

Die Isomeren des Dischwefeldifluorids*

Von F. SEEL

Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

Summary

No reliable details concerning disulphur difluoride have been known until very recently, when the two isomers of this compound were discovered. In this review a survey on the present knowledge of the physical and chemical properties of thiothionyl fluoride, SSF_2 , and difluorodisulfane, FSSF , is given.

A. Einleitung

In der Literatur findet man Angaben über fünf binäre Schwefel-Fluor-Verbindungen: S_2F_2 , SF_2 , SF_4 , S_2F_{10} und SF_6 . Hinter SF_2 steht häufig ein Fragezeichen. Es ist aber auch über das andere Schwefelfluorid niedrigen Fluorgehalts, S_2F_2 , bis vor kurzem nichts Genaues bekannt gewesen, obgleich aus einer Versuchsangabe von DAVY¹ geschlossen werden muß, daß es schon vor mehr als hundertfünfzig Jahren hergestellt worden ist und an seiner Existenz auf Grund einer ersten Beschreibung seiner Eigenschaften durch GORE² seit nahezu hundert Jahren nicht gezweifelt werden konnte. Das, was bis zum Ende des vergangenen Jahrzehnts über Dischwefeldifluorid veröffentlicht worden ist, enthält sehr viele Widersprüche³. So divergieren schon die Angaben vieler

Autoren hinsichtlich des Siedepunktes (vgl. Tabelle 1). Offensichtlich hatten CENTNERSZWER und STRENK⁴ sowie TRAUTZ und EHRMANN⁵ vorwiegend SiF_4 , RUFF und JAENCKNER⁶ SF_4 in Händen. CADY⁹ schreibt in den *Advances in Inorganic Chemistry* in seinem Artikel «Fluorine containing compounds of sulphur»: If the reader is now confused about S_2F_2 and SF_2 , he is in the same position as the writer.

Tabelle 1. Ältere Angaben über Siedepunkte des Dischwefeldifluorids im Vergleich zu den Siedepunkten von Siliciumtetrafluorid und Schwefeltetrafluorid

Verbindung	Siedepunkt °C	Autoren
S_2F_2	— 99	CENTNERSZWER und STRENK ⁴
	— 95 bis — 85	TRAUTZ und EHRMANN ⁵
	— 38	RUFF und JAENCKNER ⁶
	— 30	DUBNIKOV und ZORIN ⁷
SiF_4	— 96	
SF_4	— 38	BROWN und ROBINSON ⁸

⁴ M. CENTNERSZWER und C. STRENK, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 56 (1923) 2249.

⁵ M. TRAUTZ und K. EHRMANN, *J. prakt. Chem.* (2) 142 (1935) 79.

⁶ O. RUFF, *Angew. Chem.* 46 (1933) 739; W. JAENCKNER, Diss. TH Breslau 1933.

⁷ L. M. DUBNIKOV und N. I. ZORIN, *J. allg. Chem.* 17 (1947) 185, *Chem. Abstr.* 42 (1948) 51.

⁸ F. BROWN und P. L. ROBINSON, *J. Chem. Soc. (London)* 1955, 3147.

⁹ G. H. CADY, *Advances in Inorganic and Radiochemistry*, New York 1960, Band 2, S. 115.

* Eingegangen am 16. September 1967.

¹ H. DAVY, *Philos. Trans. Roy. Soc. London* 103 (1813) 277.

² G. GORE, *Chem. News* 24 (1871) 291.

³ Insbesondere gilt dies auch für den Artikel über Dischwefeldifluorid in *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie* 9 (1963) Teil B, Lfg. 3, S. 1699–705.

