

Bildung und Eigenschaften des SF₅-Radikals

Dem Fachbereich Chemie
der Universität Hannover

zum Erlangen des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Marc Kronberg
geboren am 06.01.1969 in Holzminden

03.02.1998

Referent: Prof. Dr. H. Willner

Korreferent: Prof. Dr. M. Binnewies

Tag der Promotion: 03.02.98

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1994 bis November 1997 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover angefertigt.

Bei Herrn Prof. Dr. H. Willner möchte ich mich an dieser Stelle für die Themenstellung und die freundliche und tatkräftige Unterstützung bedanken

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Thrasher für die Bereitstellung von $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ bedanken.

Für die Hilfestellung bezüglich des Programmes Norcor bedanke ich mich bei Herrn Dr. Dines Christen, Frau Dr. Sonia Ulic und Herrn Dr. Jürgen Jacobs.

Für ihre Hilfsbereitschaft danke ich den Mitarbeitern des Arbeitskreises und den technischen Angestellten des Instituts für Anorganische Chemie. Insbesondere Herrn Dieter Scheffler danke ich recht herzlich für sein soziales Engagement und seine tatkräftige Unterstützung.

Die vorliegende Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft teilweise finanziell unterstützt.

Zusammenfassung

Keywords: SF₅, SF₅O, SF₅OO, Matrix Isolation, Ozon Abbau

Marc Kronberg:

Bildung und Eigenschaften des SF₅-Radikales.

Bis(pentafluorosulfuryl)amin, (SF₅)₂N wurde im Rahmen dieser Arbeit präparativ dargestellt und in Bezug auf ein postuliertes Dimerisierung-Gleichgewicht untersucht.

Das bei dieser Synthese wichtige SF₅-Radikal konnte erstmals in einer derartigen hohen Konzentration in kryogener Matrix isoliert werden, daß dessen IR-Spektrum vollständig registriert werden konnte. Das IR-Spektrum des SF₅ wird diskutiert und mit den IR-Spektren analoger Moleküle verglichen.

Desweiteren wurde das chemische Verhalten von SF₅ gegenüber O₂ und O₃ untersucht. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden die Radikale SF₅O und SF₅OO erstmalig in kryogener Matrix isoliert, IR-spektroskopisch vermessen und auf ihr Photolyse-Verhalten untersucht.

Durch einen Vergleich dieser neuen Kenntnisse mit dem chlorinduzierten Ozonabbau wird auf die mögliche Gefährdung der Ozonschicht durch SF₆ hingewiesen.

Abstract

Keywords: SF₅, SF₅O, SF₅OO, matrix isolation, ozon depletion

Marc Kronberg:

Synthesis and Properties of Sulfur Pentafluoride, SF₅.

(SF₅)₂N has been prepared and with regard to its postulated equilibrium reaction investigated.

By this synthesis SF₅ radicals play an important role. For the first time SF₅ was isolated in cryogenic matrices in high concentration so that its full IR spectra could be measured. This IR spectra is compared with IR-spectras analogous species.

The chemical behaviour of SF₅ with O₂ and O₃ was investigated. By this way and for the first time the species SF₅O and SF₅OO were isolated in cryogenic matrices and identified by IR and theirs photochemical behavior was investigated too.

The possible endangerous of the atmospheric ozone is shown by comparison of this know how with the know how of Cl induced ozone depletion.

Abkürzungsverzeichnis

ASCII	American Standard Code of Information Interchange
C	Kondensator
dp	depolarisiert
EDVA	Elektronische Datenverarbeitungsanlage
F-IR	Fern-Infrarot ($400 - 100 \text{ cm}^{-1}$)
h	Stunden
IC	Integrated Circuit
IR	Infrarot
KPG	Kernpräzisionsgerät
LM	Lösemittel
Lsg.	Lösung
MIR	Mittel-Infrarot ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$)
NMR	nuclear magnetic resonance
p	polarisiert
PCTFE	Polychlortrifluorethylen
PE	Polyethylen
R	Widerstand
Roti	Rotationsverdampfer
Schmp.	Schmelzpunkt
SDM	Strömungsdurchflußmesser
Sdp.	Siedepunkt
sh	Schulter
T	Temperatur oder Transistor
TT	Tieftemperatur
TTL	Transistor-Transistor-Logik
UV	Ultraviolett (190 - 380 nm)
UV / Vis	Ultraviolett einschließlich des sichtbaren Bereichs (190 - 800 nm)
V	Volumen

vs	sehr stark
VSEPR	Valence Shell Electron Pair Repulsion (deutsch: VEPA)
vw	sehr schwach
w	schwach
Γ_{vib}	irreduzible Darstellung
δ	Deformationsschwingung

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1	Einleitung	5
Kapitel 2	Tris(pentafluorosulfuryl)amin, (SF₅)₃N	7
2.1	Einleitung	7
2.1.1	Bildung	8
2.1.2	Struktur	8
2.1.3	Zerfall von (SF ₅) ₃ N in der Gasphasen	9
2.2	Die Optimierung der (SF ₅) ₃ N-Synthese	10
2.3	Charakterisierung (IR-, UV, Raman-Spektrum)	12
2.3.1	Das Schwingungsspektrum von (SF ₅) ₃ N	12
2.3.2	Das UV-Spektrum des (SF ₅) ₃ N	14
2.4	Kinetische Untersuchung zum Gasphasenzerfall von (SF ₅) ₃ N	15
2.4.1	Versuchsaufbau und Durchführung	15
2.4.2	Auswertung	16
Kapitel 3	Bis(pentafluorosulfuryl)amin-Radikal, (SF₅)₂N	19
3.1	Bildung des (SF ₅) ₂ N	19
3.2	Tieftemperatur-Ramanspektrum des (SF ₅) ₂ N-Radikals	20
3.3	Untersuchung des möglichen Gleichgewichtes zwischen (SF ₅) ₂ N und (SF ₅) ₂ NN(SF ₅) ₂	20
3.4	IR-Spektrum des (SF ₅) ₂ N-Radikals	22
3.5	UV/Vis-Spektrum von (SF ₅) ₂ N	24
Kapitel 4	Das Pentafluorosulfuryl-Radikal, SF₅	27
4.1	Einleitung	27
4.2	Die Vakuum-Blitz-Pyrolyse von (SF ₅) ₃ N	29
4.3	Die Pyrolyse von S ₂ F ₁₀	31
4.4	Das Schwingungsspektrum von SF ₅	35
4.5	Das photochemische Verhalten von SF ₅	38
Kapitel 5	SF₅ / Sauerstoff-Verbindungen	39
5.1	Die Pyrolyse von S ₂ F ₁₀ in Gegenwart von O ₂	39

5.2	Die Pyrolyse von S_2F_{10} in Gegenwart von O_3 _____	44
5.3	Die Pyrolyse von SF_5OOSF_5 _____	47
5.4	Die Pyrolyse von SF_5OOSF_5 in Gegenwart von O_2 _____	48
5.5	Der Versuch einer SF_5OONO_2 -Synthese _____	53
5.6	Aussage über das ozonabbauende Potential von SF_5O_x -Radikalen ____	54
Kapitel 6	Versuche zur Darstellung weiterer SF_5-Derivate _____	57
6.1	Versuche zur Synthese von SF_5PF_4 _____	57
6.1.1	Einführung _____	57
6.1.2	Fluorierung von SPF_3 _____	58
6.1.3	Fluorierung von $SPFCl_2$ _____	58
6.1.4	Versuch zur Synthese von SF_5PF_2 . _____	58
6.2	Versuche zur Synthese von $FS(O)_2CN$ _____	59
6.2.1	$FS(O)CN + O_3$ _____	59
6.2.2	$FS(O)CN + NO_2$ _____	59
6.2.3	$FS(O)CN + F_2S_2O_6$ _____	60
6.2.4	$FS(O)CN + CrO_3$ _____	60
6.2.5	$F_2S_2O_6 + HCN$ _____	60
6.2.6	$F_2S_2O_6 + BrCN$ _____	61
Kapitel 7	Experimentelles _____	63
7.1	Synthese oder Herkunft der Verbindungen _____	63
7.1.1	Chlor(I)-fluorid ClF _____	63
7.1.2	Schwefel $^{34}S_8$ _____	64
7.1.3	Schwefeldichlorid $^{34}S_2Cl_2$ _____	64
7.1.4	Schwefeltetrafluorid $^{34}SF_4$ _____	65
7.1.5	Schwefeltetrafluorid $^{32}SF_4$ _____	66
7.1.6	Schwefelchloridpentafluorid $^{34}SF_5Cl$ _____	66
7.1.7	Schwefelchloridpentafluorid $^{32}SF_5Cl$ _____	66
7.1.8	Dischwefeldecafluorid $^{34}S_2F_{10}$ _____	67
7.1.9	Thiophosphorylfluorid SPF_3 _____	68
7.1.10	Phosphordichloridfluoridsulfid $SPFCl_2$ _____	68
7.1.11	Phosphorchloriddifluorid PF_2Cl _____	69
7.1.12	Sulfinylecyanidfluorid $FS(O)CN$ _____	69
7.1.13	Bis(fluorosulfuryl)peroxid $F_2S_2O_6$ _____	69
7.1.14	Bis(pentafluorosulfuryl)oxid F_5SOSF_5 _____	70
7.1.15	Bis(pentafluorosulfuryl)peroxid F_5SOOSF_5 _____	71
7.1.16	Stickstoffdioxid NO_2 _____	72
7.1.17	Blausäure HCN _____	72
7.1.18	Bromcyanid $BrCN$ _____	73

7.1.19	Kaliumcyanat KNCO	73
7.1.20	Schwefeldioxid SO_2	73
7.1.21	Siliciumtetrachlorid SiCl_4	73
7.1.22	Siliciumtetrakisocyanat $\text{Si}(\text{NCO})_4$	73
7.1.23	(Fluorocarbonyl)imidoschwefeldifluorid $\text{SF}_2=\text{NC}(\text{O})\text{F}$	75
7.1.24	Silber(I)chlorid AgCl	76
7.1.25	Silberdifluorid AgF_2	77
7.1.26	Thiazyltrifluorid NSF_3	78
7.1.27	N,N-Dichlorpentafluorosulfurylamin SF_5NCl_2	79
7.1.28	Tris(pentafluorosulfuryl)amin $(\text{SF}_5)_3\text{N}$	81
7.1.29	Absolutierter Diethylether $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	82
7.1.30	Ozon	82
7.2	Referenzspektren ^[12]	84
7.3	Apparaturen	86
7.3.1	Steuerung eines elektrischen Lampenverschlusses am UV/Vis-Spektrometer	86
7.4	Verwendete und erstellte Programme	94
7.4.1	Norcor	94
7.4.2	Symkor	94
7.4.3	OSM	97
7.4.4	Infodoc	98
Index		99
Abbildungsverzeichnis		101
Tabellenverzeichnis		104
Literaturverzeichnis		106

Kapitel 1

Einleitung

SF₆ ist ein außerordentliches stabiles Gas, das in der Natur nicht vorkommt. Aufgrund seiner chemischen, physikalischen (insbesondere elektrischen) Eigenschaften findet es seine größte industrielle Anwendung als Schutzgas in Hochspannungsanlagen und beim Metallgießen. Jährlich werden ca. 8000 Tonnen SF₆ weltweit verkauft. Durch Lecks in und falsche Wartung an Hochspannungsanlagen sowie durch den Einsatz als Schutzgas beim Metallgießen gelangt ein Teil davon in die Atmosphäre. Die industriellen Ausstoßraten bis 1989 findet man in Literatur [1]. Durch den Ausstoß des SF₆-Gases und dessen Stabilität erhöht sich dessen Konzentration in der Atmosphäre. Zwischen 1982-92 ist in der Atmosphäre in einer Höhe von 12-18 km eine jährliche Zuwachsrate von 8% gemessen worden^[2]. Dort unterstützt zwar SF₆ aufgrund seiner starken Absorption im IR-Bereich den Treibhauseffekt, ist aber aufgrund seiner geringen absoluten Menge zu vernachlässigen.

