

	σ_d	σ_p	σ	
HF	12.24	-4.84	7.40	Table 1. Calculated proton shielding constants (ppm).
HF ₂ ⁻	12.02	-2.61	9.41	
H ₂ F ₃ ⁻	12.07	-2.60	9.47	

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 one⁴ (27.9 ppm) but this is not too surprising because of the use of various approximations inherent in the calculation. Thus only changes of σ using $\sigma(\text{HF})$ as a standard are meaningful. The diamagnetic part changes only slightly and almost all of the change in σ comes from the paramagnetic part. SCHNEIDER et al.⁴

⁴ W. G. SCHNEIDER, H. J. BERNSTEIN, and J. A. POPLE, J. Chem. Phys. **28**, 601 [1958].

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

were first to try to explained the change in σ with the occurrence of the hydrogen bond.

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

σ_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 observed⁵. Paramagnetic parts in HF₂⁻ and H₂F₃⁻ 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 H₂F₃⁻ system. We believe that semi-empirical all valence electrons SCF wave functions can describe changes of σ with hydrogen bonding in larger systems and so obtained results are more reliable than results based on models used⁶ so far.

⁶ 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. GLEMSE, HEUSSNER und HAAS¹ berichteten, Schwefeldifluorid durch Zersetzung von Dischwefeldifluorid hergestellt zu haben und außerdem ebenso wie PADMA und SATYANARAYANA² direkt bei der Silberfluorid-Schwefel-Reaktion. Der Nachweis, der in beiden Fällen durch Elementaranalyse erfolgt ist, ist inzwischen mehrfach angezweifelt worden^{3, 4}, zumal sich auch die von PADMA und SATYANARAYANA angegebenen chemischen Reaktionen nicht reproduzieren ließen.

Außerdem wurden von SEEL, HEINRICH, GOMBLER und BUDENZ⁵ und von WANCZEK⁶ massenspektrosko-

pische Nachweise der Existenz dieser instabilen Verbindung geführt. Aber das IR-Spektrum des Schwefeldifluorids ist noch unbekannt. Wohl haben SEEL, BUDENZ und WANCZEK⁴ vermutet, daß die im IR-Spektrum des bei der Silberfluorid-Schwefel-Reaktion entstehenden Gasgemisches aus hauptsächlich Schwefeltetrafluorid, Dischwefeldifluorid und 1,2-Difluordisulfan-1,1-difluorid zeitweise auftretende Bande bei 830 cm⁻¹ dem Schwefeldifluorid zuzuordnen sei, das mit seinem Dimeren, dem 1,2-Difluordisulfan-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 CROSS⁷ abgeschätzt worden.

Die Molekülstruktur des Schwefeldifluorids ist aus mikrowellenspektroskopischen Messungen von JOHNSON und POWELL⁸ 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 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.

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

¹ O. GLEMSE, W. H. HEUSSNER u. A. HAAS, Naturwiss. **50**, 402 [1963].

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

³ F. SEEL, Chimia **22**, 79 [1968].

⁴ F. SEEL, R. BUDENZ u. K. P. WANCZEK, Chem. Ber., im Druck.

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

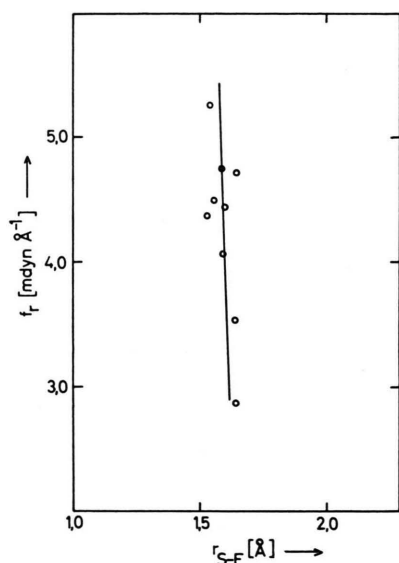
⁶ K. P. WANCZEK, Dissertation, Saarbrücken 1970.