Hochentwickelte Versuchstechniken in der Handhabung empfindlicher und aggressiver Stoffe und insbesondere der Einsatz der neuzeitlichen elektronischen Großgeräte der instrumentellen analytischen Chemie ermöglichen in den letzten fünf Jahren auch die Lösung des Rätsels der Verbindung S_2F_2 , eines der letzten Probleme innerhalb der Gruppe der flüchtigen binären Verbindungen. Das überraschende Ergebnis dieser Bemühungen war ein *Isomerenpaar*, das unabhängig von Mikrowellenspektroskopikern der Havard-Universität¹⁰⁻¹² und durch präparative sowie IR-spektroskopische Untersuchungen in den Laboratorien des Verfassers¹³⁻¹⁷ gefunden worden ist.

B. Molekülstruktur und physikalische Eigenschaften

Von den beiden isomeren Formen des Dischwefeldifluorids hat die eine (I) die C_2 -Struktur des Disulfans bzw. des als Dichlorsulfan (III) erkannten Dischwefeldichlorids, die andere (II) die C_s -Struktur des Thionylfluorids (IV):

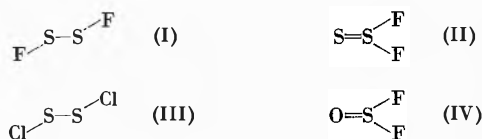


Tabelle 2. Molekulare Daten und physikalische Eigenschaften der beiden isomeren Dischwefeldifluoride

	FSSF	SSF ₂	Differenz
$d(\text{SS}) \text{ \AA}$	1,888 ¹²	1,860 ¹⁰	+ 0,028
$d(\text{SF}) \text{ \AA}$	1,635 ¹²	1,598 ¹⁰	+ 0,037
$\chi(\text{SSF})^\circ$	108,3 ¹²	107,5 ¹⁰	
$\chi(\text{FS}_2\text{F})^\circ$	87,9 ¹²		
$\chi(\text{FSF})^\circ$		92,5	
$f(\text{SS}) \text{ dyn/cm}$	3,629 ¹⁸	4,970 ¹⁸	
$f(\text{SF}) \text{ dyn/cm}$	3,279 ¹⁸	3,541 ¹⁸	
μD	1,45	1,03	
Siedepunkt °C	+ 15 ¹⁹	- 10,6 ¹⁵	+ 25,6
Schmelzpunkt °C	- 133 ¹⁹	- 164,6 ¹⁵	+ 31,6
$\Delta H_S \text{ kcal/Mol}$	5,97 ¹⁹	5,45 ¹⁵	
$\Delta S_S \text{ kcal/Grad} \cdot \text{Mol}$	20,7 ¹⁹	20,8 ¹⁵	
$C_p(298^\circ\text{K})$	15,3 ²¹	9,934 ²⁰	+ 5,4
$S^\circ(298^\circ\text{K})$	69,30 ²¹	69,45 ²⁰	- 0,15
$H_{298}^\circ - H_0^\circ \text{ kcal/Mol}$	3,348 ²¹	3,208 ²⁰	+ 0,140
$-(F_{298}^\circ - H_0^\circ) \text{ kcal/Mol}$	17,312 ²¹	17,498 ²⁰	- 0,186

¹⁰ R. L. KUCZKOWSKI und E. B. WILSON jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 2028.

¹¹ R. L. KUCZKOWSKI, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 3047.

¹² R. L. KUCZKOWSKI, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 3617.

¹³ F. SEEL und D. GÖLITZ, *Chimia* 17 (1963) 207.

¹⁴ F. SEEL und R. BUDENZ, *Chimia* 17 (1963) 335.

¹⁵ F. SEEL und D. GÖLITZ, *Z. anorg. allg. Chem.* 327 (1964) 32.

¹⁶ F. SEEL, R. BUDENZ und D. WERNER, *Chem. Ber.* 97 (1964) 1369.

¹⁷ F. SEEL und R. BUDENZ, *Chem. Ber.* 98 (1965) 251.

¹⁸ W. SAWODNY, Privatmitteilung.

¹⁹ R. D. BROWN, F. R. BURDEN und G. P. PEZ, *Chem. Comm.* 1965, 277.