Viel gravierender ist jedoch ein möglicherweise SF₅-induzierter katalytischer Ozonabbau in der Atmosphäre. SF₅-Radikale können durch Einwirkung energiereicher Strahlung direkt aus SF₆ entstehen. Wegen ihrer hohen Sauerstoffaffinität ist durch sie ein zum chlorinduzierten analoger Ozonabbaumechanismus in der Atmosphäre denkbar. Die Folgen einer weiteren Abnahme der Ozonschicht sind allgemein bekannt^[3].

Kapitel 2

Tris(pentafluorosulfuryl)amin,



2.1 Einleitung

$(\text{SF}_5)_3\text{N}$ wurde erstmals von J. B. Nielsen im Arbeitskreis von J. Thrasher synthetisiert^[4]. Aufgrund seines räumlichen Aufbaus besitzt $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ außergewöhnliche Eigenschaften. Die SF_5 -Gruppe hat einen sehr großen Raumbedarf und ist im $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ gleich dreimal am sehr kleinen Stickstoffatom koordiniert. Dieser sterische Effekt erschwert schon die Synthese von Stickstoffverbindungen mit nur zwei geminalen SF_5 -Gruppen. So sind erst 1982 die Verbindungen $(\text{SF}_5)_2\text{NH}$ und $(\text{SF}_5)_2\text{NF}$ beschrieben worden^[5]. Aufgrund ihres großen SNS-Bindungswinkels und der Erfahrung, daß Versuche zur Addition von SF_5 -Radikalen an $\text{ClN}(\text{SF}_5)_2$ zur Eliminierung von SF_5Cl führte, postulierten Oberhammer und Waterfeld die Nichtexistenz von $(\text{SF}_5)_3\text{N}$. Nielsen gelang jedoch 1986 die Synthese des $(\text{SF}_5)_3\text{N}$.

2.1.1 Bildung

Die Bildung von $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ ist im Prinzip einfach. Es handelt sich um eine reine radikalische Substitutionsreaktion, bei der Cl-Atome durch SF_5 -Gruppen ausgetauscht werden. Die Photolyse von NCl_3 und SF_5Cl würde demnach zum Produkt führen. Aufgrund der Gefährlichkeit des NCl_3 erfolgte die Synthese aber über SF_5NCl_2 ^[4]. Nielsen photolysierten ein Gemisch von SF_5Cl und SF_5NCl_2 (150 :50 mmol) in einem 1L-Kolben mit Quarzglaseinsatz 4,5 h ohne Kühlung des äußeren Kolbens. Die Ausbeute an $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ betrug bei dieser Synthese 10% bezogen auf SF_5NCl_2 .

2.1.2 Struktur

Folgende Abbildung zeigt die aus Elektronenbeugungsexperimenten stammende Molekülstruktur, die von Oberhammer et al.^[6] bestimmt wurde. Sehr deutlich ist die trigonalplanare Anordnung der NS_3 -Gruppe zu erkennen, die die zur Zeit längste bekannte SN-Bindung von $1,829(6) \text{ \AA}$ zur Folge hat.

Abbildung 1: Molekülstruktur des $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ aus Elektronenbeugungsdaten

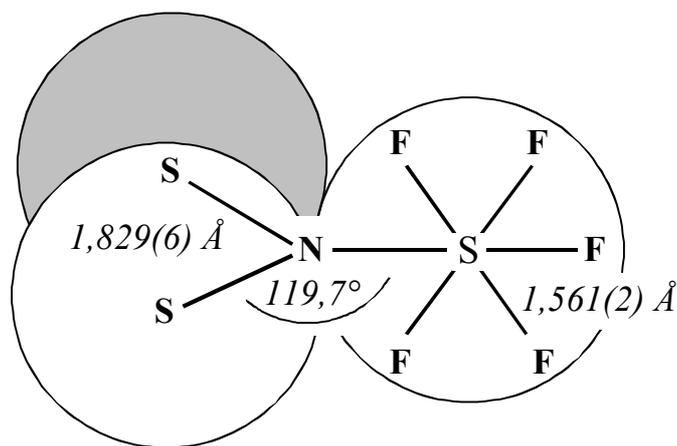
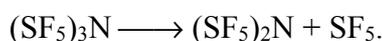


Tabelle 1: Strukturdaten des $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ aus Röntgen- und Elektronenbeugungsexperimenten.

	Elektronen- beugung	Röntgen- beugung
$r(\text{NS}) / \text{Å}$	1,829(6)	1,83
$r(\text{SF}) / \text{Å}$	1,561(2)	1,56
$\angle \text{SNS} / ^\circ$	119,7(11)	120
$\angle \text{F}_{\text{eq}}\text{SF}_{\text{ax}} / ^\circ$	89,1 (3)	
$\tau\text{SF}_5 / ^\circ$	27(2)	
$V_{\text{EZ}} / \text{Å}^3$		1377,7

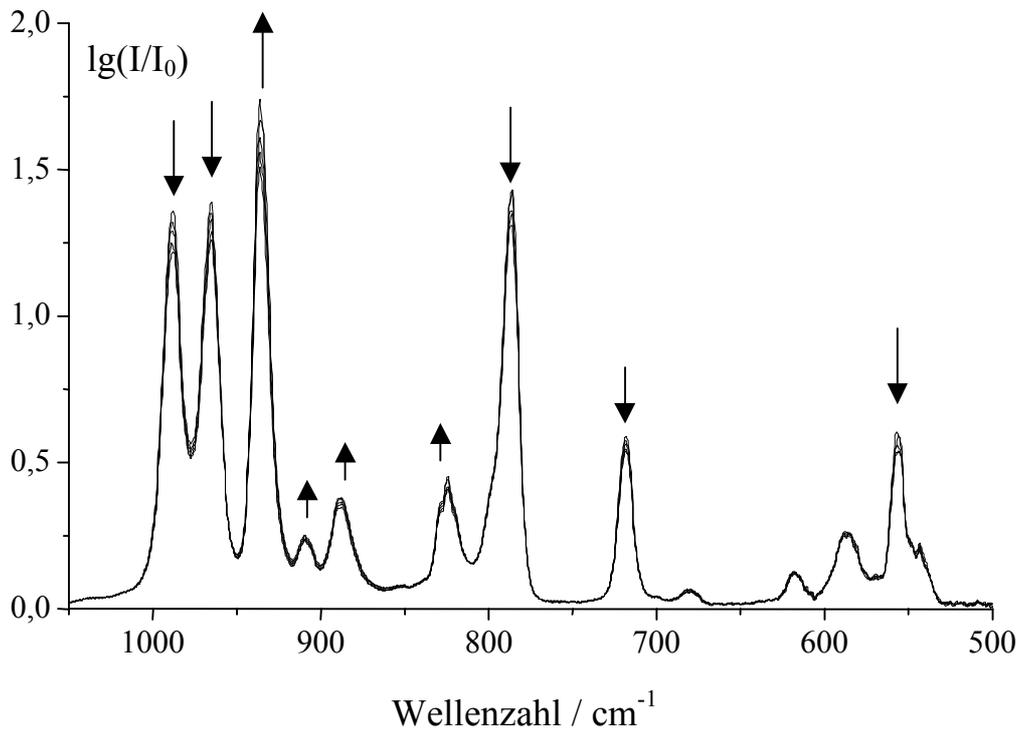
2.1.3 Zerfall von $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ in der Gasphasen

Bei Raumtemperatur zerfällt gasförmiges $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ langsam zu S_2F_{10} und N_2 . Durch geschickte Reaktionsführung (Erhitzen des strömenden Amins auf $50\text{ }^\circ\text{C}$ und anschließendem Ausfrieren) läßt sich das Radikal $(\text{SF}_5)_2\text{N}$ isolieren, das in dieser Arbeit IR- und UV-spektroskopisch (s. Kapitel 3.4) untersucht wurde. Der thermische Zerfall wird durch Abspaltung einer SF_5 -Gruppe eingeleitet:



Die entstehenden SF_5 -Radikale können direkt dimerisieren oder mit den entstehenden $(\text{SF}_5)_x\text{N}$ -Verbindungen zu S_2F_{10} reagieren. Als Endprodukte bleiben letztlich S_2F_{10} und Stickstoff übrig. In Abbildung 2 ist der Beginn des thermischen Zerfalls von $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ anhand von IR-Spektren wiedergegeben. Über einen Zeitraum von 40 min lassen sich deutlich die Veränderungen in den Bandenintensitäten erkennen. Die schwindenden Banden gehören zum $(\text{SF}_5)_3\text{N}$, die anwachsenden Banden zum S_2F_{10} . Diese Beobachtung unterstützt die getroffene Bandenzuordnung. Das bei dem Zerfall entstehende $(\text{SF}_5)_2\text{N}$ hat unter diesen Bedingungen nur eine kurze Lebensdauer. Die Konzentration des intermediären $(\text{SF}_5)_2\text{N}$ ist folglich sehr gering.

Abbildung 2: Änderung der Bandenintensitäten bei einem 40 minütigen Zerfall von gasförmigem $(\text{SF}_5)_3\text{N}$.



