

Strukturbestimmung von Chlorfluorthiocarbonyl durch Elektronenbeugung ^{*, **}

F. Gleisberg, A. Haberl und W. Zeil

Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. **30 a**, 549–553 [1975]; eingegangen am 4. Februar 1975)

In Memoriam Professor Dr. J. Haase

The Structure of Thiocarbonyl-chloro-fluoride as determined by Gas-Electron-Diffraction

Gas electron diffraction (GED) intensities of CSFCl were measured and resulted in an r_a -structure of this molecule. An r_{av} -structure was obtained by combining our GED-data and the rotational constants reported by Kohrmann and Zeil. Both structures were found to be consistent within their uncertainties. The planar structure of CSFCl has been confirmed. A least squares analysis resulted in the following r_g -distances and bond angles: $r(C-Cl)=1.7178 \pm 0.0009 \text{ \AA}$, $r(C=S)=1.5931 \pm 0.0008 \text{ \AA}$, $r(C-F)=1.3387 \pm 0.0014 \text{ \AA}$, $\angle(S=C-Cl)=127.28 \pm 0.09^\circ$, $\angle(S=C-F)=123.58 \pm 0.12^\circ$.

Inclusion of rotational constants into the GED-analysis allowed an experimental determination of all mean square amplitudes (MSA). We have used the valence force constants obtained by Kohrmann to evaluate the MSA theoretically. Qualitative agreement was found between the theoretical and experimental values of the MSA.

Die Struktur des Moleküls CSFCl war erstmals 1969 von Haase, Haberl und Zeil² mit Hilfe der Elektronenbeugung (EB) an Gasen bestimmt worden. Da in der Zwischenzeit ausführliche Untersuchungen der Schwingungs-^{1,3} und Rotationspektren¹ vorliegen, haben wir eine erneute EB-Analyse unter Einschluß dieser Informationen für sinnvoll gehalten. Inbesondere kam es uns auf einen am Beispiel CSFCl durchgeführten Vergleich der nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Strukturen⁴ (r_a , r_{av} , r_z) an.

1. Experimentelles

Die verwendete Probe des CSFCl wurde von Haas⁵ zur Verfügung gestellt. Mit dem Gasdiffraktograph⁶ KD-G 2 wurden bei einer Beschleunigungsspannung von ca. 60 kV bei 2 Kameralängen (500 bzw. 250 mm) jeweils 3 photographische Aufnahmen gemacht. Die Wellenlänge λ der gestreuten Elektronen wurde mit Hilfe einer Eichbeugung an kristallinem ZnO zu $\lambda=0,04915 \pm 0,00002 \text{ \AA}$ (500 mm) und $\lambda=0,4924 \pm 0,00001 \text{ \AA}$ bestimmt.

Der Siedepunkt von CSFCl liegt bei 9 °C. Um den erforderlichen Druck von etwa 10 Torr im Substanzgefäß zu erhalten, wurde die Probe bei – 50 °C gehalten. Die Temperatur der durch einen Ölumlaufheizbaren Düse war auf 30 °C eingestellt.

* Eine komplette Liste der experimentellen Intensitäts- und Untergrunddaten wird auf Anforderung zugesandt durch F. Gleisberg, Abteilung für Theoretische Physik II der Universität Ulm, D-7900 Ulm, Oberer Eselsberg.

Die Lichtdurchlässigkeiten der Photoplatte wurden auf einem automatischen Mikrophotometer bei langsam über einen Winkelbereich von 120° rotierender Platte in radialen Schrittweiten von 0,1 mm gemessen und über ein Digitalvoltmeter integriert und ausgedruckt. Der verwendete Sektor hatte s^3 -Form. Bei der Umrechnung der gemessenen Schwärzungen in Intensitäten wurde die durch Argonbeugung numerisch ermittelte Sektorfunktion herangezogen⁷.

2. Auswertung der Aufnahmen

Die verwendeten Formeln für die theoretische molekulare Intensitätsfunktion sowie für die Gewinnung der Radialverteilungsfunktion (RVF) sind mit den Zitaten der Originalarbeiten in dem Übersichtsreferat von Zeil⁸ zu finden.

