

Untersuchung der Ion-Molekül-Reaktionen des Thioethionylfluorids mit Hilfe der Ionen-Cyclotronresonanz-Spektrometrie

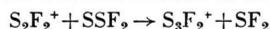
K.-P. WANCZEK, K.-H. LEBERT und H. HARTMANN

Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt (Main)

(Z. Naturforsch. 27 a, 155—158 [1972]; eingegangen am 30. Oktober 1971)

Investigation of Ion-Molecule Reactions of Thioethionylfluoride by Ion Cyclotron Resonance Spectrometry

The ion-molecule reactions of thioethionylfluoride have been studied by ion cyclotron resonance spectrometry. The major secondary ions are $S_2F_3^+$, S_3F^+ , and $S_3F_2^+$. In a consecutive reaction of $S_3F_2^+$ the tertiary ion $S_4F_2^+$ is formed. The rate constant of the IMR with the greatest yield



was estimated to

$$k = 2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ sec}^{-1}.$$

The results were compared with the mass spectrum of thioethionylfluoride. They permit conclusions on chemical reactions of lower sulphurfluorides.

Einleitung

Seit der Identifizierung der beiden Isomeren des Dischwefeldifluorids¹ sind ihre Massenspektren²⁻⁴ ausschließlich als analytisches Hilfsmittel benutzt worden. Die große Reaktionsfähigkeit der Dischwefeldifluoride und die bei ihrer Photolyse⁵ beobachtete Bildung von 1,2-Difluordisulfan-1,1-difluorid, Schwefeltetrafluorid und Schwefel legen es nahe, auch die Reaktionen der Ionen des Dischwefeldifluorids mit den neutralen Molekülen in der Gasphase zu untersuchen.

Ion-Molekül-Reaktionen (IMR) werden seit längerem mit konventionellen Massenspektrometern untersucht⁶. In jüngerer Zeit wurde erkannt, daß die Ionen-Cyclotronresonanz (ICR) sich besonders gut zum Studium von IMR eignet⁷. Bereits bei relativ niedrigen Probegasdrücken können die ionischen Reaktionsprodukte aus Ion-Molekül-Stößen mit großer Intensität nachgewiesen werden; mit Hilfe der sogen. Doppelresonanztechnik⁸ ist eine Zuordnung der Reaktanden einer IMR leicht möglich. Methode und Anwendung der ICR-Spektroskopie wurden bereits beschrieben, so daß hier auf die Literatur verwiesen werden kann, zum Beispiel^{9,10}.

In dieser Arbeit wird über Auftreten und Verlauf von Ionen-Molekül-Reaktionen des Thioethionylfluorids und ihre Untersuchung mit Hilfe der ICR-Spektrometrie und ferner über das Massenspektrum dieser Verbindung berichtet.

Experimenteller Teil

Thioethionylfluorid wurde nach bekannten Methoden¹¹ hergestellt und durch fraktionierte Kondensation gereinigt. Die Reinheitskontrolle erfolgte durch Aufnahme der IR-Absorptionsspektren^{12,13} mit einem Perkin-Elmer-Infrarotspektrometer 521¹⁴ und massenspektrometrisch. Die verwendeten Proben enthielten weder Difluordisulfan noch Thionylfluorid noch Schwefeltetrafluorid noch chlorhaltige Verbindungen.

Für die Untersuchungen wurde ein Atlas CH3-Massenspektrometer, ausgerüstet mit einer AN 4-Ionenquelle, verwendet. Mit dem Massenspektrometer wurde der Massenbereich zwischen 12 und 280 ME bei Drücken in der Ionenquelle um 10^{-5} Torr untersucht. Zur Messung des Drucks im Vorratsgefäß diente ein Membranmanometer (Atlas MMM).

Das verwendete ICR-Spektrometer (Syrotron, V 5910, Varian Ass. Palo Alto, Calif.) war mit einer dreiteiligen Standard-Flachresonanzzelle ($1,27 \times 2,54 \times 16,25$ cm³) ausgerüstet. Die ICR-Spektren wurden bei konstanter Detektorfrequenz, zeitlich veränderter Magnetfeld und gepulster Quellendriftspannung im Massenbereich zwischen 10 und 180 ME aufgenommen. Die Abschätzung des Drucks in der Meßzelle erfolgte durch Messung des Stroms der Varian Vac-Ion-Pumpe. Im Einlaßsystem und in der Meßzelle mußten alle Teile aus Kupfer weitgehend entfernt werden, da SSF_2 mit Kupfer reagiert¹.