2.2 Die Optimierung der $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ -Synthese

Wie in Kapitel 7.1.28 beschrieben, wurde durch Veränderung der Betriebsparameter die Ausbeute des letzten Reaktionsschrittes auf 30 % erhöht. Entscheidend sind dabei zwei Dinge: Erstens scheidet sich durch das Kühlen des äußeren Photolysekolbens das gebildete $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ in Form langer, kristalliner Nadeln aus der Gasphase ab (bei 0°C beträgt der Dampfdruck des $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ nur wenige Millibar, der des SF_5NCl_2 beträgt ca. 120 mbar). Dadurch ist der thermische Zerfall des $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ stark vermindert, die Konzentration des $(\text{SF}_5)_2\text{NCl}$ in der Gasphase aber immer noch groß genug, um mit den gebildeten SF_5 -Radikalen quantitativ reagieren zu können. Zweitens ist durch Verwendung einer intensitätsschwachen Hg-Niederdrucklampe die Geschwindigkeit der Bildung von SF_5 -Radikalen verlangsamt. Daher dimerisieren weniger SF_5 -Radikale. Das kondensierte $(\text{SF}_5)_2\text{NCl}$ hat somit mehr Zeit, in die Gasphase zu gelangen und so den Sättigungsdampfdruck aufrecht zu erhalten.

Die folgende Abbildung zeigt übersichtlich den beschrittenen Syntheseweg für $(\text{SF}_5)_3\text{N}$. Einige Zwischenstufen ließen sich durch homogene und heterogene Reaktionen darstellen.

Abbildung 3: Reaktionsschema der $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ -Synthese.

SiCl_4	Kapitel	Seite
$\downarrow \text{KNCO}$		
$\text{Si}(\text{NCO})_4$	7.1.22	73
$\downarrow \text{SF}_4$		
$\text{SF}_2=\text{NC}(\text{O})\text{F}$	7.1.23	75
$\downarrow \text{AgF}_2$		
NSF_3	7.1.26	78
$\downarrow \text{ClF}$		
SF_5NCl_2	7.1.27	79
$\downarrow h\nu + \text{SF}_5\text{Cl}$		
$(\text{SF}_5)_3\text{N}$	7.1.28	81

2.3 Charakterisierung (IR-, UV, Raman-Spektrum)

2.3.1 Das Schwingungsspektrum von $(\text{SF}_5)_3\text{N}$

$(\text{SF}_5)_3\text{N}$ hat als 19-atomiges Molekül mit C_7 -Symmetrie 51 Normalschwingungen, die sich in 18 Valenz- und 33 Deformationsschwingungen aufteilen und alle IR-aktiv sind. Dementsprechend ist eine Schwingungszuordnung ohne weiteres nicht möglich, weshalb die IR-Daten lediglich aufgelistet werden.

Abbildung 4: IR-Spektrum von $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ in der Gasphase bei 0,2 mbar und einer optischen Weglänge von 200 mm (b), isoliert in Ar-Matrix (a) sowie das Raman-Spektrum (c) von festem $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$.

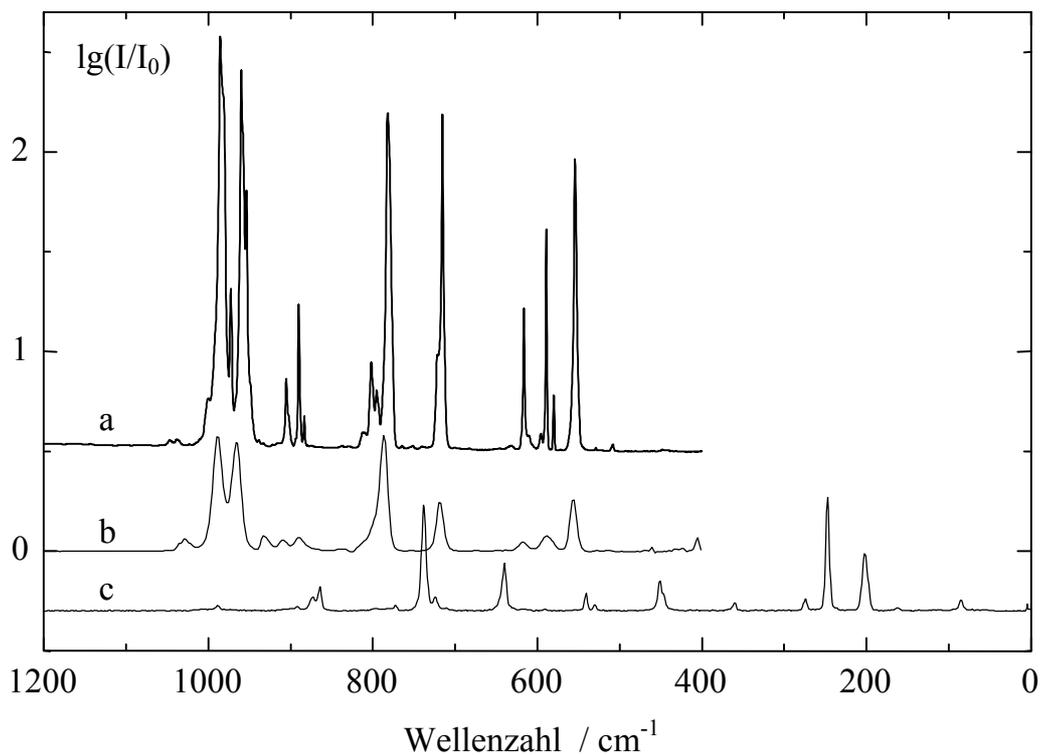


Tabelle 2: Beobachtete Positionen (cm^{-1}) und relative Intensitäten der Schwingungsbanden des $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ isoliert in Neon- und Argonmatrix und als reine feste Substanz.

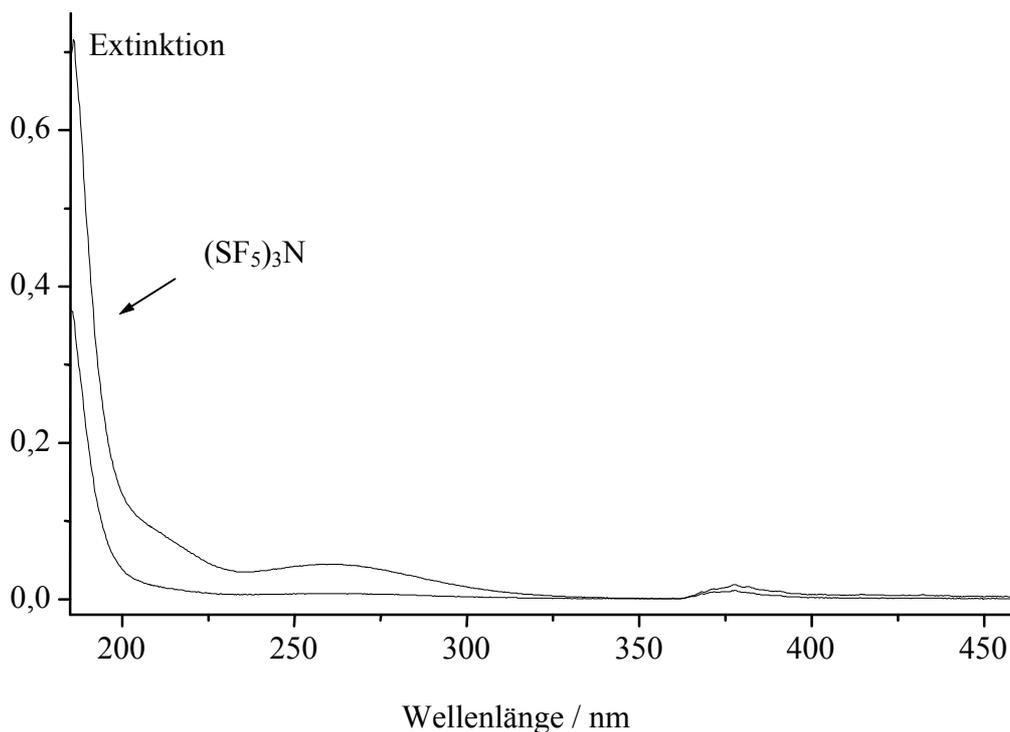
Gas	IR			Raman	
	Ar-Matrix	Ne-Matrix	I	fest	I
989	984,4*	988,7*	100	989	w
	972,5	976,9			
965	959,7	965,0	50		
909	905,1	908,5	6		
891	889,9	892,6	8	892	w
				873	w
				864	m
	801,8	803,5	3		
	795,3	796,9	1		
787	781,8	786,0	52		
				772	w
				738	s
				724	4
718	715,3	717,5	35		
				640	m
618	616,1	617,4	9		
590	589,0	590,2	9		
	580,0	581,0	2		
556	554,2	566,3	30		
				541	w
	529,0	530,0	0,1	530	w
				451	m
360		361,0		360	w
				274	w
				247	s
196				202	m-s
				162	w

* = Hauptbande bei Matrixaufspaltung

2.3.2 Das UV-Spektrum des $(\text{SF}_5)_3\text{N}$

Abbildung 5 zeigt zwei UV/Vis-Spektren des $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ im Bereich von 185 nm bis 460 nm. Man sieht zwei Absorptionsbanden. Die starke Absorptionsbande, dessen langwellige Flanke erst unterhalb von 200 nm ansteigt, nahm im Laufe des Experimentes ab. Diese Bande gehört zum $(\text{SF}_5)_3\text{N}$, welches sich in der Gaszelle zersetzt. Als Endprodukte der Zersetzung bleiben S_2F_{10} und N_2 übrig. Die zweite Absorptionsbande mit einem Maximum bei 260 nm gehört zum $(\text{SF}_5)_2\text{N}$. Diese Bande nimmt im Verlauf des Experimentes zu. Der dabei entstehende Stickstoff ist im Gegensatz zu den restlichen Produkten mit flüssigem Stickstoff nicht kondensierbar. Die bei dem Zerfall entstehenden Zwischenprodukte sind entweder sehr schwache UV/Vis-Absorber oder zu kurzlebig um detektiert zu werden

Abbildung 5: UV-Spektren des $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ bei 0,8 und 2,9 mbar und bei einer Küvettenlänge von 100 mm. Die Substanz ist mit N_2 und S_2F_{10} verunreinigt.



2.4 Kinetische Untersuchung zum Gasphasenzerfall von $(\text{SF}_5)_3\text{N}$

2.4.1 Versuchsaufbau und Durchführung

Aufbau: Untersuchungen zum Zerfall des $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ wurden mit Hilfe einer temperierbaren IR-Küvette aus Glas durchgeführt, die fest im Strahlengang des IR-Spektrometers IF 66v (Bruker) installiert ist. Die Küvette besteht in ihrer Länge aus einer Doppelwand, durch die sich temperierte Druckluft blasen läßt. Die beiden Enden der Küvette sind durch aufgeklebte Si-Scheiben abgedichtet. Der Umgebungsraum der Küvette im IR-Gerät ist während des Betriebes evakuiert. Über Glasleitungen läßt sich der innere Küvettenraum evakuieren und mit Gas befüllen. An der äußeren Küvettenwand ist ein Temperaturfühler (PT-100) angebracht.