Durch Interpolation der geglätteten Intensitätskurven wurden in Schrittweiten $\Delta s=0,2 \text{ \AA}^{-1}$ die experimentellen totalen Intensitäten festgelegt. Sie liegen im s -Bereich von $1,4-15,8 \text{ \AA}^{-1}$ (500 mm) und von $6,0-34,0 \text{ \AA}^{-1}$ (250 mm). Die Untergrundkurven wurden von Hand gezeichnet. Durch die Bedingung, daß die RVF in den Bereichen $0 \leq r \leq 0,8 \text{ \AA}$ sowie $r \geq 3,5 \text{ \AA}$ keine Fluktuationen mehr aufweisen dürfen, wurde eine Untergrundkorrektur erzeugt und anschließend von Hand geglättet.

** Sonderdruckanforderungen erbeten an Prof. Dr. W. Zeil, Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen, D-74000 Tübingen, Auf der Morgenstelle 8.



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.

tet. Bei gleichzeitiger Modellverbesserung ergaben sich nach mehrmaligem Durchlaufen dieses Verfahrens stabile Untergrundkurven, die zur Berechnung der modifizierten molekularen Intensitäten verwendet wurden. Bei der anschließenden Anpassung der Modellparameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurden die Intensitätswerte im Bereich $4,0 \leq s \leq 32,0 \text{ \AA}^{-1}$ mit dem Gewicht 1 versehen, außerhalb desselben mit exponentiell gegen 0,25 am unteren und gegen 0,1 am oberen Ende abfallenden Gewichten. Die für das Bilden einer gemeinsamen Intensitätsfunktion erforderlichen Skalenfaktoren wurden bei jedem Iterationsschritt durch Skalieren auf die theoretische $s \cdot M(s)$ -Kurve berechnet. Keiner der 6 Skalenfaktoren weicht um mehr als 10% vom Wert 1 ab.

Betrag und Phase der komplexen Streufaktoren wurden nach Haase⁹ berechnet.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Schwingungsamplituden und Korrekturen an der r_a -Struktur

Die Schwingungsamplituden sowie die Korrekturen für den „shrinkage“-Effekt wurden mit Hilfe der von Kohrmann und Zeil¹ ermittelten Kraftkonstanten (Tab. 1) berechnet. Von den 6 Normalschwingungen des ebenen Moleküls CSFCl fallen 5 in die Rasse A' und 1 in die Rasse A''. Da die Molekülebene mit der Spiegelebene – dem einzigen Symmetrieelement der Punktgruppe C_s – zusammenfällt, liegen die 5 A'-Schwingungen in der Molekülebene (in-plane), während die A''-Schwingung senkrecht zu dieser Ebene (out-of-plane) verläuft. Die in Tab. 1 angegebenen inneren Verschiebungskoordinaten stellen somit gleichzeitig Symmetriekoordinaten dar, d. h. die F^R -Matrix zeigt schon die Blockstruktur A' (5 × 5) und A'' (1 × 1).

Tab. 1. Kraftfeld für CSFCl in inneren Verschiebungskoordinaten (F^R -Matrix). Einheiten: mdyn/Å, F_{66} in mdyn/rad. $\Delta\gamma$ ist der Winkel zwischen $r(C-Cl)$ und der Ebene (C, S, F).

	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6
$R_1 = \Delta r(C=S)$	7,064	0,696	0,643	0,374	0,264	0
$R_2 = \Delta r(C-F)$		5,642	0,768	0,337	0	0
$R_3 = \Delta r(C-Cl)$			3,612	0	0,274	0
$R_4 = \Delta r(C-F) \cdot \Delta\alpha(S..F)$				0,610	0	0
$R_5 = r(C-Cl) \cdot \Delta\alpha(S..Cl)$					0,272	0
$R_6 = \Delta\gamma$						0,441

Wegen der Skalierung der Winkelkoordinaten R_4 und R_5 mußte diese F^R -Matrix nach einem von Overend und Scherer¹⁰ angegebenen Verfahren transformiert werden, um die bei den Winkeldeformationen der in-plane Schwingungen auftretende Redundanz

$$\begin{aligned}\Delta\alpha(S=C-F) + \Delta\alpha(Cl-C-F) \\ + \Delta\alpha(S=C-Cl) = 0\end{aligned}$$

korrekt zu behandeln².