Es erwies sich als ausreichend, alle Kupferdichtungen durch Dichtungen aus Aluminium (Al 99, weich) zu ersetzen. Vor Beginn einer Versuchsreihe wurden die Einlaßsysteme des Massenspektrometers und des ICR-Spektrometers durch Ausheizen und Stehenlassen mit Thioethionylfluorid gereinigt.

Zur Unterscheidung der durch Elektronenstoß gebildeten Primärionenströme I_P von den durch IMR gebildeten Sekundärionenströmen I_S wurde die Abhängigkeit des Reaktionsquerschnitts einer IMR von der kinetischen Energie der Reaktanden benutzt. Bei exo-

Sonderdruckanforderungen an Dr. K.-P. WANCZEK, Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main, D-6000 Frankfurt/M. 1, Robert-Mayer-Str. 11.

thermen Ion-Molekül-Reaktionen nimmt der Querschnitt für die Bildung der Sekundärionen mit zunehmender Stoßenergie der Primärionen ab. Im Massenspektrum findet man daher mit zunehmender Ziehspannung eine Abnahme des Intensitätsverhältnisses I_S/I_P . Als weiteres Kriterium für die Bildung von Sekundärionen wurde die quadratische Abhängigkeit der Sekundärionenströme vom Probegasdruck benutzt.

Im ICR-Spektrum kann man mit Hilfe der Doppelresonanztechnik durch Einstrahlen der Resonanzfrequenz einer bestimmten Primärionenart deren kinetische Energie erhöhen und die daraus resultierende Änderung der Sekundärionenintensität registrieren. Das gestattet nicht nur eine Unterscheidung von Primär- und Sekundärionen, sondern auch eine direkte Zuordnung der Reaktanden einer IMR.

Ergebnisse

Bei mäßigem Probegasdruck wurde das 70 eV-Massenspektrum des Thiothionylfluorids aufgenommen und mit dem von SEEL¹² angegebenen verglichen. Es ergab sich eine befriedigende Übereinstimmung. Bei Erhöhung des Drucks in der Ionenquelle treten in geringer Intensität auch Ionen auf, die größere Massenzahlen als das Molekülion haben.

Ein typisches Massenspektrum ist in Tab. 1 zusammengestellt.

Durch Messung der Ziehspannungsabhängigkeit der Ionenstromverhältnisse und aus der Druckabhängigkeit ließen sich mit Sicherheit nur Sekundärionen mit den Massen 134 und 136 nachweisen. Sie konnten nach dem Isotopenverhältnis den Ionen $^{32}\text{S}_3\text{F}_2^+$ und $^{34}\text{S}^{32}\text{S}_2\text{F}_2^+$ zugeordnet werden (gemessen: $I_{134} : I_{136} = 100 : 11,8$; theoretischer Wert¹⁵: 11,4%).

Die bei den Massen 121 und 123 auftretenden Peaks sind höchstwahrscheinlich S_2F_3^+ -Ionen zuzuordnen. Außerdem treten noch S_n^+ -Ionen ($n = 3, \dots, 8$) mit den Massen $n \times 32$ auf. Die in Spalte 4 der Tab. 1 in Klammern angegebenen Zahlen geben näherungsweise die Häufigkeit der Ionen $^{34}\text{S}^{32}\text{S}_{n-1}^+$ im Verhältnis zu $^{32}\text{S}_n^+$ in Prozent an. Die Isotopenverteilung konnte wegen der geringen Intensität einzelner Ionen nicht in allen Fällen bestimmt werden.

Das ICR-Spektrum bei niedrigem Druck (Tab. 1, Spalte 5) ist bis auf Abweichungen bei den S^+ - und S_2^+ -Ionen mit dem Massenspektrum vergleichbar. Bei höherem Druck (Tab. 1, Spalte 6 und Abb. 1)

Tab. 1. 70 eV-Massenspektrum, ICR-Spektrum und Auftrittspotentiale des Thiothionylfluorids. Erläuterungen im Text.