²⁰ R. D. BROWN, G. P. PEZ und M. F. O'DWYER, *Austral. J. Chem.* 18 (1965) 627.

²¹ B. J. MCBRIDE, S. HEIMEL, J. G. EHLERS und S. GORDON, *NASA-Report SP-3001* (1963) 276.

So kann man die beiden Isomeren als *Dischwefeldifluorid* und *Thio- oder Thionthionylfluorid* bezeichnen. Beim Experimentieren mit Dischwefeldifluorid ergibt sich ganz eindeutig, daß Thiothionylfluorid das bei Raumtemperatur beständigere Isomere ist; bezüglich der Stabilität der kettenförmigen und der verzweigten Atomanordnung liegen die Verhältnisse bei den beiden Fluorverbindungen also gerade umgekehrt wie bei den ebenfalls denkbaren Isomeren des Dischwefeldichlorids.

Tabelle 3. Vergleich der Daten von Molekülen mit Schwefel-Schwefel- und Schwefel-Fluor-Bindungen

	S ₂	HSSH	FSSF	ClSSCl	SF ₄	SF ₆
$d(\text{SS}) \text{ \AA}$	1,89 ²²	2,05 ²²	1,89 ¹²	1,97 ²³		
$d(\text{SF}) \text{ \AA}$			1,635 ¹²		1,545 ²⁴	1,58 ²⁵
$\nu(\text{SS}) \text{ cm}^{-1}$		509 ²⁶	610 ¹⁷	538 ²⁴	1,646	
$f(\text{SS}) \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$		2,54 ¹⁸	3,63 ¹⁸			

Über die molekularen Daten von FSSF und SSF₂ vermittelte die Molekülspektroskopie eingehende Informationen (vgl. Tabelle 2); z. B. sind die Bindungsabstände in FSSF etwas größer als bei SSF₂. Interessant sind Vergleiche der Moleküldaten von FSSF und HSSH sowie ClSSCl einerseits (Tabelle 3) und von SSF₂ mit OSF₂ und SSO (Dischwefeloxyd) andererseits (Tabelle 4).

Tabelle 4. Vergleich der Moleküldaten des Thiothionylfluorids mit den Daten verwandter Verbindungen

	SSF ₂	OSF ₂	SSO	S ₂
$d(\text{SS}) \text{ \AA}$	1,860 ¹⁰		1,884 ²⁸	1,89 ²¹
$d(\text{SF}) \text{ \AA}$	1,598 ¹⁰	1,585 ²⁸		
$\chi(\text{FSF})^\circ$	92,5 ¹⁰	92,8 ²⁸		
$\chi(\text{FSS}[\text{O}])^\circ$	107,5 ¹⁰	106,8 ²⁸		
$f(\text{SS}) \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$	4,92 ¹⁸		4,48 ¹⁸	
$f(\text{SF}) \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$	3,54 ¹⁸	4,05 ¹⁸		

Auffallend ist der kurze Abstand der Schwefelatome des FSSF-Moleküls im Vergleich zu HSSH und die große Länge der SF-Bindung: der Abstand der Schwefel- und Fluoratome ist sogar noch größer als im Schwefelhexafluorid und etwa so groß wie bei den vom Schwefel entfernteren Fluoratomen des Schwefeltetrafluorids. Auf eine besonders starke Bindung zwischen den Schwefel-

²² A. F. WELLS, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford 1962, 2. Auflage, S. 405, 412, 418.

²³ E. HIROTA, *Bull. Chem. Soc. Japan* 31 (1958) 130.

²⁴ W. M. TOLLES und W. D. GWINN, *J. Chem. Physics* 36 (1962) 1119.

²⁵ H. BRAUNE und S. KNOKE, *Z. physik. Chem. B* 21 (1933) 297.

²⁶ N. ZENGIN und P. A. GIGNÈRE, *Canad. J. Chem.* 37 (1959) 632.