Durchführung: Die IR-Küvette wird auf die gewünschte Temperatur gebracht. Dazu wird Preßluft durch einen Wärmeaustauscher (Kupferspiralrohr) und durch die doppelwandige Küvettenwand geblasen. Bis zum Einstellen des thermischen Gleichgewichtes wird ein evakuierter 250 mL-Kolben mit Young-VentilTM und Glaschliffverbindung an einer Vakuumapparatur mit 50 mbar $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ befüllt und anschließend mit flüssigem Stickstoff eingekühlt. Daraufhin werden 0,01 mmol gasförmigen Stickstoffs in den noch gekühlten Kolben expandiert und dieser anschließend an die temperierbare IR-Küvette angeschlossen. Alle Zwischenverbindungen werden evakuiert. Beim Auftauen des Kolben wird dieser im angeschlossenen Zustand immer wieder um 180° geschwenkt, so daß die Konvektion im Inneren den gasförmigen Stickstoff und das $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ vermischt. Nachdem das $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ im Kolben verdampft ist, wird die $(\text{SF}_5)_3\text{N} / \text{N}_2$ -Mischung in die Küvette expandiert und sofort ein IR-Spektrum registriert. Der Beginn der Messung ist t_0 für die Zerfallsreaktion. Da die Aufnahmezeit eines IR-Spektrums ca. 60 s beträgt, ist der Beginn der Messung der jeweilige Zeitpunkt t für die Zerfallskinetik. Der Zerfall des $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ wird solange durch IR-Spektren verfolgt, bis nur noch 10-20 % der Anfangsmenge übrig sind.

Die Messung wurde für verschiedene Temperaturen durchgeführt.

2.4.2 Auswertung

Anhand der zum $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ zugeordneten Bande um 787 cm^{-1} läßt sich dessen Zerfall quantitativ verfolgen, da diese nicht von S_2F_{10} -Banden überlagert wird und die zweitgrößte Bandenintensität besitzt. Als Maß für den Partialdruck des $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ dient die Höhe der Bande über dem Bandenfuß. Die Bandenhöhe über dem Bandenfuß zur Zeit t_0 sei p_0 . Der Anteil des nach der Zeit t verbliebenen $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ ergibt sich zu $p(t)/p_0$. Tabelle 3 zeigt die Meßwerte für den Temperaturbereich von 14-53 °C.

Tabelle 3: Daten der zeitlichen Konzentrationsänderung des $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ -Zerfalles in der Gasphase bei bestimmten Temperaturen sowie die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für den Zerfall erster Ordnung.

T= 53 °C		T= 50 °C		T= 40 °C		T= 37 °C	
t (s)	p/p ₀						
59	0,971	120	0,710	90	0,832	65	0,837
223	0,888	300	0,544	240	0,721	170	0,557
580	0,695	1020	0,345	1080	0,499	440	0,226
1114	0,504	3780	0,106	3360	0,222		
2808	0,200						
⇒ $k=5,74 \cdot 10^{-4}\text{ s}^{-1}$		⇒ $k=4,92 \cdot 10^{-4}\text{ s}^{-1}$		⇒ $k=3,90 \cdot 10^{-4}\text{ s}^{-1}$		⇒ $k=3,46 \cdot 10^{-4}\text{ s}^{-1}$	

T= 30 °C		T= 24 °C		T= 14 °C	
t (s)	p/p ₀	t (s)	p/p ₀	t (s)	p/p ₀
60	0,913	100	0,946	137	0,939
480	0,744	270	0,892	438	0,870
1200	0,604	750	0,793	810	0,810
2640	0,376	2870	0,546	1680	0,734
4440	0,199			3720	0,589
⇒ $k=3,41 \cdot 10^{-4}\text{ s}^{-1}$		⇒ $k=1,92 \cdot 10^{-4}\text{ s}^{-1}$		⇒ $k=1,24 \cdot 10^{-4}\text{ s}^{-1}$	

Für den Gasphasenzerfall wurde eine Reaktion erster Ordnung angenommen und für die jeweilige Temperatur wurde $\ln(p/p_t)$ gegen t aufgetragen. Die Meßpunkte ergeben annähernd eine Gerade, was die angenommene Reaktionsordnung unter diesen Bedingungen bestätigt. Abbildung 6 zeigt diese Auftragung für $T = 53\text{ °C}$. Die Steigung der besten Gerade durch die Meßpunkte ergibt als Betrag die Geschwindigkeitskonstante $k(T)$.

Abbildung 6: Auftragung von $\ln(p/p_0)$ versus Zeit (t/s) für den Gasphasenzerfall von $(SF_5)_3N$ bei einer Temperatur von 53 °C , die beste Gerade durch die Meßwerte sowie der 3σ -Bereich. Die negative Steigung ergibt $k = 5,74 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

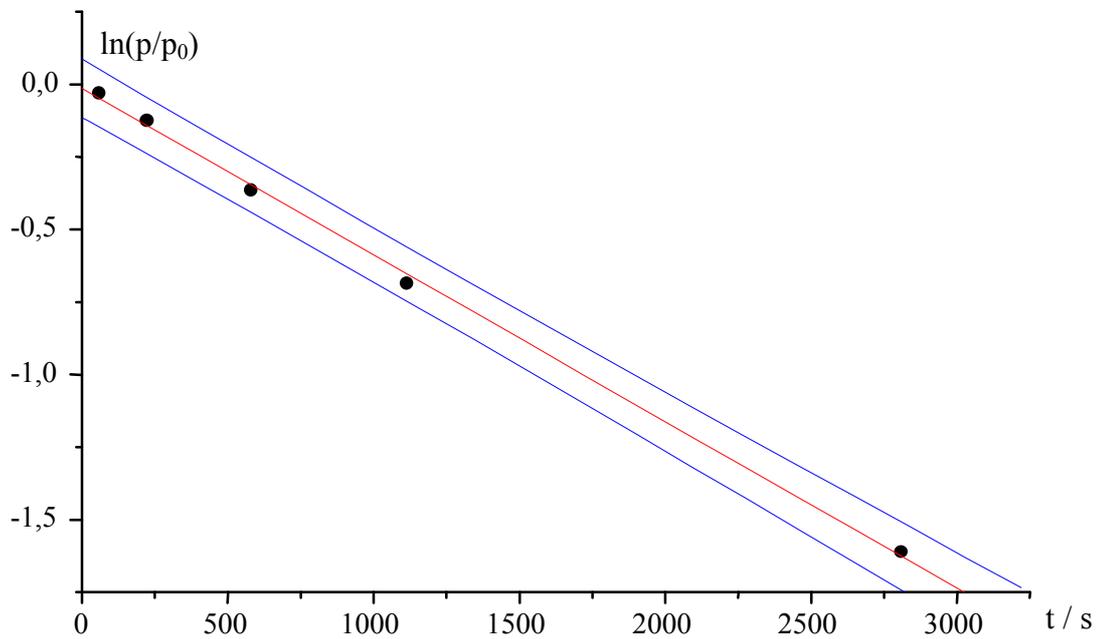
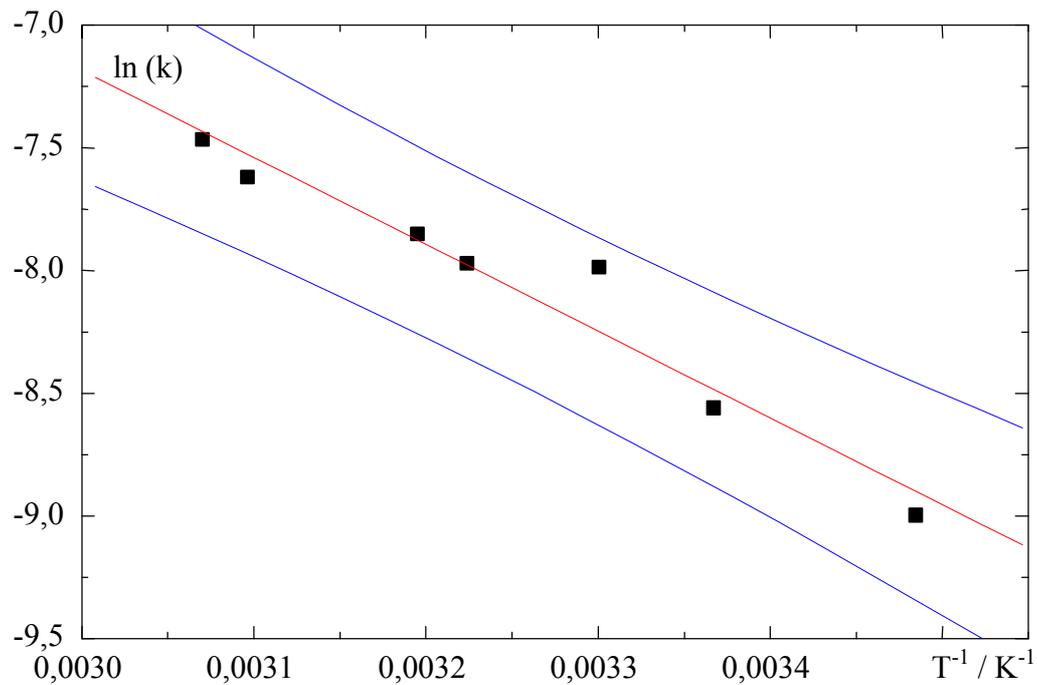


Abbildung 7: Arrhenius-Diagramm für den Zerfall von $(SF_5)_3N$ in der Gasphase in einem Temperaturbereich von $14\text{-}53\text{ °C}$, die beste Gerade durch die Meßwerte sowie der 3σ -Bereich.



Nach Arrhenius gilt $k = A e^{-E_a/RT}$. Durch Auftragen von $\ln(K)$ gegen $1/T$ muß sich eine Gerade ergeben, deren Steigung dem Wert $-E_a/R$ entspricht. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten werden in einem Arrhenius-Diagramm aufgetragen (siehe Abbildung 7). Aus der linearen Regression ergibt sich eine Steigung von $m = -3536 \text{ K}^{-1}$ mit einem relativen Fehler von $\pm 11 \%$. Dies entspricht einer Aktivierungsenergie für den unimolekularen Zerfall des $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ von $E_a = 29,4 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Da dieser Wert für die Aktivierungsenergie E_a sehr klein ist, ist die Existenz des $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ erstaunlich. Folgende Tabelle zeigt einen Vergleich von Aktivierungsenergien.

Tabelle 4: Vergleich der Aktivierungsenergien ausgewählter Reaktionen.