m/e	Ion	Massenspektrum		ICR-Spektrum		AP (eV)
		nach SEEL ¹²	diese Arbeit	a)	b)	
32	S^+	92	117	172	29,5	
34	i		4,5			
51	SF^+	14	35	32	25,2	
53	i		1,6			
64	S_2^+	78	90	280	160	17,6
66	i		7,6			
70	SF_2^+	14	34	58	72,6	16,2
72	i		1,6			
83	S_2F^+	212	243	276	428	14,0
85	i		21	18		
96	S_3^+		4			
98	i		(13)			
102	S_2F_2^+	1000	1000	1000	1000	11,6
104	i	83	92	84	86	
115	S_3F^+				6,3	
121	S_2F_3^+		0,6		15	12,5
128	S_4^+		1,1			
134	S_3F_2^+		3,5		678	13
136	i		(11,6)			
160	S_5^+		2			
162	i		(19)			
166	S_4F_2^+				26,6	11,7
192	S_6^+		4			
194	i		(22)			
224	S_7^+		2			
256	S_8^+		3			

i = Isotop $^{34}\text{S}^{32}\text{S}_n\text{F}_m$ ($n = 1, \dots, 8$; $m = 0, \dots, 4$). a) bei ca. $3 \cdot 10^{-6}$ Torr; b) bei ca. 10^{-5} Torr.

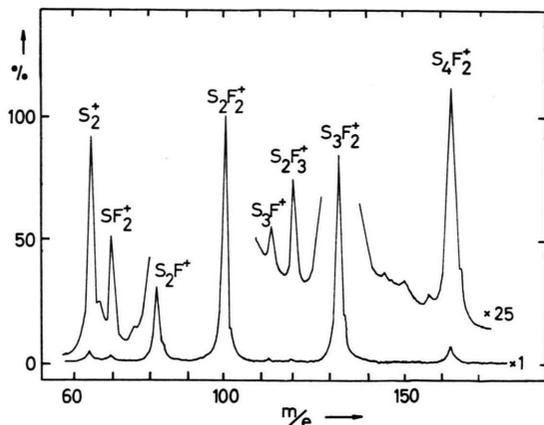
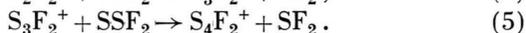
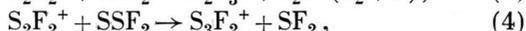
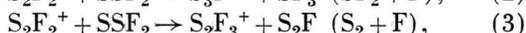
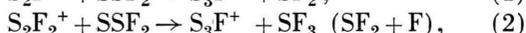
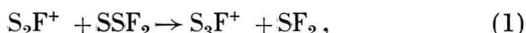


Abb. 1. ICR-Spektrum von Thioethylfluorid, Druck $\sim 10^{-5}$ Torr.

treten jedoch die Ionen aus Ionen-Molekül-Reaktionen wesentlich intensiver als im Massenspektrum hervor. In Abb. 1 erkennt man im Massenbereich zwischen 105 und 180 ME die Signale bei den Massenzahlen 115, 121, 134 und 166. Sie sind den Ionen S_3F^+ , $S_2F_3^+$, $S_3F_2^+$ und $S_4F_2^+$ zuzuordnen. Wird der Druck bis auf etwa 10^{-4} Torr erhöht, treten weitere Ionen auf: 128 (S_4^+), 147 (S_4F^+), 153 ($S_3F_3^+$) und 160 (S_5^+). Diese Ionen sind in Abb. 1 noch zu erkennen. Ihre Intensitäten blieben aber so gering, daß sie nicht näher untersucht werden konnten. Die ICR-spektrometrisch bestimmten Auftretspotentiale sind in Tab. 1, Spalte 7, aufgeführt. Die Genauigkeit der AP beträgt ca. $\pm 0,4$ eV. Als Vergleichssubstanz wurde Argon [$IP(Ar^+) = 15,7$ eV] verwendet.

Mit Hilfe der Doppelresonanztechnik wurden alle in ausreichender Häufigkeit auftretenden Ionenstromsignale untersucht. Dadurch konnten folgende exotherme Ionen-Molekül-Reaktionen nachgewiesen werden:



Das Sekundärion $S_3F_2^+$ tritt in sehr großer Intensität auf (vgl. Abb. 1). Die Intensitäten aller anderen Sekundärionen sind um mehr als eine Zehnerpotenz geringer. $S_4F_2^+$ wird als Tertiärion durch IMR des $S_3F_2^+$ gebildet. Weitere Tertiärionen konnten nicht nachgewiesen werden. Die Bruchstückionen S^+ , SF^+ und SF_2^+ sind nicht (natürlich bis auf Dimerisierungen) an IMR beteiligt.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante einer Ion-Molekül-Reaktion



kann näherungsweise aus ICR-Messungen berechnet werden, wenn die Messungen bei niedriger Teilchendichte, niedriger Ionendichte und niedriger Reaktionsrate der Primärionen P^+ erfolgen. Die Geschwindigkeitskonstante k der IMR ist gegeben durch (vgl. GOODE et al. ¹⁶):