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

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

	r_{S-F} [Å]	δ_{FSF}	f_r	f_a	f_{ra}	$\nu_{SF,s}$	$\nu_{SF,as}$	δ_{SF_2}
SF ₄	(a) 1,646 ¹⁷ (e) 1,545	186° 56' 17 101° 33'	4,7237 ¹⁶ 5,1346					
SOF ₂	1,585 ¹⁹	92° 49' 19	4,0388 ¹⁴	0,4816 ¹⁴	0,2622 ¹⁴	895 ²²	728	558
SSF ₂	1,598 ¹⁸	92,5° 18	4,45 ¹⁵	0,697 ¹⁵	0,22 ¹⁵	808 ²³	748	530
FSSF						760 ¹⁵	692	411
SF ₆	1,58 ⁹	90°	4,89 ¹¹			713 ⁶	677	—
SO ₂ F ₂	1,53 ¹²	96,1° 12	4,38 ¹³	0,460 ¹³	0,2814 ¹³	769 ²¹	640	522
NSF	1,65 ¹⁰		2,88 ¹⁰			848 ²⁴	885	384
NSF ₃	1,55 ²⁰	109°	5,6 ²⁰					
S ₂ F ₄						820 ⁴	678	530
SF ₂	1,589 ⁸	98° 16' 8	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_{S-F} und die FSF-Winkel δ_{FSF} angegeben. (a) bedeutet axial, (e) äquatorial. Ferner sind die symmetrische Valenzschwingung $\nu_{SF,s}$ und die antisymmetrische Valenzschwingung $\nu_{SF,as}$ der S-F-Bindung und die Deformationsschwingung der SF₂-Gruppe aufgeführt. Alle Kraftkonstanten sind in m dyn Å⁻¹, die Frequenzen in cm⁻¹ und die Abstände in Å.



← Abb. 1. Abhängigkeit der Kraftkonstanten f_r von der Bindungslänge r_{S-F} 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 WANCZEK⁴, die die verschiedentlich im IR-Spektrum des Reaktionsgemisches der Silberfluorid-Schwefel-Reaktion auftretende Bande bei 830 cm⁻¹ dem Schwefeldifluorid zuordnen.

- ⁹ D. M. JOST, C. C. STEFFENS u. S. T. GROSS, J. Chem. Phys. **2**, 311 [1934].
¹⁰ W. SAWODNY, A. FADINI u. K. BALLEIN, Spectrochim. Acta **21**, 995 [1965].
¹¹ H. SIEBERT, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin 1966, S. 82.
¹² D. R. LIDE JR., D. E. MANN u. R. M. FRISTROM, J. Chem. Phys. **26**, 734 [1957].
¹³ H. TOYUKI u. K. SHIMIZU, Bull. Chem. Soc. Japan **39**, 2364 [1966].
¹⁴ R. PICHAI, M. G. KRISHNA PILLAI u. K. RAMASWAMY, Aust. J. Chem. **20**, 1055 [1967].
¹⁵ R. D. BROWN, G. P. PEZ u. M. F. O'DWYER, Aust. J. Chem. **18**, 627 [1965].
¹⁶ M. G. KRISHNA PILLAI, K. RAMASWAMY u. R. PICHAI, Can. J. Chem. **43**, 463 [1965].

- ¹⁷ W. M. TOLLES u. W. D. GWINN, J. Chem. Phys. **36**, 1119 [1962].
¹⁸ R. L. KUCZKOWSKY u. E. B. WILSON JR., J. Amer. Chem. Soc. **85**, 2028 [1963].
¹⁹ R. C. FERGUSON, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 850 [1954].
²⁰ H. RICHERT u. O. GLEMSE, Z. Anorg. Allg. Chem. **307**, 328 [1961].
²¹ G. W. GULLIKSON, J. R. NIELSEN u. A. T. STAIS JR., J. Mol. Spectr. **1**, 151 [1957].
²² R. E. DOOD, L. A. WOODWARD u. H. L. ROBERTS, Trans. Faraday Soc. **52**, 1052 [1956].
²³ J. K. O'LOANE u. M. K. WILSON, J. Chem. Phys. **23**, 1313 [1955].
²⁴ D. R. LIDE, D. E. MANN u. J. J. COMEFORD, Spectrochim. Acta **21**, 497 [1965].