²⁷ F. FEHÉR, W. LANE und G. WINKHAUS, *Z. anorg. allg. Chem.* 288 (1956) 113; F. FEHÉR und M. BAUDLER, *Z. Elektrochem. angew. Chem.* 47 (1941) 844.

²⁸ D. J. MESCHI und R. J. MYERS, *J. Molecul. Spectroscopy* 3 (1959) 405.

²⁹ R. C. FERGUSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 850.

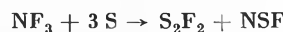
atomen des Difluorsulfans deutet auch die Verschiebung der IR-Absorptionsbande, welche der Valenzschwingung der beiden Schwefelatome zuzuordnen ist, gegen hohe Wellenzahlen. Man kann den kurzen Abstand der Schwefelatome und die offensichtlich sehr starke Federkraft mit der Ausbildung einer «Doppelbindung» erklären, welche durch die elektronenabziehenden Fluoratome

möglich wird: $\text{F}-\overset{\ominus}{\text{S}}-\overset{\oplus}{\text{S}}-\text{F} \leftrightarrow \overset{\ominus}{\text{F}}-\overset{\oplus}{\text{S}}=\overset{\oplus}{\text{S}}-\text{F}$. Die Moleküldaten des Thiothionylfluorids sind denen des Thionylfluorids außerordentlich ähnlich. Der Abstand der Schwefelatome deutet ebenfalls auf eine Mehrfachbindung und entspricht der im Dischwefeloxymolekül. Die Umwandlungspunkte des Thiothionylfluorids lassen sich ohne besondere Schwierigkeiten ermitteln. Der extrapolierte Siedepunkt des Difluorsulfans erscheint für eine Schwefel-Fluor-Verbindung anomal hoch, jedoch ist andererseits auch der des Dischwefeldichlorids sehr hoch. Aus den Dampfdruckkurven des Thiothionylfluorids ergaben sich dessen Verdampfungswärme und -entropie. Die von BROWN, BURDEN und PEZ¹⁹ angegebene Dampfdruckkurve des Difluorsulfans stimmt gut mit der von SEEL und BUDENZ bestimmten überein. Die Untersuchung der Gasphase zeigte jedoch, daß sich FSSF bereits bei wenigen cm Quecksilberdrücken in SSF_2 umwandeln kann. (Es wurde zunächst an eine Molekülverbindung gedacht³⁰.) Jedenfalls unterscheiden sich SSF_2 und FSSF in ihrer Flüchtigkeit so stark, daß sie durch fraktionierte Verdampfung im Vakuum oder Stickstoffstrom voneinander getrennt werden können.

C. Darstellung und chemisches Verhalten

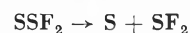
S_2F_2 kann auf verschiedene Weise hergestellt werden. Die Umsetzung von Schwefeldampf mit Silber- oder Quecksilberfluorid ist der rationelle Weg zu Difluorsulfan, das bei dieser Reaktion sicher als Primärprodukt neben durch partielle Verdampfung abtrennbarem Thiothionylfluorid und Schwefeltetrafluorid gebildet wird. (SSF_2 und SF_4 entstehen offensichtlich durch Zersetzung des weiteren Primärproduktes Schwefeldifluorid, SF_2 .) Bei extrem niedrigen Drücken entstehen in geringer Menge auch ölige, schwer flüchtige Difluorpolysulfane. Sofern die sehr hygroskopischen Metallfluoride nicht völlig wasserfrei sind, ist das durch Kühlung mit flüssiger Luft erhaltene Kondensat durch Dischwefelmonoxyd, S_2O , karminrot und wird dann beim Erwärmen offensichtlich durch Bildung von niedrig molekularem Schwefel hell bis tief blau. Ein Gemisch aus FSSF und SSF_2 – bei höheren Temperaturen vorwiegend SSF_2 – wird durch Umsetzen von Dischwefeldichlorid mit Silber-, Quecksilber- oder aktivem Kalium-Fluorid erhalten, welches durch thermischen Abbau von Kaliumfluorosulfit dargestellt werden kann. KSO_2F selbst lie-

fert bei der Umsetzung mit S_2Cl_2 -Dampf ein durch Destillation nicht zu trennendes Gemisch aus Thiothionylfluorid und Schwefeldioxyd. Eine weitere Bildungsweise des Thiothionylfluorids ist in der Umsetzung von Schwefel mit Stickstofftrifluorid begründet³¹:



Durch Umsetzen von Dischwefeldichlorid mit Fluorwasserstoff kann S_2F_2 nicht erhalten werden.

Chemisch besonders gut untersucht ist das bei Raumtemperatur stabilere Isomere Thiothionylfluorid, welches mindestens auf 250 °C erhitzt werden kann, ohne sich zu verändern. Trotzdem ist SSF_2 eine thermodynamisch unbeständige Verbindung: Durch Katalysatoren wie Fluorwasserstoff oder Bortrifluorid wird es augenblicklich in Schwefel und Schwefeltetrafluorid umgewandelt. Diese für die präparative Darstellung reinsten Schwefeltetrafluorids sehr vorteilhafte Reaktion ist aus mehreren Gründen bemerkenswert. Zunächst sollte man ja erwarten, daß Thiothionylfluorid – ähnlich wie Thiosulfat – in Schwefel und Schwefeldifluorid³² zerfällt:



Auffällig ist auch, daß der Schwefel, wenn nur Spuren von HF zugegen sind, schön kristallisiert anfällt, wobei offensichtlich das Stadium der monoklinen Form durchlaufen wird. Es ist überraschend, daß eine Reaktion, in deren Bruttogleichung sehr hohe Molzahlen auftreten, so einheitlich verläuft:



Trotz ihrer verschiedenen Strukturen verhalten sich Thiothionylfluorid und Dichlorsulfan chemisch sehr ähnlich. So ergibt die Hydrolyse mittels reinen Wassers außer Fluorwasserstoff Tetra-, Penta- sowie Hexathionsäure und Schwefel, mit Alkalihydroxyd-Lösungen neben Fluorid hauptsächlich Thiosulfat und Schwefel. Das schwefelhaltige Hauptprodukt der Umsetzung mit einer Hydrogensulfit-Lösung ist Trithionat. Die Hydrolyseprodukte deuten auch im Falle des Dischwefeldifluorids darauf hin, daß thioschweflige Säure, $\text{SS}(\text{OH})_2$, Dischwefel- sowie Schwefeldihydroxyd, HOSSOH und HOSOH, Zwischenstoffe sind. (Das Primärprodukt der Hydrolyse in der Gasphase ist wahrscheinlich Dischwefeloxyd, S_2O .) Das gleichartige Verhalten von SSF_2 und ClSSCl ist vielleicht dadurch zu erklären, daß die Hydrolysereaktionen über die «Heterolyse»-Produkte $\text{S}_2\text{F}^\oplus$ bzw. $\text{S}_2\text{Cl}^\oplus$ verlaufen, welche eine identische Struktur haben. Auch bezüglich des Verhaltens gegen-

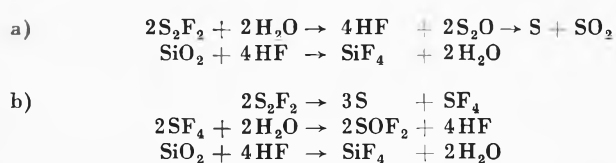
³¹ O. GLEMSE, U. BIERMANN, J. KNAK und A. HAAS, *Chem. Ber.* 98 (1965) 446.

³² Diese Reaktion soll nach O. GLEMSE, W. D. HEUSSNER und A. HAAS (*Naturwiss.* 50 [1963] 402) tatsächlich stattfinden. Offensichtlich handelt es sich hierbei um einen Irrtum.