$$\frac{[S^+]}{[S^+] + [P^+]} = k[N] (\tau + \tau'). \quad (7)$$

Darin bedeuten $[P^+]$ und $[S^+]$ die Intensitäten der primären und der sekundären Ionen, die aus den ICR-Signalen bestimmt werden können; $[N]$ die Teilchendichte der neutralen Moleküle N , die aus Druckmessungen ermittelt werden kann und τ , τ' die Aufenthaltsdauern der Ionen in der Analysator- bzw. der Quellenregion der Meßzelle. Die Aufenthaltsdauern lassen sich aus der Geometrie der Regionen und der Driftgeschwindigkeit der Ionen errechnen. Die graphische Darstellung der Ionenintensitätsverhältnisse in Abhängigkeit von der Teilchendichte liefert eine Gerade mit der Steigung $k(\tau + \tau')$.

Bei genügend niedrigem Druck ($\leq 5 \cdot 10^{-5}$ Torr) ist $S_3F_2^+$ das einzige gebildete Sekundärion. Die Folgereaktion (5) zum Tertiärion $S_4F_2^+$ ist vernachlässigbar ($< 1\%$). Daher kann die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (4) nach Gl. (7) abgeschätzt werden. In Abb. 2 ist die lineare Abhängigkeit des Ionenstromverhältnisses $I_{134}/(I_{134} + I_{102})$ vom Druck im untersuchten Bereich dargestellt. Man ermittelt daraus nach Einsetzen der entspre-

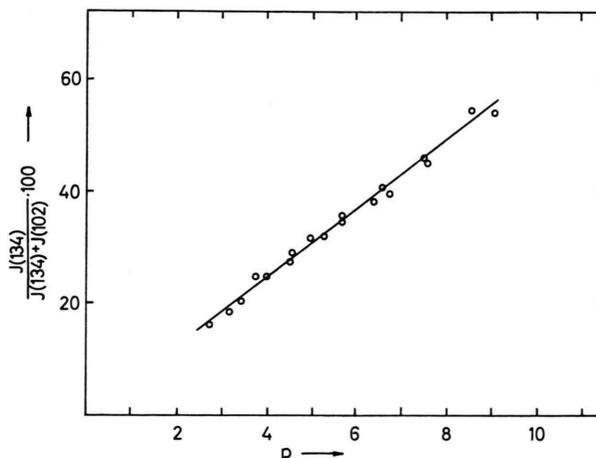


Abb. 2. Druckabhängigkeit der IMR, die zur Bildung von $S_3F_2^+$ aus $S_2F_2^+$ führt. (Druck in willkürlichen Einheiten.)

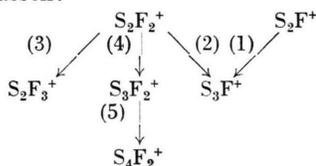
chenden Umrechnungsfaktoren:

$$k_{(4)} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ sec}^{-1}.$$

Infolge der unsicheren Druckbestimmung ist die Genauigkeit dieses k -Wertes gegenwärtig nicht besonders groß.

Diskussion

Die im Thioethionylfluorid unter den genannten Bedingungen in der Gasphase ablaufenden Ion-Molekül-Reaktionen lassen sich in folgendem Schema zusammenfassen:



Die Reaktionswege (1), (4) und (5) lassen sich als S-Transferreaktionen beschreiben, wobei als neutraler Rest sehr wahrscheinlich SF_2 entsteht. Diese Verbindung ist thermodynamisch stabil, ihre Bildungsenthalpie wurde zu $\Delta H_f^0 \leq -10 \text{ kcal Mol}^{-1}$ abgeschätzt¹. Die sehr große Intensität der S_3F_2^+ -Ionen deutet darauf hin, daß sie, wie die Molekulationen der beiden isomeren Dischwefeldifluoride, besonders stabil sind. Difluortrisulfan ist kürzlich hergestellt worden¹⁷, das Molekulation konnte massenspektrometrisch neben einem großen Überschuß seines Zersetzungsproduktes Difluordisulfan nachgewiesen werden.

Der Reaktionsweg (2) führt ebenfalls an einer Verlängerung der Schwefelkette, kann aber nicht als S-Transfer beschrieben werden. Zu seiner Erklärung müssen mehrere Bindungsspaltungen angenommen werden. Der Anteil der IMR (2) an der S_3F^+ -Bildung ist, wie die Doppelresonanzexperimente zeigen, geringer als der von Reaktion (1).