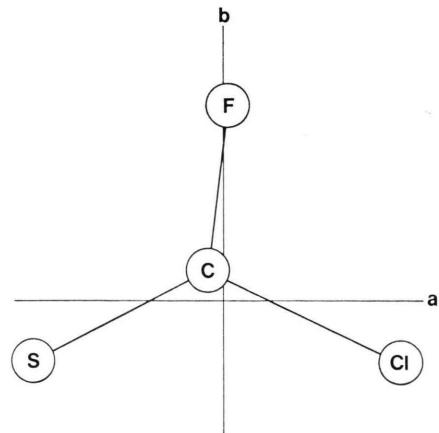


Abb. 1. CSFCl (planar, C_{2v}-Symmetrie) mit seinen a- und b-Hauptträgheitsachsen.

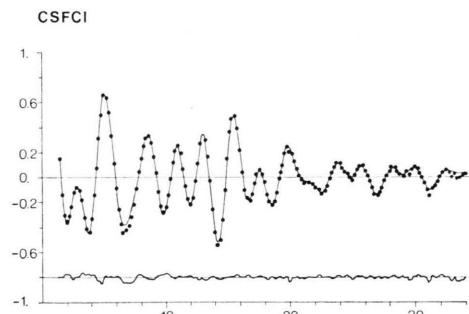


Abb. 2. Molekulare Intensitätskurve $s \cdot M(s)$ von CSFCl. Die experimentellen Werte sind durch Punkte gekennzeichnet. Die Differenzkurve unten im Bild ist im gleichen Maßstab wie $s \cdot M(s)$ gezeichnet. Auf der Abszisse sind s -Werte in \AA^{-1} aufgetragen.

Die berechneten Schwingungsamplituden sind neben den experimentell ermittelten in Tab. 2 aufgeführt. Bei der Bestimmung der Schwingungsamplituden stellte sich heraus, daß die (C-F) Amplitude bei der Anpassung Schwierigkeiten bereitet. Wie aus RVF (Abb. 3) zu ersehen, liegt das zu $r(C-F)$ gehörende Maximum am nächsten bei dem auf Untergrundunsicherheiten am empfindlich-

	theor.*	exp. aus r_a	exp. aus r_{av}	$r_a - r_a^0$
$l(C-Cl)$	0,0499	$0,0483 \pm 0,0023$	$0,0469 \pm 0,0019$	0,0006
$l(C=S)$	0,0411	$0,0419 \pm 0,0021$	$0,0395 \pm 0,0019$	0,0007
$l(C-F)$	0,0459	0,0459 fix	$0,0541 \pm 0,0016$	0,0008
$l(Cl..S)$	0,0593	$0,0624 \pm 0,0009$	$0,0644 \pm 0,0008$	-0,0011
$l(Cl..F)$	0,0592	$0,0546 \pm 0,0039$	$0,0612 \pm 0,0017$	-0,0011
$l(S..F)$	0,0548	$0,0503 \pm 0,0039$	$0,0616 \pm 0,0018$	-0,0008

* berechnet bei $T=303$ K.

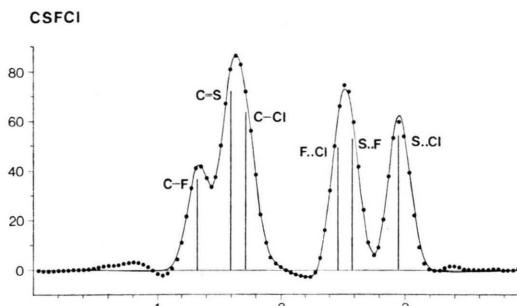


Abb. 3. Radialverteilungsfunktion (RVF) von CSFCl. Auf der Abszisse sind Abstände in Å aufgetragen. Die Lage der einzelnen Maxima sowie die zugehörigen Atompaaare wurden zusätzlich eingezeichnet.

sten reagierenden Bereich zwischen 0 und 1 Å. Da bei der r_a -Strukturbestimmung aus Konvergenzgründen ohnehin eine Amplitude festgehalten werden mußte, wurde hier $l(C-F) = 0,0459$ Å (berechneter Wert) gesetzt. Im Falle der r_{av} -Struktur, wo wegen der 6 eingebrachten RK keine Konvergenschwierigkeiten auftraten, erhielten wir für $l(C-F)$ einen um ca. 20% über der Theorie liegenden Wert. Wir ziehen daraus den Schluß, daß unser Verfahren zur Untergrundbestimmung bei kleinen Abständen keine genaue Anpassung der zugehörigen Amplituden erlaubt. Dieses würde in verstärktem Maße gelten, wenn Moleküle mit C-H-Abständen untersucht werden.