	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$
$(\text{SF}_5)_3\text{N} \rightarrow (\text{SF}_5)_2\text{N} + \text{SF}_5$	30 ^a
$2 \text{ N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4 \text{ NO}_2 + \text{O}_2$	88 ^[7]
$\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	250
$\text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow 2 \text{ CH}_3$	384

a: diese Arbeit

Kapitel 3

Bis(pentafluorosulfuryl)amin- Radikal, $(\text{SF}_5)_2\text{N}$

3.1 Bildung des $(\text{SF}_5)_2\text{N}$

Zur Herstellung des $(\text{SF}_5)_2\text{N}$ wird reines $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ bei einem Druck von 10 mbar durch eine auf 100 °C erwärmte U-Rohrfalle geleitet und in einer zweiten nachgeschalteten U-Rohrfalle auskondensiert. Das Gemisch aus $(\text{SF}_5)_3\text{N}$, $(\text{SF}_5)_2\text{N}$ und S_2F_{10} wird durch fraktionierende Kondensation (-50, -80, -196°C) aufgetrennt. Das $(\text{SF}_5)_2\text{N}$ bleibt mit S_2F_{10} in der mittleren Falle. Aufgrund der ähnlichen Siedepunkte (Dampfdruckkurven) von $(\text{SF}_5)_2\text{N}$ und S_2F_{10} lassen sich die beiden Stoffe nicht vollständig voneinander trennen. Selbst bei den Fraktionierungen entsteht aus $(\text{SF}_5)_2\text{N}$ auch S_2F_{10} . Wird $(\text{SF}_5)_2\text{N}$ in einer Vakuumapparatur umkondensiert, entsteht in geringen Mengen wieder $(\text{SF}_5)_3\text{N}$.

3.2 Tieftemperatur-Ramanspektrum des (SF₅)₂N-Radikals

Vom Amin (SF₅)₃N und dem Aminradikal (SF₅)₂N wurden bei tiefen Temperaturen Raman-Spektren aufgenommen. Das Kernstück der Meßzelle ist ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter Kühlfinger aus Metall, der außen verspiegelt ist. Auf den Kühlfinger lassen sich Substanzen aus einem Vorratsgefäß aufkondensieren. Durch Drehen des Kühlfingers läßt sich die ausgefrorene Substanz in den Strahlengang des Raman-Gerätes drehen.

Im Fall des (SF₅)₂N wurde beim Aufdampfen auf den Kühlfinger dieser in kurzen Zeitabständen um wenige Grad verdreht, so daß sich eine Reihe von Fraktionen mit einer Anreicherung der schwerer flüchtigen Substanzen (S₂F₁₀) ergab. Aus dieser Serie ließen sich alle gemessenen Banden in zwei Gruppen mit jeweils gleicher relativer Bandenintensität innerhalb der Gruppe einteilen. Auf diese Weise konnten die Banden dem S₂F₁₀ und (SF₅)₂N zugeordnet werden. Tabelle 5 zeigt die Wellenzahlen und qualitativen Bandenintensitäten des (SF₅)₂N.

3.3 Untersuchung des möglichen Gleichgewichtes zwischen (SF₅)₂N und (SF₅)₂NN(SF₅)₂

Ein weiteres Anliegen des Tieftemperaturexperiments bestand darin, durch Tempern der Substanz das mögliche^[8] Gleichgewicht

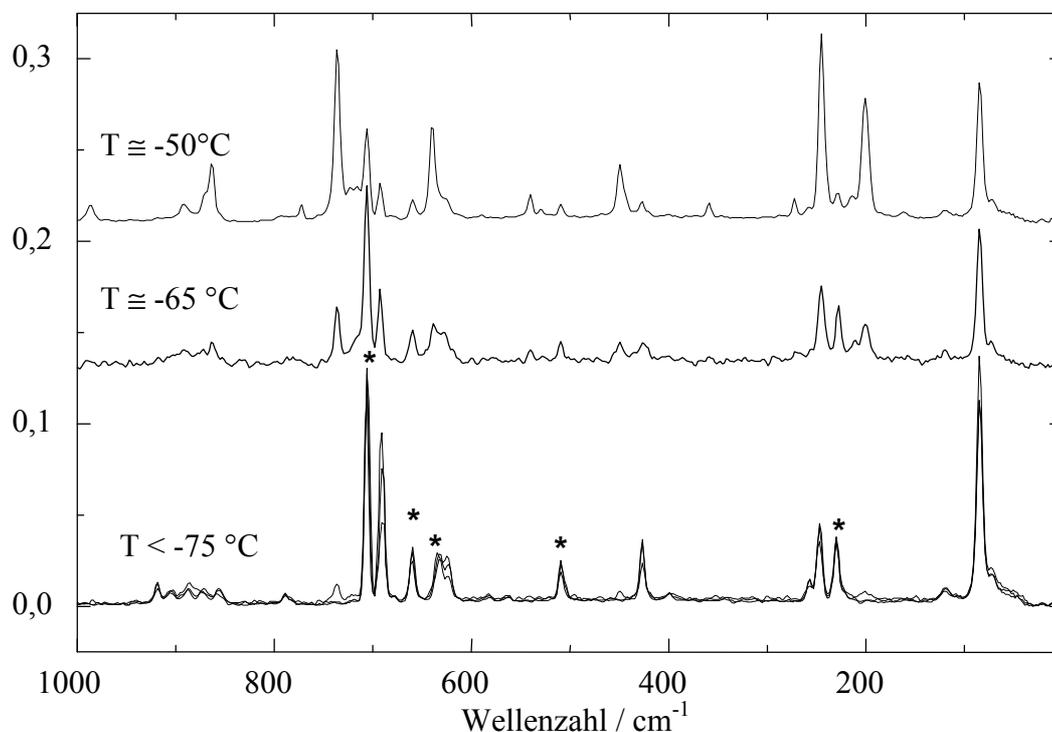


zu beobachten. Zu diesem Zweck ließ man den Kühlfinger unter ständigem Registrieren von Ramanspektren über einen Zeitraum von 45 min langsam erwärmen. Mit Hilfe eines Temperaturfühlers (PT100) wurde die Temperatur des Kühlfingers gemessen. Die Meßdauer eines Ramanspektrums betrug 2 min. In dieser Zeit änderte sich die Temperatur des Kühlfingers um ca +5 °C. Abbildung 8 zeigt die erhaltene

Reihe von Raman-Spektren. Bei einer Temperatur von -75 °C beginnen die dem $(\text{SF}_5)_2\text{N}$ zugeordneten Banden an Intensität zu verlieren und sind bei -45 °C völlig verschwunden. Während dieser Zeit ließ sich keine neu hinzugekommene Bande beobachten. Nach dem Abdampfen des $(\text{SF}_5)_2\text{N}$ steigen die Banden des $(\text{SF}_5)_3\text{N}$, welches bei diesem Experiment als Verunreinigung zugegen war, sprunghaft. In den nachfolgend registrierten Spektren verringerten sich auch die Banden des $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ wieder. Bei einer Temperatur des Kühlfingers von -27 °C ließen sich keine Banden mehr beobachten. Das sprunghafte Ansteigen der Banden des $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ im Temperaturintervall von -50 °C bis -45 °C ist nur dadurch zu erklären, daß das verflüchtigte $(\text{SF}_5)_2\text{N}$ nicht mehr einen Teil des Lichtes streuen konnte. Auf diese Weise wurde nur eine Erhöhung der Konzentration von $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ vorgetäuscht.

Unter diesen Bedingungen hat sich kein $(\text{SF}_5)_2\text{NN}(\text{SF}_5)_2$ gebildet. Diese Annahme läßt sich machen, da man ansonsten die Raman-Bande der charakteristische NN-Schwingung des schwerer flüchtigen Dimeren bei 1400 cm^{-1} hätte registrieren müssen.

Abbildung 8: Reihe von Raman-Spektren, die beim Erwärmen von festem $(\text{SF}_5)_2\text{N}$ registriert worden sind. Die dem $(\text{SF}_5)_2\text{N}$ zugeordneten Banden sind mit * markiert.



3.4 IR-Spektrum des $(\text{SF}_5)_2\text{N}$ -Radikals

Für das 13-atomige $(\text{SF}_5)_2\text{N}$ mit C_1 -Symmetrie ergeben die Auswahlregeln 33 Normalschwingungen, die alle IR-aktiv sind. Für eine einfachere Schwingungszuordnung wird eine höhere Symmetrie als die vorhandene C_1 -Symmetrie angenommen. Dafür werden die beiden SF_5 -Gruppen des $(\text{SF}_5)_2\text{N}$ auf Deckung und in symmetrischer Stellung zur m_y -Ebene gedreht, wodurch sich eine C_{2v} -Symmetrie ergibt. Die axialen F-Atome der beiden SF_5 -Gruppen können dabei jeweils zu zweit in oder alle außerhalb der m_y -Ebene stehen. Für den ersten Fall lautet die irreduzible Darstellung der Schwingungsformen

$$\Gamma_{\text{vib}} = 10 a_1 (\text{IR, Ra p}) + 7 a_2 (\text{Ra dp}) + 9 b_1 (\text{IR, Ra dp}) + 7 b_2 (\text{IR, Ra dp})$$

und für den letzteren Fall

$$\Gamma_{\text{vib}} = 11 a_1 (\text{IR, Ra p}) + 6 a_2 (\text{Ra dp}) + 10 b_1 (\text{IR, Ra dp}) + 6 b_2 (\text{IR, Ra dp}).$$

