (45 mmol) Chlor kondensiert. Nach vierstündigem Erwärmen auf 80° wird das entstandene ClNSOF₂ im Vakuum in eine Quarzfalle abgezogen. Zur fraktionierten Destillation wird die Falle unter Normaldruck auf 0° gehalten und der Vorlauf in einer Quarzfalle bei –78° aufgefangen. Das erhaltene farblose Reaktionsprodukt wird bei Raumtemperatur langsam abdestilliert und in geschlossenen Glasgefäßen oder in Monelzyldern aufbewahrt. Der Vorlauf wird mit 2–3 g Hg(NSOF₂)₂ wie oben beschrieben aufgearbeitet, Kp.: 19,8°, Ausbeute 8,5 g (70% d. Th.).

2. Ausführung der Messungen

Die Streuintensitäten wurden photographisch mit dem Gasdiffraktograph KD-G2⁵ bei Kameralängen (Abstand Gaseinlaßdüse – Photoplatte) von 500 und 250 mm aufgenommen. Die Beschleunigungs-

spannung betrug ca. 60 kV. Die Probe wurde während des Experiments auf –43 °C gekühlt, die Gas einlaßvorrichtung hatte Zimmertemperatur. Um Zersetzung der hydrolytisch empfindlichen Substanz zu vermeiden, wurde eine vor dem Experiment ausgeheizte Einlaßvorrichtung aus Glas verwendet. Der Druck in der Beugungskamera konnte während des Experiments auf ca. 10^{–5} Torr gehalten werden.

Die Wellenlänge der Elektronen, die mit Hilfe einer Eichbeugung an ZnO-Pulver bestimmt wurde, betrug $\lambda_{500} = 0,04921 \pm 0,00001$ Å bzw. $\lambda_{250} = 0,04917 \pm 0,00002$ für beide Kameraabstände. Im Experiment wurde ein Streuwinkelbereich von $s = 1,4 \text{ Å}^{-1}$ bis $s = 34 \text{ Å}^{-1}$ ($s = 4 \pi / \lambda \sin \delta / z^*$) erfaßt (* δ = Streuwinkel).

3. Strukturbestimmung

Je zwei Platten mit unterschiedlicher Belichtung wurden für jeden Kameraabstand ausgewählt und nach dem in⁶ beschriebenen Verfahren ausgewertet. Die experimentelle modifizierte molekulare Intensitätsfunktion $s M^{\text{expt}}(s)$ ist in Abb. 1 gezeigt. Abbildung 2 gibt die durch Fourier-sinus-Transformation aus $s M^{\text{expt}}(s)$ berechnete Radialverteilungsfunktion an. Dabei wurde im Streuwinkelbereich $0 < s < 1,4 \text{ Å}^{-1}$ die mit Hilfe eines vorläufigen Molekülmodells berechnete theoretische Intensitätsfunktion eingesetzt.

Aufgrund der Radialverteilungsfunktion wird sofort klar, daß das Chloratom in trans-Stellung zum Sauerstoff steht. Das Molekül besitzt C_s-Symmetrie. Die durch Analyse der Radialverteilungsfunktion bestimmten Werte für die geometrischen Parameter und Schwingungsamplituden wurden anschließend nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (MkF) verfeinert. Das MkF-Verfahren wurde auf die modifizierte molekulare Intensitätsfunktion an-



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.