³⁰ Neuere Untersuchungen ergaben, daß FSSF und SSF_2 oberhalb ihres Schmelzpunktes unter teilweiser Umwandlung ineinander verglasen.

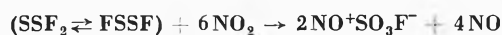
über Ammoniak sind sich SSF_2 und ClSSCl sehr ähnlich. Die tiefdunkle Verfärbung des Reaktionsgemisches und offensichtlich sehr viele Umsetzungsprodukte deuten auf einen sehr komplizierten Reaktionsverlauf. Aus dem entstehenden Gemisch konnten N_4S_4 und Heptaschwefelimid, S_7NH , isoliert werden.

FSSF und SSF_2 reagieren bei tiefen Temperaturen und niedrigen Gasdrücken nur oberflächlich mit Glas, stärker aber bei Normaltemperatur und Normaldruck. Auch graduelle Unterschiede bezüglich der Umsetzung mit Normalglas, Geräte-(Pyrex-)Glas und Quarzglas sind sehr deutlich. Je höher der Alkaligehalt, d. h. je geringer die Vernetzung des Glases ist, um so rascher und stärker wird es angegriffen. Wasser und Fluorwasserstoff wirken als Katalysatoren. Offensichtlich können zwei Reaktionsmechanismen ablaufen, welche dies erklären:



Der zweite Vorgang spielt sich insbesondere in der kondensierten Phase ab. Bei Partialdrücken unterhalb 10 mm Hg und Temperaturen unterhalb -50°C kann S_2F_2 durchaus auch in Apparaturen aus Geräteglas hergestellt und gehandhabt werden. (Sofern diese Vorbedingungen nicht erfüllt werden können, muß in Apparaturen aus Nickel, Sonderstählen oder Polytetrafluoräthylen bzw. besser Polytrifluorchloräthylen gearbeitet werden.)

Thiothionylfluorid verbrennt nach der Entzündung mit fahlblauer Flamme zu SO_2 , SOF_2 und SO_2F_2 . Auch durch Stickstoffdioxid wird es bei höherer Temperatur oxydiert. Ein flüssiges Gemisch von SSF_2 und NO_2 ist überraschenderweise sehr reaktionsträge; erst im Verlaufe von Tagen setzt es sich zu Nitrosylfluorosulfat um. Diese Reaktion war ein erster Hinweis auf ein sich langsam einstellendes Gleichgewicht mit einem zweiten Isomeren FSSF:



Mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff sowie Tetramethylammoniumchlorid, -bromid und -jodid setzt sich eine Lösung von SSF_2 in flüssigem Schwefeldioxyd zu S_2Cl_2 , S_2Br_2 und Schwefel und Jod um. Ein Hinweis auf die Bildung des S_2Cl_2 -Isomeren Thiothionylchlorid, SSCl_2 , ergibt sich hierbei nicht. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß sich OSCl_2 mittels flüssigen Fluorwasserstoffs zu OSF_2 , S_2Cl_2 nicht aber ebenso zu S_2F_2 umsetzen läßt.

Bei der Umsetzung von Thiothionylfluorid mit Schwefelwasserstoff bilden sich neben mehr oder minder reichlich entstehendem Schwefel ölige Flüssigkeiten mit sehr hohem Schwefel- und niedrigem Fluorgehalt. Offensicht-

lich handelt es sich hierbei um langkettige *Difluorpolysulfane*, S_xF_2 . Die anscheinend äußerst unbeständigen Anfangsglieder dieser Homologenreihe mit $x > 2$ ließen sich durch Umsetzen der entsprechenden Dichlorsulfane mit Kaliumfluorid oder Kaliumfluorsulfinat nicht erhalten; an ihrer Stelle entstanden Thiothionylfluorid und Schwefel.