Die 33 Normalschwingungen des $(\text{SF}_5)_2\text{N}$ teilen sich in 12 Valenz- und 21 Deformationsschwingungen auf. *Valenzschwingungen:* Bei den Valenzschwingungen gibt es analog zum SF_5Cl pro SF_5 -Gruppe 4 $\nu(\text{SF}_{\text{eq}})$ -Schwingungen, die sich mit den Schwingungsformen $\nu_s(\text{SF}_4 \text{ eq})$ (IR, Ra p), $\nu_{\text{as}}(\text{SF}_4 \text{ eq})$ (IR, Ra dp) und die zweifach entartete $\nu(\text{SF}_4 \text{ eq})$ (Ra dp) beschreiben lassen. Die Banden der $\nu(\text{SF}_4 \text{ eq})$ -Schwingungen einer SF_5 -Gruppe ist jeweils mit den der anderen überlagert. Aus den 8 $\nu(\text{SF}_{\text{eq}})$ -Schwingungen sind daher 3 IR-aktive Banden zu erwarten. Die restlichen vier Valenzschwingungen des $(\text{SF}_5)_2\text{N}$ -Radikals lassen sich im Fall der Kopplung von $\nu(\text{F}_{\text{ax}}\text{S})$ und $\nu(\text{SN})$ durch $\nu_s(\text{NS}_2)$ (IR, Ra p), $\nu_{\text{as}}(\text{NS}_2)$ (IR, Ra dp), $\nu_s(\text{NSF}_{\text{ax}})$ (Ra p) und $\nu_{\text{as}}(\text{NSF}_{\text{ax}})$ (IR, Ra dp) beschreiben, woraus insgesamt 6 IR-aktive Valenzschwingungen zu erwarten sind. Falls die Schwingungen der beiden axialen Bindung $\text{F}_{\text{ax}}\text{S}$ und NS wie beim SF_5Cl aufgrund unterschiedlicher Kraftkonstanten nicht koppeln, lauten die Schwingungsbeschreibungen $\nu(\text{SF}_{\text{ax}}) = \nu'(\text{SF}_{\text{ax}})$, $\nu_{\text{as}}(\text{SNS})$ sowie $\nu_s(\text{SNS})$. $\nu(\text{SF}_{\text{ax}})$ sollte sich als starke, $\nu_s(\text{SF}_4)$ als schwache IR-Bande zeigen, weil bei letzterer die Änderung des Dipolmoments sehr klein ist. Auch in diesem Fall ergeben sich drei IR-aktive Schwingungsbanden, wobei es zu insgesamt 6 IR-aktiven Valenzschwingungen kommt. Die Komplexität der Schwingungszuordnung für ein $(\text{SF}_5)_2\text{N}$ mit idealisierter

C_{2v} -Symmetrie macht deutlich, daß eine höhere Symmetrie in diesem Fall die Zuordnung nicht vereinfacht. Aus diesem Grund werden die Wellenzahlen der Schwingungsbanden des $(SF_5)_2N$ gemäß C_1 -Symmetrie des Betrages nach aufgelistet.

Abbildung 9: IR-Spektrum des $(SF_5)_2N$ in der Gasphase bei 0,5 und 2,5 mbar.

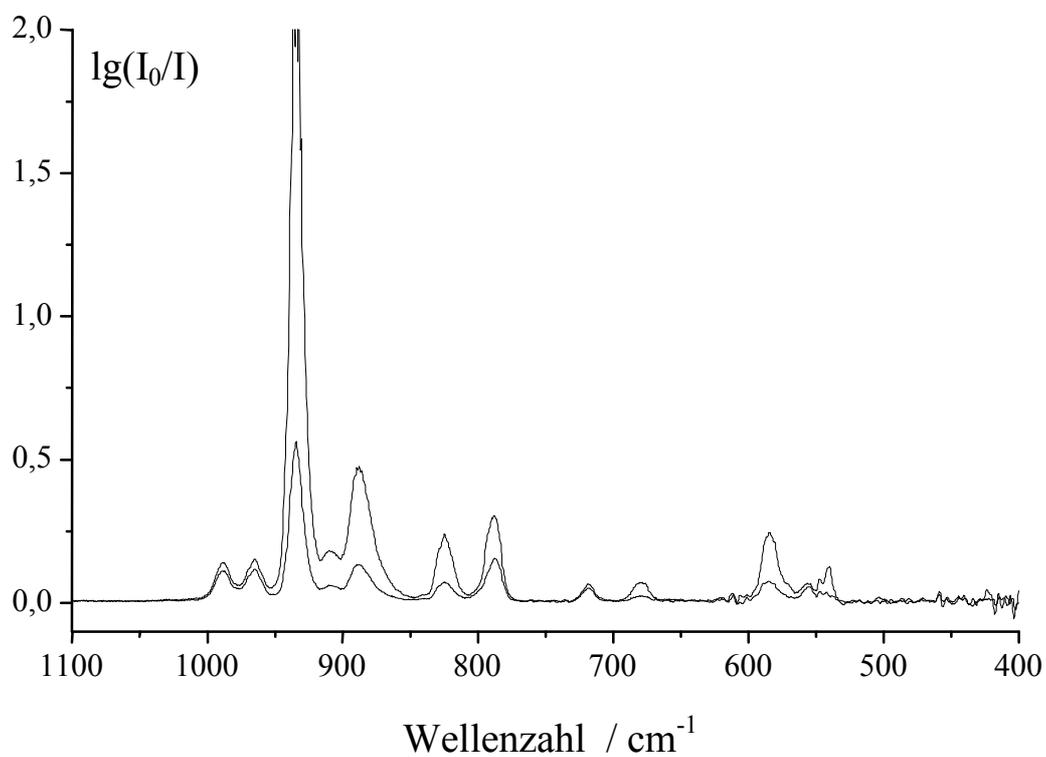


Tabelle 5: Beobachtete Wellenzahlen (cm^{-1}) der IR-Bandenpositionen des $(\text{SF}_5)_2\text{N}$ -Radikals, isoliert in Neon- und Argonmatrix sowie in der Gasphase und der Raman-Bandenpositionen des festen $(\text{SF}_5)_2\text{N}$ -Radikals.

Ar	IR			Raman	
	Ne	I	Gas	fest	I
1289,0	1293,3	0,3			
959,0					
930,7					
920,8	936,0	100	932		
914,5	926,4				
909,9	909,3	7	910		
895,1	898,8				
893,5	896,5	12			
882,4	886,9	29	886		
874,2	876,9	25			
786,2	789,6	21	792		
705,1	705,8	0,8		706	s
676,9	678,3	5	679		
				661	w
				635	w
586,9	587,7				
581,1	582,6	25	584		
572,9	574,3	2			
561,1	562,4	0,8			
				509	w
495,7	496,0	0,3			
				229	w

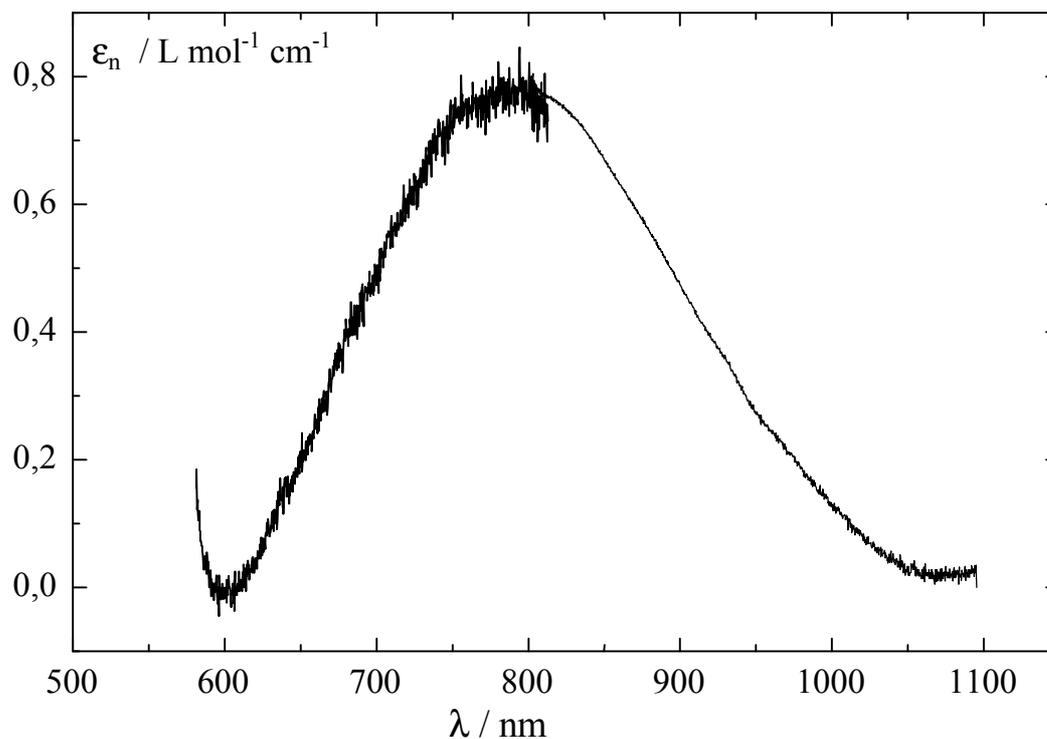
3.5 UV/Vis-Spektrum von $(\text{SF}_5)_2\text{N}$

Abbildung 10 zeigt das Gas-Vis-Spektrum des $(\text{SF}_5)_2\text{N}$. $(\text{SF}_5)_2\text{N}$ besitzt eine breite Absorption im Bereich von 590 nm bis ca. 1070 nm mit einem Maximum bei 780 nm. Aufgrund des breiten Flügels im rotwelligen Bereich der Absorptionsbande erscheint die kondensierte Substanz in der Komplementärfarbe blau. Es wurde die gesamte zur Verfügung stehende Menge an $(\text{SF}_5)_2\text{N}$ vermessen. Schon beim Befüllen der Küvette mit $(\text{SF}_5)_2\text{N}$ wurden Spektren registriert. In Abbildung 10 sind zwei Aufnahmen aus den

zwei Meßbereichen 590-800 nm und 800-1100 nm zu sehen. Bei dem abgebildetem Spektrum im Bereich 800-1100 nm lag ein Druck von 9,5 mbar vor, der Bereich von 590-800 nm ist aufgrund einer geringen $(\text{SF}_5)_2\text{N}$ -Konzentration verrauscht.

Bei einer anderen Messung wurden zur Bestimmung des Extinktionskoeffizienten 60 mbar $(\text{SF}_5)_2\text{N}$ bei einer Küvettenlänge von 100 mm vermessen. Wegen der nicht abtrennbaren Verunreinigungen lies sich der Partialdruck des $(\text{SF}_5)_2\text{N}$ und somit auch dessen Absorptionsvermögen nur abschätzen. Der molare, natürliche Extinktionskoeffizient hat eine Größenordnung von $\epsilon_{n(780\text{ nm})} = 0,8 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Es handelt sich somit um einen schwachen Absorber.

Abbildung 10: Vis-Spektrum des $(\text{SF}_5)_2\text{N}$ -Radikals. Das dargestellte Spektrum wurde aus zwei verschiedenen Messungen (590-800 und 800-1100 nm) gewonnen.



Kapitel 4

Das Pentafluorosulfuryl-Radikal,

SF₅

4.1 Einleitung

SF₅-Radikale spielen bei der Synthese vieler SF₅-Verbindungen und bei elektrischen Entladungen in SF₆-gefüllten Hochspannungsanlagen eine wichtige Rolle. Wegen ihrer kurzen Lebensdauer ließen sich aber ihre molekülphysikalischen Eigenschaften nicht näher untersuchen. Die Struktur des SF₅-Radikals wurde durch ab initio-Rechnungen unterschiedlich vorhergesagt^[9,10]. Lediglich einige IR-Banden der matrixisolierten Radikale wurden gemessen^[11,12].