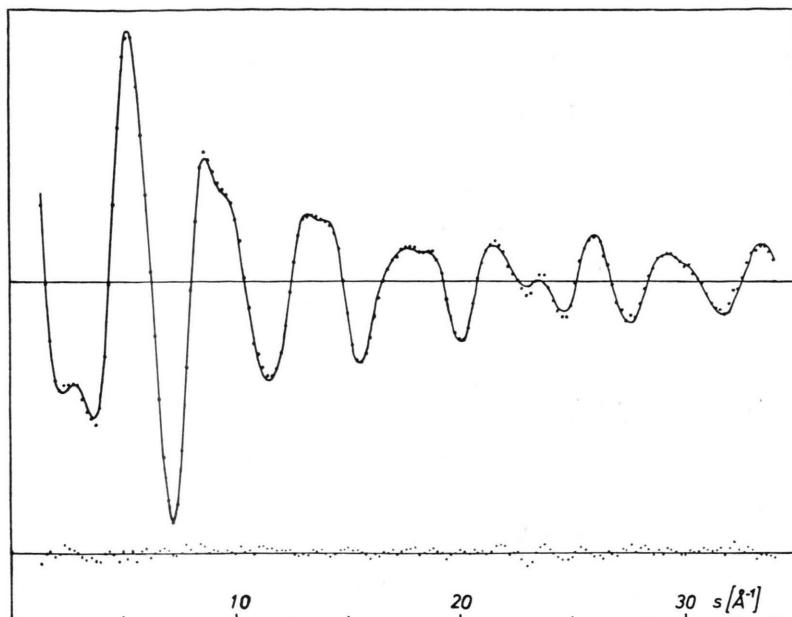


Abb. 1.
Modifizierte molekulare
Intensitätsfunktion
..... $s M(s)$ expt;
— $s M(s)$ theo,
berechnet mit den in
Tab. 1 angegebenen Werten.
Darunter ist die
Differenzkurve
 $s M(s)$ expt — $s M(s)$ theo
angegeben.

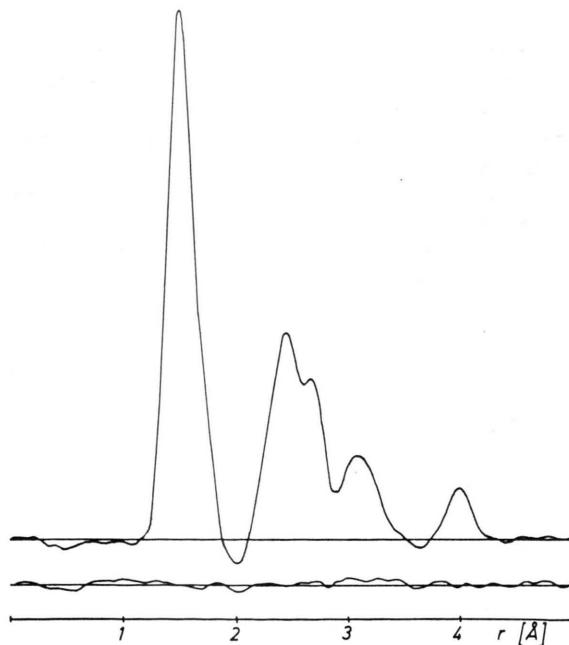


Abb. 2. Experimentelle Radialverteilungsfunktion
 $\text{RVF}(r)$ expt und Differenzkurve $\text{RVF}(r)$ expt — $\text{RVF}(r)$ theo.

gewandt. Die dabei verwendete Gewichtsmatrix war diagonal und die Schrittweite betrug $\Delta s = 0.2 \text{ Å}^{-1}$. In der MkF-Analyse wurden alle gebundenen und ungebundenen interatomaren Abstände, die aus Symmetriegründen nicht gleich sind, und die dazugehörigen Schwingungsamplituden als unabhängige Parameter betrachtet. Der Wert für die S=O-

Schwingungsamplitude mußte dabei festgehalten werden, da Variation dieses Parameters zu groÙe Korrelationen im MkF-Verfahren verursachte, die die Konvergenz des Verfahrens verhinderten. Auch die Variation des N..O-Abstandes erzeugt starke Korrelationen mit anderen Parametern, die jedoch die Konvergenz des Verfahrens nicht verhindern, aber große Standardabweichungen für diesen Abstand verursachen. Tabelle 1 gibt die Ergebnisse der MkF-Analyse an.

Tab. 1. Geometrische Parameter und mittlere Schwingungsamplituden l_{ij} für ClNSOF_2 . Die in Klammern angegebenen Fehlergrenzen in tausendstel Ångström bzw. Grad sind die dreifachen Standardabweichungen der MkF-Analyse. (a) Dieser Wert wurde in der MkF-Analyse nicht variiert.)

	r_a [Å]	l_{ij} [Å]
S=O	1,394 (3)	0,038 a
S=N	1,484 (7)	0,040 (5)
S—F	1,548 (3)	0,046 (2)
Cl—N	1,715 (5)	0,045 (5)
F..F	2,238 (10)	0,053 (8)
F..O	2,391 (7)	0,061 (9)
O..N	2,461 (26)	0,063 (18)
F..N	2,511 (9)	0,059 (11)
S..Cl	2,697 (5)	0,068 (4)
F..Cl	3,099 (15)	0,150 (12)
O..Cl	3,995 (15)	0,078 (13)
∇ CINS = 114,7 (0,8),		
∇ NSF = 111,8 (0,9),		
∇ FSF = 92,6 (0,8),		
∇ NSO = 117,4 (3,1),		
∇ OSF = 108,6 (0,8)		

Bei den Werten für die interatomaren Abstände handelt es sich um die direkt aus der Analyse der Intensitätsfunktion gewonnenen r_a -Werte, um die geometrischen Parameter mit den Ergebnissen für andere Moleküle, für die ebenfalls r_a -Werte angegeben sind, vergleichen zu können. Die Fehlergrenzen in Tab. 1 sind die dreifachen Werte der aus dem MkF-Verfahren sich ergebenden Standardabweichungen.

Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 2 enthält die Daten der Molekülstrukturen von CINSO und SO_2 , CINSF_2 und OSF_2 , CINSOF_2 und OSOF_2 . Die Verbindungen sind isoster, wenn ein doppelt gebundener Sauerstoff durch die =NCl-Gruppierung ersetzt wird. Nach Bartlett⁷ kann die Ähnlichkeit der Molekülstruktur isosterer Spezies, die in unserem Fall ganz auffällig ist, durch eine charakteristische Orbitalhybridisierung am Zentralatom Schwefel beschrieben werden.

Bemerkenswert ist die cis-Position des Chloratoms zu den Fluoratomen am Schwefel in CINSF_2 und CINSOF_2 bzw. die trans-Stellung zum nichtbindenden Elektronenpaar am Schwefel bzw. dem doppelt gebundenen Sauerstoff. Auch CINSO passt in dieses Schema: Cl steht trans zum nichtbindenden Elektronenpaar und der doppelt gebundene Sauerstoff kann für z. B. zwei Fluoratome wie im CINSF_2 stehen. Offensichtlich ist die Struktur günstiger, bei der die nichtbindenden Elektronenpaare am Stickstoff und Schwefel in cis-Position zueinander stehen bzw. das nichtbindende Elektronenpaar am Stickstoff in cis-Position zum doppelt gebundenen Sauerstoff am Schwefel sich befindet⁹.

1. Atomabstände

Die Abnahme von d_{NS} in CINSO (1,559 Å) zu CINSF_2 (1,476 Å) und schwache Zunahme bei CINSOF_2 (1,488 Å) wird wie folgt erklärt:

Negative Substituenten am Schwefel kontrahieren dessen Orbitale, deshalb erfolgt Verkürzung von d_{NS} von CINSO zu CINSF_2 . Die weitere Kontraktion der Orbitale am Schwefel in CINSOF_2 und abstoßende Wirkung der S=O-Doppelbindung könnten den etwas größeren NS-Abstand von 1,488 Å erklären, falls der Unterschied zu CINSF_2 signifikant ist. Die Kontraktion der Schwefel-Orbitale führt auch zur Verkürzung der SO-Abstände: CINSO (1,445 Å), OSF_2 (1,420 Å), CINSOF_2 (1,393 Å)

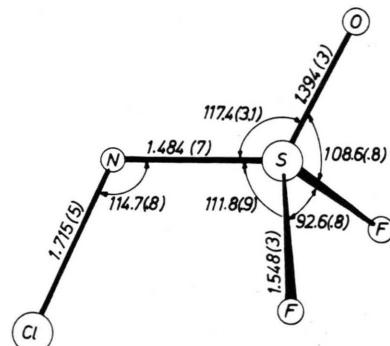


Abb. 3. Geometrische Struktur von CINSOF_2 .

und OSOF_2 (1,405 Å). Die SO-Abstände der beiden letztgenannten Verbindungen sind praktisch gleich. Die Kontraktion der Schwefel-Orbitale erklärt weiterhin die Verkürzung der S-F-Abstände: CINSF_2 (1,596 Å), OSF_2 (1,583 Å), CINSOF_2 (1,546 Å), OSOF_2 (1,533 Å). Der Trend von d_{NCl} von CINSO (1,696 Å) über CINSF_2 (1,723 Å) zu CINSOF_2 (1,713 Å) ist konsistent mit dem SN-Abstand der Verbindungen. Je schwächer die SN-Bindung, desto stärker die NCl-Bindung.

Bindungsgrade N_{NS} : Die NS-Bindungsgrade ergeben sich nach unserer Funktion² wie folgt: CINSO ($N_{\text{SN}} \sim 1,5$), CINSF_2 ($N_{\text{SN}} \sim 2,1$), CINSOF_2 ($N_{\text{SN}} \sim 2,0$). Der SO-Abstand ist sehr kurz und dürfte einer S=O-Doppelbindung entsprechen.

Tab. 2. Molekülabmessungen von SO_2 , CINSO , OSF_2 , CINSF_2 , OSOF_2 , CINSOF_2 (Abstände in Å).