Tab. 3. Rotationskonstanten (r_z^2) mit den zur r_{av} -Struktur bestimmen verwendeten Standardfehlern δA_z^2 .

	A_z^2 (GHz)	δA_z^2 (MHz)	Gewicht	$A_z^2 - A_z^{2av}$ (MHz)
$^{32}\text{SCF}^{35}\text{Cl}$	7,968087	—	—	0,11
	3,432788	0,46	0,28	-0,09
	2,399183	0,09	1,00	-0,03
$^{32}\text{SCF}^{37}\text{Cl}$	7,912456	—	—	0,43
	3,341458	0,45	0,27	-0,09
	2,349332	0,09	0,98	-0,01
$^{34}\text{SCF}^{35}\text{Cl}$	7,912835	—	—	-0,33
	3,328018	0,45	0,27	0,13
	2,342710	0,09	0,98	0,03

Tab. 2. Berechnete und experimentell bestimmte Schwingungsamplituden sowie der berechnete Korrekturterm $r_a - r_a^0$ in Å-Einheiten.

Was die übrigen 5 Amplituden anbelangt, so liefern r_a - und r_{av} -Strukturbestimmung keine übereinstimmenden Zahlenwerte. Wenn auch von der eingebrachten Information her den r_{av} -Amplituden größeres Gewicht zukommt, kann doch nicht gesagt werden, daß die Theorie einen der beiden Sätze besser wiedergibt.

3.2. Geometrische Struktur

3.2.1. Auswertung der EB-Intensitäten (Bestimmung der r_a -Struktur)

Die oben beschriebene experimentelle Intensitätskurve wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate analysiert. Es stellte sich heraus, daß in dem Iterationsverfahren eine Schwingungsamplitude festgehalten werden mußte, um Konvergenz zu erzielen. Dabei war es jedoch nicht erforderlich, eine der unter den überlappenden Maxima liegenden Amplituden $l(C-Cl)$ und $l(C=S)$ bzw. $l(Cl..F)$ und $l(S..F)$ zu fixieren. Wir wählten daher $l(C-F)$, die aus den oben diskutierten Gründen einer Bestimmung schwer zugänglich ist und hielten sie auf dem berechneten Wert fest.

Tab. 4. r_a -Struktur (EB-Intensitäten allein) in Å. Die angegebenen Winkel sind aus den r^0 -Parametern berechnet.

	r_g	r_a^0
C-Cl	$1,7162 \pm 0,0015$	1,7141
C=S	$1,5940 \pm 0,0012$	1,5922
C-F	$1,3385 \pm 0,0019$	1,3377
Cl..S	$2,9615 \pm 0,0011$	$127,15^\circ$
Cl..F	$2,4802 \pm 0,0034$	$108,14^\circ$
S..F	$2,5865 \pm 0,0039$	$123,81^\circ$

In Tab. 4 sind die r_g - und die daraus berechnete r_a^0 -Struktur aufgeführt. Wir geben in den Tabellen stets den normalen Standardfehler σ an, betrachten aber 2σ bis 3σ als wirkliche Unsicherheit der durch EB-Untersuchung bestimmten Parameter.

Eine stabile zweite Lösung des Iterationsverfahrens wurde gefunden für $r_a^0(S..F) = 2,4826 \pm$

0,0067 Å und r_a^0 (Cl..F) = $2,5797 \pm 0,0075$ Å (die anderen Parameter unterscheiden sich nicht signifikant von Tab. 4), was auf ein Vertauschen der Abstände S..F und Cl..F bei der ersten Lösung hinausläuft. Aus den bedeutend größeren Standardfehlern geht hervor, daß hier die Anpassung wesentlich schlechter ist, weswegen wir diese Lösung verwerfen. Wir weisen auch darauf hin, daß CSFCl nach dieser Struktur nicht mehr eben wäre: Die Winkelsumme liegt hier bei $357,80^\circ$.