Als Flüssigkeiten reagieren Thiothionylfluorid und Dichlorsulfan miteinander unter partiellem Austausch der Halogenatome. Es entstehen dabei aber nicht die beiden zu erwartenden isomeren Dischwefelchlorfluoride,

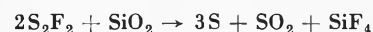


sondern es bildet sich – neben Difluordisulfan – nur eine neue Verbindung, die auf Grund der Lage ihres F^{19} -Resonanzsignals das *Fluorchlordisulfan* FSSCl sein muß. An einem denkbaren Gleichgewicht zwischen den sechs Verbindungen FSSF, FSSCl, ClSSCl, SSF_2 , SSFCl und SSCl_2 können also die letzten beiden nur in sehr geringer Konzentration beteiligt sein³³.

Versuche mit FSSF können nur bei tiefen Temperaturen und in der Gasphase bei niederen Drücken ausgeführt werden. Eine charakteristische Reaktion, welche die beiden Isomeren voneinander unterscheidet (und die Reindarstellung des Thiothionylfluorids ermöglicht) ist die Umsetzung des Difluorsulfans mit Stickstoffdioxid. Interessant ist auch, daß FSSF mit einer blanken Kupferoberfläche sehr rasch zu einem abblättrenden schwarzen Produkt reagiert, SSF_2 dagegen langsamer unter Bildung einer samt-schwarzen, festhaftenden Schicht. (Difluordisulfan kann deshalb in Apparaturen aus Kupfer nicht dargestellt werden.)

D. Analyse und Spektroskopie

Die Anwesenheit von Dischwefeldifluorid in einem Gemisch von Schwefel-Fluor-Verbindungen erkennt man leicht an der Abscheidung von Schwefel auf der Innenwand von Glasgefäßen. Die Zersetzung von S_2F_2 an Glas- oder Quarzpulver bei höheren Temperaturen ($\approx 300^\circ\text{C}$)



ergibt auch eine Möglichkeit für seine quantitative Analyse.

FSSF und SSF_2 unterscheiden sich durch ihr Massenspektrum^{10, 12, 17} bezüglich der Häufigkeit aller Fragmente (vgl. Tabelle 5). Die rasche qualitative Beurteilung der Zusammensetzung gasförmiger Gemische der S_2F_2 -Isomeren ermöglicht eine IR-spektroskopische Untersuchung, da sich die IR-Spektren¹⁷ der beiden Verbindungen

³³ Unveröffentlichte Untersuchungen von E. HEINRICH.

Tabelle 5. 70-eV-Massenspektren der isomeren Dischwefeldifluoride (die Häufigkeitsangaben beziehen sich auf den prozentualen Anteil der schwefelhaltigen Teilchen)

Teilchen	Häufigkeit SSF ₂	FSSF
S ₂ F ₂ ⁺	71	53
S ₂ F ₃ ⁺	15	23
SF ₂ ⁺	1	0
S ₂ ⁺	5,5	12
SF ⁺	1	6,5
S ⁺	6,5	4,5
<i>n</i> _{SF⁺} / <i>n</i> _{S₂F₂⁺}	1/30	1 : 8

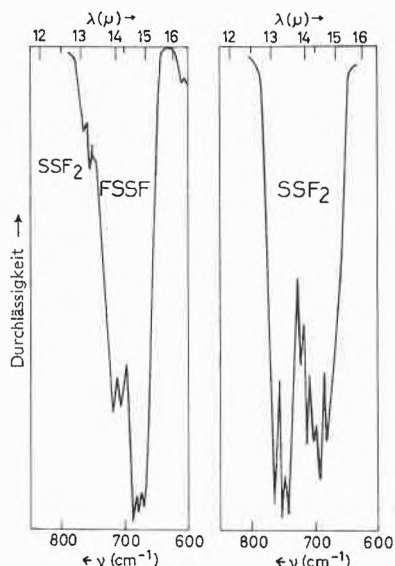


Abb. 1. IR-Spektren des Difluoridulfans und des Thiothionylfluorids im NaCl-Bereich (Gasdruck 3 mm Hg, Schichtdicke 100 mm)

dungen im Natriumchlorid-Bereich in sehr charakteristischer Weise unterscheiden (vgl. Abb. 1 und Tabelle 6). Auch die UV-Spektren der beiden Formen des Dischwefeldifluorids charakterisieren diese als verschiedene Ver-