	SO_2	CINSO	OSF_2	CINSF_2	OSOF_2	CINSOF_2
N-Cl		1,696 (3)		1,723 (4)		1,723 (5)
S=N		1,559 (4)		1,476 (3)		1,488 (12)
S=O	1,432	1,445 (4)	1,420		1,405	1,393 (4)
S-F			1,583	1,596 (2)	1,533	1,546 (5)
∠ CINS		116,3° (0,4)		120,0° (0,2)		115,0° (0,7)
∠ NSF				111,2° (0,1)		112,7° (0,5)
∠ FSF			92,2°	89,8° (0,2)	96° 7'	92,9° (0,6)
∠ NSO		116,0° (0,6)				117,4° (1,6)
∠ OSF			106,2°			109,2°
∠ OSO	119,5°				123° 58'	

Auch der S-F-Abstand ist sehr kurz und liegt mit $d_{\text{SF}} = 1,546 \text{ \AA}$ erheblich unter dem S-F-Einfachbindungsabstand von $1,76 \text{ \AA}$ (in SF_6 , $d_{\text{SF}} = 1,56 \text{ \AA}$). d_{NCl} in ClNSOF_2 mit $1,713 \text{ \AA}$ entspricht einer NCl-Einfachbindung.

2. Winkel

a) C1NS-Winkel. Die C1NS-Winkel in ClNSO ($116,3^\circ$), ClNSOF_2 (115°) sind dem im NOCl (116°) praktisch gleich. Am N-Atom ist sp^{2-} -Hybridisierung der Orbitale vorhanden. Der am Stickstoff erwartete Winkel von 120° wird durch das einsame Elektronenpaar am Stickstoff auf $116 - 115^\circ$ verkleinert. Der C1NS-Winkel in ClNSF_2 folgt mit 120° nicht diesem Trend. Eine Erklärung hierfür ist nicht möglich.

b) Winkel FSF. Nach dem VSEPR-Modell verkleinert das einsame Elektronenpaar am Schwefel

des ClNSF_2 den FFS-Winkel auf $89,8^\circ$ im Vergleich zu ClNSOF_2 von $92,9^\circ$. Der gleiche Trend wird bei OSF_2 ($92,2^\circ$) und OSOF_2 ($96,7^\circ$) beobachtet. Die C1N-Gruppe hat im Vergleich zu O einen gewissen Einfluß auf die Hybridisierung der Orbitale am Schwefel. Die winkelverkleinernde Wirkung des einsamen Elektronenpaares am Schwefel kommt im SO_2 wegen der abstoßenden Wirkung der beiden Doppelbindungen weniger zur Geltung als im ClNSO und NSF .

c) Winkel NSF. ClNSF_2 ($111,2^\circ$), ClNSOF_2 ($112,7^\circ$). In ClNSF_2 und ClNSOF_2 herrscht vermutlich gleiche Hybridisierung der Orbitale am Schwefel.

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die die Elektronenbeugungsanlage Herrn Prof. W. Zeil als Leihgabe zur Verfügung stellt.

¹ O. Glemser, Angew. Chem. **75**, 697 [1963].

² O. Glemser, A. Müller, D. Böhler u. B. Krebs, Z. anorg. allg. Chem. **357**, 184 [1968].

³ z. B. J. Haase, H. Oberhammer, W. Zeil, O. Glemser u. R. Mews, Z. Naturforsch. **26 a**, 1333 [1971] [Molekülstruktur von $\text{F}_5\text{S-NF}_2$]; B. Krebs, S. Pohl u. O. Glemser, Chem. Commun. **1972**, 548; B. Krebs u. S. Pohl, Chem. Ber. **106**, 1069 [1973] [Molekülstruktur von $\text{N}_3\text{S}_3\text{F}_3$].

⁴ Darstellung bei O. Glemser, R. Mews u. S. P. v. Halasz, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **5**, 321 [1969]; K. Seppelt u. W. Sundermeyer, Angew. Chem. **82**, 931 [1970].

⁵ W. Zeil, J. Haase u. L. Wegmann, Z. Instrumentenkde. **74**, 84 [1966].

⁶ H. Oberhammer, Z. Naturforsch. **25 a**, 1497 [1970].

⁷ D. D. Gibler, C. J. Adams, M. Fischer, A. Zalkin u. N. Bartlett, Inorg. Chem. Washington **11**, 2325 [1972].

⁸ J. Haase, H. Oberhammer, W. Zeil, O. Glemser u. R. Mews, Z. Naturforsch. **25 a**, 153 [1970].

⁹ W. L. Jolly, Adv. Chem. Ser. **110**, 92 [1972].