3.2.2. Auswertung der EB-Intensitäten gemeinsam mit den Rotationskonstanten (RK) (Bestimmung der r_{av} -Struktur)

Die effektiven RK sind von Kohrmann und Zeil¹ für die 3 Isotope $^{32}\text{SCF}^{35}\text{Cl}$ (Normalspezies), $^{32}\text{SCF}^{37}\text{Cl}$ und $^{34}\text{SCF}^{35}\text{Cl}$ (mit C stets ^{12}C) bestimmt worden. Durch eine Korrektur an den effektiven Trägheitsmomenten, die sich aus elektronischen, Schwingungs- und Zentrifugalanteilen zusammensetzt, wurden die zur r_z -Struktur passenden RK A^z , B^z und C^z erhalten. Da es bei einem starren ebenen Rotator nur zwei unabhängige Trägheitsmomente gibt, können nur zwei RK zur Anpassung herangezogen werden. Wegen ihrer größeren Genauigkeit (s. u.) wählten wir B^z und C^z .

Problematisch ist eine Fehlerabschätzung für die r_z -RK, da in die oben erwähnten Korrekturen viele ad-hoc-Annahmen eingehen. Bei unserem Anpaßverfahren wird eine relative statistische Gewichtung der einzelnen RK durchgeführt. Wir haben dazu willkürlich die Unsicherheiten δA^z , δB^z und δC^z auf 10% der Korrekturen ΔA , ΔB , ΔC zu den effektiven RK festgelegt und im weiteren als Standardfehler behandelt.

Die Gewichtung der RK relativ zu den EB-Intensitäten haben wir auf empirische Weise bestimmt durch die Forderung, daß die aus der r_a^0 -Struktur berechneten RK A_{av}^z innerhalb der Fehler δA^z mit den RK A^z übereinzustimmen haben. Die Werte in

Tab. 5 wurden berechnet unter der Annahme eines relativen Gewichts von 10^5 der RK mit dem Gewicht 1 gegenüber einem mit dem Gewicht 1 versenen Punkt der EB-Intensitäten.

Die bei der r_{av} -Strukturbestimmung benötigten Korrekturen $r_a - r_a^0$ sind in Tab. 2 angegeben.

Da sowohl die EB-Intensitäten als auch die RK sehr unempfindlich gegen kleine Verschiebungen eines Atoms aus der gemeinsamen Ebene sind, war bei der Freigabe des Winkels zwischen $r(\text{C}-\text{Cl})$ und der Ebene (S, C, F) im Iterationsverfahren keine Konvergenz zu erzielen. Das Molekül wurde daher bei der r_{av} -Bestimmung als planar behandelt.

Wenn zur Bestimmung von 5 Geometrieparametern bereits 6 mit den entsprechenden Gewichten versehene RK zur Verfügung stehen, dann erhebt sich die Frage, ob die EB-Intensitäten – außer bei der Bestimmung der Schwingungsamplituden – überhaupt noch eine Rolle spielen. Aus diesem Grunde haben wir die r_{av} -Struktur noch einmal allein mit den RK B^z und C^z der Normalspezies bestimmt. Die dabei erhaltenen Geometrieparameter (Spalte 3 von Tab. 5) stimmen zufriedenstellend mit denen aus Spalte 1 überein. Dies läßt den Schluß zu, daß bei den hier verwendeten Isotopenkombinationen keine für die Anpassung problematischen Abstandsunterschiede auftreten. Inwieweit die Warnung von Kuchitsu¹¹ vor einem unkritischen Einbringen verschiedener Isotope in die r_{av} -Bestimmung zu berücksichtigen ist, kann wohl erst bei Vorliegen der RK einer ^{13}C -Kombination entschieden werden.