Smardzewski et al. fanden bereits 1976 bei Photolyseexperimenten von matrixisolierten SF₅X-Verbindungen (X=F, Cl, Br, SF₅) zwei neue IR-Banden bei 812 und bei 552 cm⁻¹. Die gleichen Banden konnten bei der Reaktion von SF₄ mit F-Atomen in Matrix beobachtet werden und wurden daher dem SF₅ zugeordnet^[11]. Erst Jahre später gelang es Andrews et al., durch eine Gasphasenreaktion zwischen F-Atomen und Schwefeldampf mit nachfolgender Isolierung der Produkte in Ar-Matrix eine zweite Bande des SF₅-Radikals bei 885 cm⁻¹ zu beobachten. Ferner wurden die entsprechenden beiden Banden des ³⁴SF₅ vermessen^[12].

Bei Untersuchungen von Elektronenaustauschreaktionen wurde die Ionisierungsenergie des SF_5 zu $E_{\text{ion}} = 9,60 \pm 0,05 \text{ eV}$ und die Dissoziationsenergie von $\text{SF}_5\text{-F}$ zu $E_{\text{diss.}} = 4.0 \text{ eV}$ bestimmt^[13,14].

Die neusten Berechnungen der SF_5 -Struktur (siehe Tabelle 6) unterscheiden sich geringfügig voneinander. Alle sagen eine C_{4v} -Symmetrie für das SF_5 -Radikal voraus, lediglich die Lage des S-Atoms bezüglich der quadratischen Ebene der äquatorialen F-Atome ist ungewiß. Ältere Rechnungen ergeben sogar eine zweite stabile Form mit D_{3h} -Symmetrie^[15], die jedoch in den neueren Rechnungen widerlegt wurde. Die berechneten Geometrieparameter sind in Tabelle 6 aufgelistet.

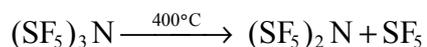
Die zahlreichen Literaturstellen täuschen darüber hinweg, daß bisher nur sehr wenig experimentelle Daten über SF_5 -Radikale vorliegen. Für eine Charakterisierung fehlen noch wichtige Daten wie das vollständige Schwingungs- und UV-Spektrum und deren Zuordnung. Einige zusätzliche Daten konnten im Rahmen dieser Arbeit ermittelt werden.

Tabelle 6: Berechnete Geometrieparameter (pm, °) des SF_5 -Radikals.

	MP2/6-31G* ^[16]	MP2/6-31G ^[15]	MP2/6-31G* ^[9]	HF/6-31G* ^[10]
r(S-F _{ax})	203,1	158,0	157,7	154,0
r(S-F _{eq})		162,5	162,3	158,5
∠(F _{ax} SF _{eq})	94,5	91,4	91,4	91,2

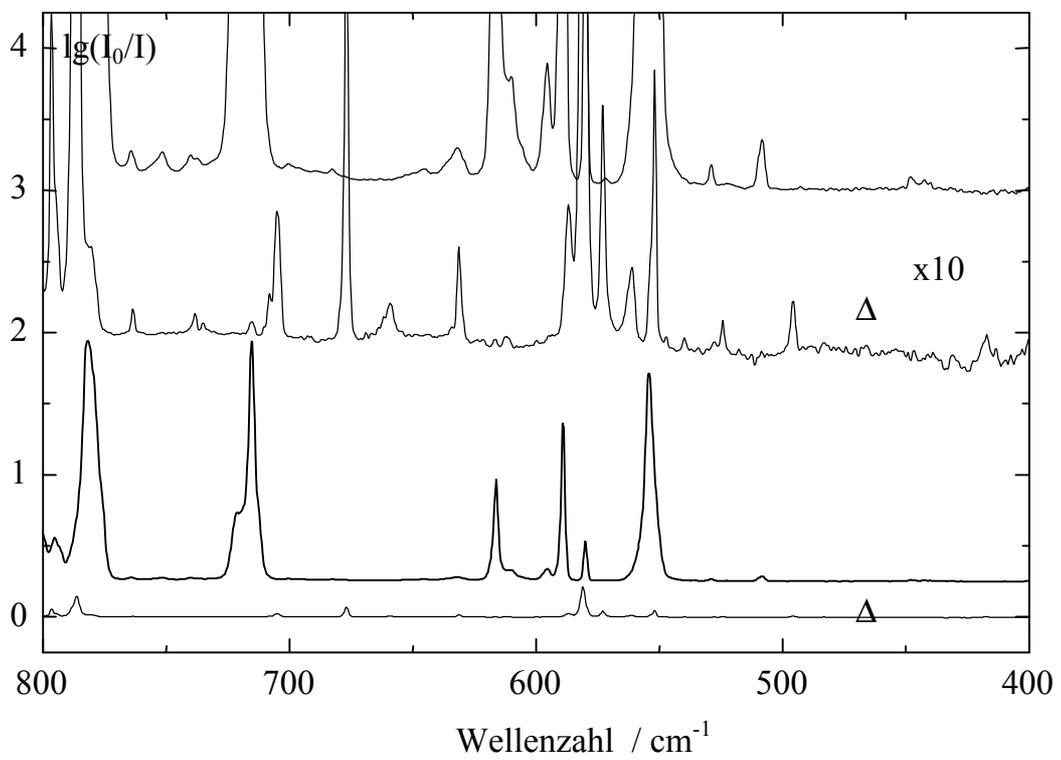
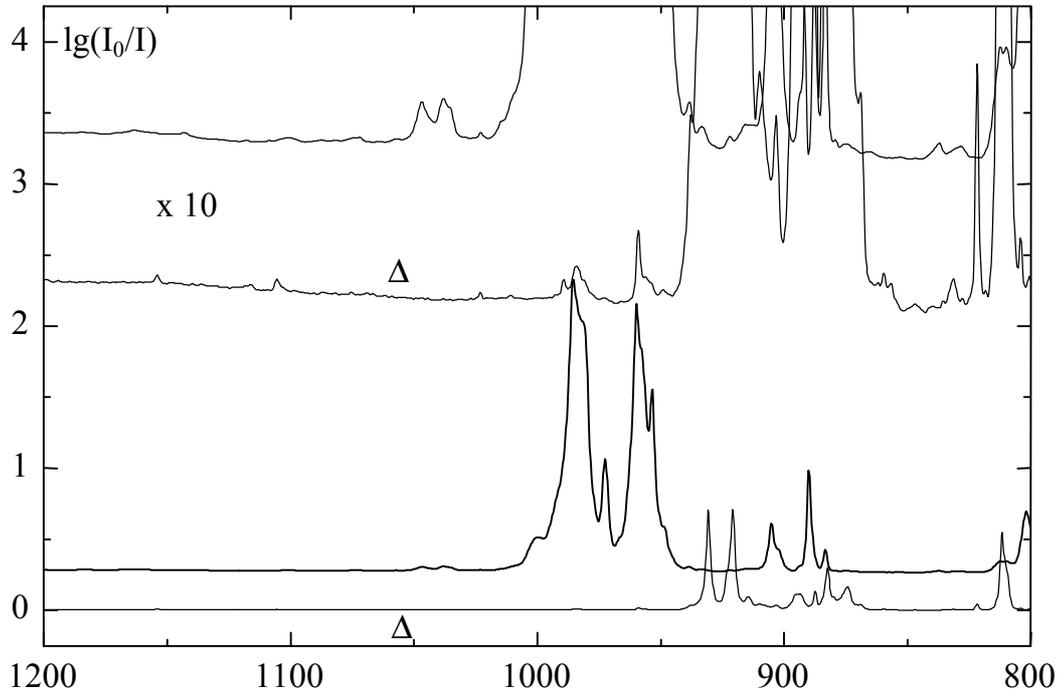
$(\text{SF}_5)_3\text{N}$ wurde als Quelle für matrixisolierte SF_5 -Radikale benutzt, da bereits bekannt war, daß es thermisch leicht in $(\text{SF}_5)_2\text{N}$ und S_2F_{10} zerfällt. Es war daher wahrscheinlich, daß durch Vakuumpyrolyse einer Mischung aus $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ und Neon (1:500) und anschließendem Ausfrieren primär entstehende SF_5 -Radikale isoliert werden könnten. Später gelang auch die erfolgreiche Bildung von SF_5 -Radikalen aus S_2F_{10} (Kapitel 4.3). Der Vorteil von S_2F_{10} gegenüber $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ als SF_5 -Quelle ist die hohe Selektivität dieser Reaktion, da als primäres Produkt nur SF_5 entsteht. Aufgrund der höheren Pyrolysetemperatur von 400 °C treten allerdings auch die Folgeprodukte SF_4 und SF_6 auf.

4.2 Die Vakuum-Blitz-Pyrolyse von $(\text{SF}_5)_3\text{N}$



Eine U-Rohrfalle aus Glas wurde an einer Vakuumapparatur mit 1 mmol $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ befüllt und anschließend an die in Abbildung 33 dargestellte Pyrolysevorrichtung angeschlossen. Um einen Gasstrom, beladen mit einigen ‰ $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ -Dampf zu erzeugen, leitet man im Vakuum über die auf -65°C temperierte Substanz Argon und läßt das Gasgemisch schließlich durch die Pyrolysevorrichtung auf den Matrixträger strömen. Die Strömungsgeschwindigkeit des Ar-Gases und der Dampfdruck des Amins bei -65°C bestimmen das Mischungsverhältnis beider Gase, welches idealer Weise zwischen 1:500 und 1:1000 liegt.

Abbildung 11: IR-Spektren von $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ und der mit Δ markierten Pyrolyseprodukte (200 °C) isoliert in Ar-Matrix.



4.3 Die Pyrolyse von S_2F_{10}

In ein 1L-Stahlgefäß der der Matrixisoliationsapparatur zugehörigen Vakuumapparatur wird 1 mbar S_2F_{10} expandiert und auf 500 mbar mit dem entsprechendem Inertgas (Neon, Argon) aufgefüllt. Die Matrixisoliationsapparatur ist wie in Abbildung 33 mit der Pyrolysevorrichtung gekoppelt. Der Matrixträger wird auf 6 (Ne-Matrix) bzw. 15 K (Ar-Matrix) gekühlt und IR-Spektren des blanken Trägers vermessen. Anschließend wird 1 mmol des Gasgemisches ($\Delta p = 25\text{-}30$ mbar bei $V_{\text{ges}} = 1,1$ l) durch die auf 400 °C geheizte Pyrolysedüse auf den Matrixträger innerhalb von 30 min. aufgedampft. Ein Teil des S_2F_{10} wird homolytisch gespalten. Die entstehenden SF_5 -Radikale können dimerisieren oder durch einen Fluoraustausch zu SF_4 und SF_6 reagieren oder auch im Inertgas isoliert ausgefroren werden. Durch Variation der Pyrolysetemperatur und der Aufdampfgeschwindigkeit (Verweilzeit der Spezies in der Reaktionszone) wird das Verhältnis der matrixisolierten Spezies S_2F_{10} , SF_6 , SF_5 und SF_4 verändert, was die Zuordnung der zum SF_5 gehörigen Schwingungsbanden im IR-Bereich erleichtert. Nachfolgend wird zum ersten Mal die vollständige Zuordnung der Schwingungsbanden des SF_5 -Radikals angegeben und mit einer ab initio-Rechnung verglichen.