Tabelle 6. IR-Spektren der isomeren Dischwefeldifluoride

FSSF			SSF ₂		
cm ⁻¹	Typ	Zuordnung	cm ⁻¹	Typ	Zuordnung
			338	B	ν ₆ (SSF), a''
			(364)	A, C	ν ₄ (SSF), a'
326	A, C	ν ₅ (SSF), a''	411	A, C	ν ₃ (FSF), a'
612	B	ν ₂ (SS), a'	692	B	ν ₅ (SF), a''
677	A, C	ν ₄ (SF), a''	718	A, C	ν ₂ (SS), a'
713	B	ν ₁ (SF), a'	758	A, C	ν ₁ (SF), a'

bindungen³⁴. Die Beurteilung der quantitativen Zusammensetzung flüssiger Gemische der Isomeren – auch bei Gegenwart anderer Fluorverbindungen – ermöglicht die ¹⁹F-Kernresonanz-Spektroskopie¹⁶. Die Signale der beiden Isomeren sind auffallend weit voneinander entfernt; das des Thiothionylfluorids liegt sehr nahe am Signal des Thionylfluorids (vgl. Abb. 2 und Tabelle 7).

IR- und NMR-spektroskopisch lassen sich Reaktionen und Umsetzungen der Isomeren in sehr eindrucksvoller Weise verfolgen (vgl. Abb. 2).

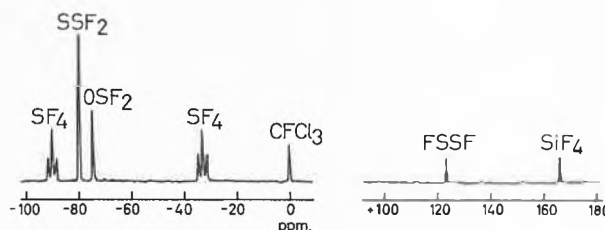


Abb. 2. ¹⁹F-Kernmagnetisches Resonanzspektrum einer Probe von Difluoridulfan nach 3-stündiger Verweilzeit in einem Glasröhrchen bei 20°C (Meßtemperatur -50°C). Die Umwandlung des Difluoridulfans in Thiothionylfluorid, dessen Umlagerung in Schwefeltetrafluorid und schließlich die Umsetzung des letzteren mit Glas zu Thionylfluorid sind deutlich erkennbar

Tabelle 7 ¹⁹F-Kernresonanzspektren von Schwefel-Fluor-Verbindungen (externer Standard: CFCl₃)

	Chemische Verschiebung δ (p. p. m.)
FSSF	+ 122,5
CISF	+ 172
SSF ₂	- 79,5
OSF ₂	- 74,5
SF ₄	{ - 48
	{ - 102

Anmerkung bei der Korrektur: Genauere Angaben über die UV-Spektren von FSSF und SSF₂ sind inzwischen von R. D. BROWN und G. P. PEZ (*Austral. J. Chem.* 18 [1967] 2305) gemacht worden. Auf Grund eigener Untersuchungen mit P. WANCZEK können diese – nicht aber die von FEHÉR, SCHLAFKE und MÜLLER³⁴ angegebenen Wellenzahlen der Bandenmaxima – bestätigt werden.

Der Verfasser dankt der Stiftung Volkswagenwerk und dem Verband der Chemischen Industrie der Deutschen Bundesrepublik für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

³⁴ F. FEHÉR, R. SCHLAFKE und A. MÜLLER, *Z. Naturforsch.* 22b (1967) 221.