4. Zusammenfassung

Durch Auswertung von insgesamt 6 EB-Aufnahmen von CSFCl im *s*-Intervall von $1,4 - 34,0$ Å⁻¹ sowie von 6 RK aus 3 Isotopen-Molekülen wurden eine r_a - und eine r_{av} -Struktur bestimmt. Die Übereinstimmung beider Strukturen, jeweils umgerechnet auf r_a^0 , liegt innerhalb $2 \cdot 10^{-3}$ Å bei den Bindungsabständen und $0,5^\circ$ bei den Bindungswinkeln.

	r_a^0	r_g	r_a^0 (Normalsp.)	r^z (Mikrowellen) ¹
C—Cl	$1,7159 \pm 0,0008$	1,7178	1,7159	$1,7155 \pm 0,0028$
C=S	$1,5915 \pm 0,0007$	1,5931	1,5918	$1,5939 \pm 0,0027$
C—F	$1,3357 \pm 0,0013$	1,3387	1,3361	$1,3326 \pm 0,0020$
Cl..S	$127,50 \pm 0,07^\circ$	2,9671	$127,47^\circ$	$127,36 \pm 0,12^\circ$
Cl..F	108,65° ber.	2,4882	108,55°	108,93°
S..F	$123,85 \pm 0,11^\circ$	2,5862	123,98°	$123,71 \pm 0,21^\circ$

Tab. 5. r_{av} -Struktur (EB-Intensitäten und Rotationskonstanten). Es wird die r_a^0 -Struktur angegeben, sowie die daraus zurückgerechnete r_g -Struktur (planares Modell) in Å-Einheiten.

Die Abweichungen von der r_z -Struktur¹ sind bedeutender: es wurde z. B. ein um knapp $1 \cdot 10^{-2}$ Å größerer C – F-Abstand erhalten.

Die erhaltenen Schwingungssamplituden verglichen wir mit von uns berechneten. Die Abweichungen betragen dabei bis zu 10%.

Ein spezifischer Vorteil der Untersuchung der EB-Intensitäten allein war, daß hier – im Gegensatz zur r_{av} -Bestimmung – die Annahme der Planarität von CSFCl überprüft und im Rahmen der Fehler bestätigt werden konnte. Die z. Tl. beträcht-

lichen Abweichungen von der r_z -Struktur sehen wir als Zeichen dafür an, daß die relative Gewichtung der RK zu den EB-Intensitäten weiterhin als problematisch zu betrachten ist.

Abschließend danken wir Herrn Dozent Dr. H. Oberhammer für seine Hilfe bei der Durchführung des Beugungsexperimentes und Herrn Dr. V. Typke für die Überlassung des Rechenprogramms für die r_{av} -Strukturbestimmung. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit durch Sachmittel.

- ¹ H. Kohrmann u. W. Zeil, Z. Naturforsch. **30a**, 183 [1975]. — H. Kohrmann, Dissertation, Universität Tübingen 1973.
- ² A. Haberl, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe 1969.
- ³ D. C. Moule u. C. R. Subramanian, Can. J. Chem. **47**, 1011 [1969].
- ⁴ K. Kuchitsu u. S. J. Cyvin, in S. J. Cyvin (Hrsg.): Molecular Structure and Vibrations, Elsevier, Amsterdam 1972, Kap. 12.
- ⁵ A. Haas u. W. Klug, Chem. Ber. **101**, 2617 [1968].
- ⁶ W. Zeil, J. Haase u. L. Wegmann, Z. Instrumentenkde. **74**, 84 [1966].

- ⁷ W. Zeil, H. Kratz, J. Haase u. H. Oberhammer, Z. Naturforsch. **28a**, 1717 [1973]. — H. Kratz, Dissertation, Universität Ulm 1972.
- ⁸ W. Zeil, Molecular Structure Determination by Electron Diffraction on Gases: Progress and Results, in Advances in Structure Research by Diffraction Methods, Volume 5, S. 85–117. Vieweg, Braunschweig 1973.
- ⁹ J. Haase, Z. Naturforsch. **25a**, 936 [1970].
- ¹⁰ J. Overend u. J. R. Scherer, J. Chem. Physics **32**, 1296 [1960].
- ¹¹ K. Kuchitsu, in S. J. Cyvin (Hrsg.), Molecular Structure and Vibrations, Elsevier, Amsterdam 1972, Kap. 10.