Daß keine Ion-Molekül-Reaktion des Primärions SF_2^+ nachgewiesen werden konnte, läßt sich einerseits durch seine geringe Intensität erklären. Andererseits würde die zu (1) und (4) analoge S-Transferreaktion von SF_2^+ zu S_2F_2^+ führen, das im System bereits als intensivstes Primäriion vorliegt.

Der Reaktionsweg (3) führt durch F-Transfer zum S_2F_3^+ -Ion. Die zu (3) analoge Reaktion des S_2F^+ -Primäriions würde wieder zum S_2F_2^+ führen und damit keine neue Ionenspezies des untersuchten Systems liefern. S_2F_3^+ kann als stabiles Ion angesehen werden. Es tritt im Massenspektrum des 1,2-Difluordisulfan-1,1-difluorids intensiver als das Molekulation auf¹⁸.

Die Untersuchung der ionenchemischen Reaktionen (1) bis (5) kann die bisherigen Kenntnisse über die Mechanismen der chemischen Reaktionen der niederen Schwefelfluoride erweitern. Die hier untersuchten Ionen-Molekül-Reaktionen zeigen, daß S-Transferreaktionen über F-Transferreaktionen dominieren. Weiter könnten die Konsekutivreaktionen (4) und (5) einen Weg zeigen, um die Bildung des Schwefels, die bei der Zersetzung und der Photolyse der niederen Schwefelfluoride erfolgt, durch sukzessive Verlängerung der Schwefelkette zu erklären.

Die Untersuchung des Massenspektrums des Thioethionylfluorids erbrachte bisher nur den Nachweis des S_3F_2^+ -Sekundäriions. Die auftretenden Ionen S_n^+ ($n=3, \dots, 8$) könnten Produkte einer weiter fortgeschrittenen Zersetzung von SSF_2 sein. Darüber und über die IMR des Difluordisulfans wird demnächst berichtet werden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit. Einer von uns (K.-P. W.) ist der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Stipendiums zu Dank verpflichtet.

¹ Vgl. den zusammenfassenden Bericht von K.-P. WANCZEK, Dissertation, Saarbrücken 1970.

² R. L. KUCZKOWSKI u. E. B. WILSON JR., J. Amer. Chem. Soc. **85**, 2028 [1964].

³ R. L. KUCZKOWSKI, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 3617 [1964].

⁴ F. SEEL u. R. BUDENZ, Chem. Ber. **98**, 251 [1968].

⁵ F. SEEL u. K.-P. WANCZEK, Z. Physik. Chem. N.F. **72**, 109 [1970].

⁶ Vgl. K.-H. LEBERT, Dissertation, Frankfurt 1966.

⁷ D. WOBSCHELL, J. R. GRAHAM u. D. P. MALONE, Phys. Rev. **131**, 1565 [1963].

⁸ L. ANDERS, J. BEAUCHAMP, R. DUNBAR u. J. BALDESCHWIELER, J. Chem. Phys. **45**, 1062 [1966].

⁹ J. BALDESCHWIELER, Science **159**, 263 [1968].

¹⁰ K.-H. LEBERT, Meßtechnik **78**, 109 [1970].

¹¹ F. SEEL, R. BUDENZ u. D. WERNER, Chem. Ber. **97**, 1369 [1964].

¹² F. SEEL, Chimia **22**, 79 [1968].

¹³ R. D. BROWN, G. P. PEZ u. M. F. O'DWYER, Austr. J. Chem. **18**, 627 [1965].

¹⁴ Wir danken Herrn Prof. Dr. H. FRITZ, Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt, daß er uns die Aufnahme von IR-Absorptionsspektren mit dem Perkin-Elmer IR-Spektrometer 521 ermöglichte.

¹⁵ H. KIENITZ, Herausg., Massenspektrometrie, Verlag Chemie, Weinheim 1968.

¹⁶ G. C. GOODE, R. M. O'MALLEY, A. J. FERRER-CORREIA, R. I. MASSEY, K. R. JENNINGS, J. H. FUTRELL u. P. M. LLEWELLYN, Int. J. Mass. Spectr. Ion Phys. **5**, 393 [1970].

¹⁷ F. SEEL, R. BUDENZ, W. GOMBLER u. H. SEITZER, Z. Anorg. Allg. Chem. **380**, 262 [1971].

¹⁸ F. SEEL, R. BUDENZ u. W. GOMBLER, Chem. Ber. **103**, 1701 [1970].