Abbildung 12: IR-Spektren von S_2F_{10} und von bei 400 °C pyrolysierten (mit Δ markiert) S_2F_{10} isoliert in Ar-Matrix.

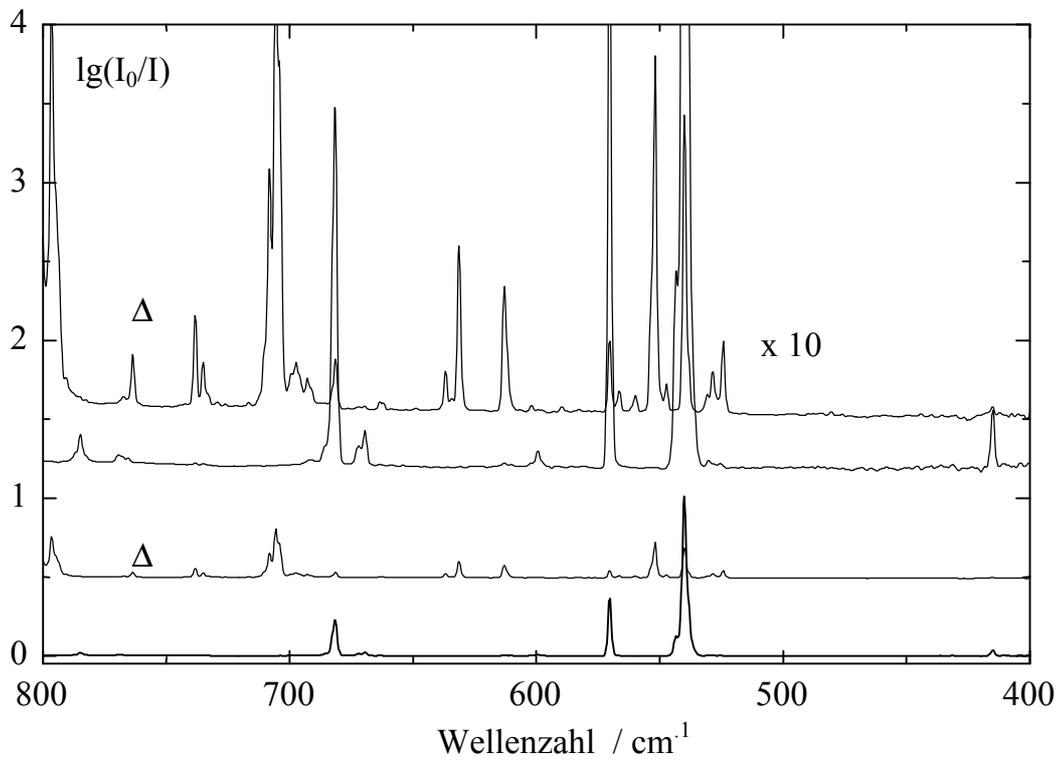
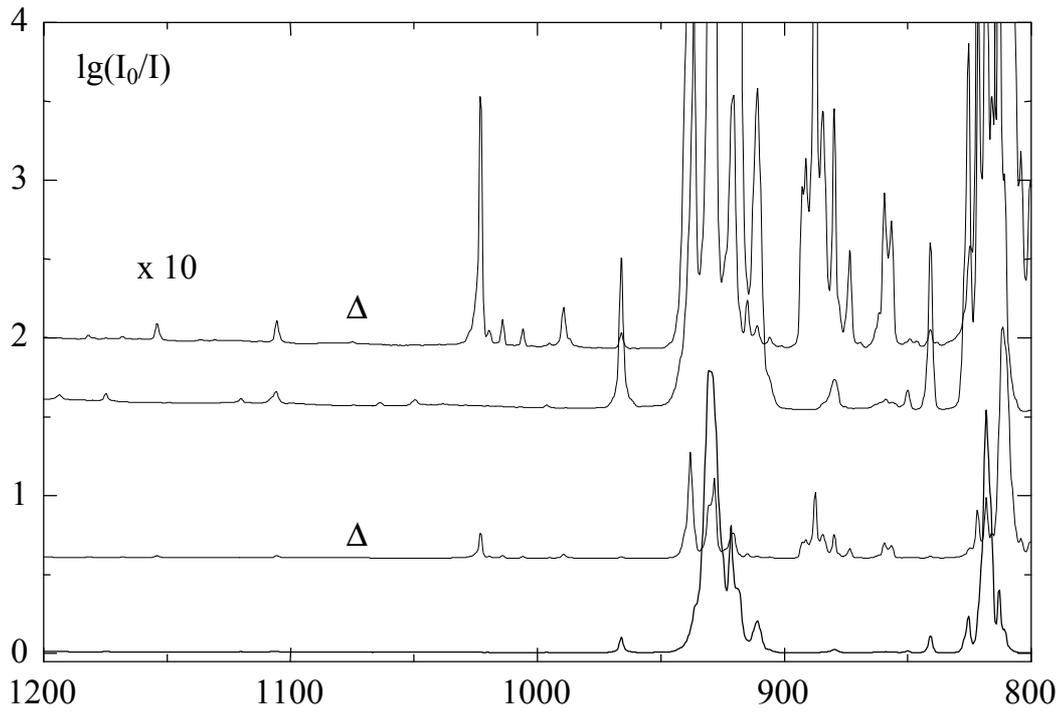


Tabelle 7: Wellenzahlen und relative Intensitäten der Pyrolyseprodukte von $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ und S_2F_{10} isoliert in Ar- und Ne-Matrix und $(\text{SF}_5)_2\text{N}$ in Gasphase.

Pyrol. $(\text{SF}_5)_3\text{N}$			Pyrol. S_2F_{10}			Spezies
Ar(200°C)	Ne(300°C)	I	Ar	Ne	I	
1438,9	1445,3	0,12	1438,9	1445,3	1,4	SF_5
1391,2	1396,6	0,20	1391,2	1396,6	1,5	SF_5
1289,0	1293,3	0,21				$(\text{SF}_5)_2\text{N}$
1154,1	1157,4 1155,2	0,10	1154,1	1157,4 1155,2	0,3	SF_5
1105,6	1108,3 1105,7	0,20	1105,6	1108,3 1105,7	0,5	SF_5
			1023,0 1014,1 1005,4	1027,7 1018,7 1010,4	3	SiF_4
			989,3	992,9 991,0	0,8	SF_6
	988,7	3				$(\text{SF}_5)_3\text{N}$
			966,0	969,8	0,6	S_2F_{10}
	965,0	1,5				$(\text{SF}_5)_3\text{N}$
959,0						$(\text{SF}_5)_2\text{N}$
			-	944,9 sh	13	
			938,1	942,6		SF_6
	936,0		931,0 928,3* 920,6 915,0 911,0	936,1* 931,0 928,3 924,9 919,6 912,0	60	$\text{S}_2\text{F}_{10} +$ $^{34}\text{SF}_6$
930,7 920,8 914,5	936,0 ! 926,4	100				$(\text{SF}_5)_2\text{N}$
909,9	909,3	7				$(\text{SF}_5)_2\text{N}$
895,1 893,5	898,8 896,5	12				$(\text{SF}_5)_2\text{N}$
			892,7sh 891,3sh	-		?
887,4	891,7	2,3	887,4*	891,7*	16	SF_5
			884,4	888,2 sh		SF_4
			879,8	882,3 880,9		?
882,4	886,9	15				$(\text{SF}_5)_2\text{N} ?$
874,2	876,9	13				$(\text{SF}_5)_2\text{N}$
			873,5	877,3	0,8	$^{34}\text{SF}_4$ (885)
	859,7	0,9	859,4 856,6	859,9	2,6	SF_4
			840,6	841,5	1,2	S_2F_{10}
			824,7	826,7	0,5	S_2F_{10}

Pyrol. (SF ₅) ₃ N			Pyrol. S ₂ F ₁₀			Spezies
Ar(200°C)	Ne(300°C)	I	Ar	Ne	I	
821,8	824,4	4	821,8	824,2	10	S ₂ F ₁₀
			818,2 815,9 sh	822,7		
811,7	818,0	32	811,6	817,8	100	SF ₅
	809,3	0,3	804,2	809,5	1	³⁴ SF ₅
	804,4	2,9	800,3	804,4		SF ₄
796,5	802,0		796,5	802,0	8	³⁴ SF ₅
786,2	789,6	17				(SF ₅) ₂ N
	785,0	0,8				(SF ₅) ₃ N
			763,6	764,6	0,8	?
			738,2	740,9	0,6	SF ₄ + SF ₆
			735,0			SF ₄ + SF ₆
	722,1 719,9 717,7	3				(SF ₅) ₃ N
705,1	705,8	0,7				(SF ₅) ₂ N
			708,2 705,6 704,3	722,8 720,3*	9	SF ₄
			697,4 692,8	709,9 707,5	0,6	³⁴ SF ₄
			681,4	683,6	1,7	S ₂ F ₁₀
676,9	678,3	5				(SF ₅) ₂ N ?
659,1	659,0	0,6				
			636,7	637,8	0,3	? + SF ₆
631,3	633,0	1,0	631,3	633,0	2,2	SF ₅
	613,4	0,3	613,0	613,4	2	SF ₆
	590,3 ^{sh}					(SF ₅) ₃ N
586,9	587,7	0,3				(SF ₅) ₂ N
581,1	582,6	22				(SF ₅) ₂ N
572,9	574,3	1,6				(SF ₅) ₂ N
			570,3	571,4	2	S ₂ F ₁₀
			566,4	567,2	0,1	SF ₆
561,1	562,4	0,7				(SF ₅) ₂ N
			559,8	562,5	0,1	SF ₆
	556,3	0,2				(SF ₅) ₃ N
551,9	553,4	2,2	551,8	553,4	5,4	SF ₅
			547,2	548,7	0,04	SF ₄
	543,3	0,4	540,0	543,4	10	S ₂ F ₁₀
			530,7 sh 528,5	530,2	0,4	SF ₄
524,3	524,6	0,3	524,2	524,7	1	SF ₅
495,7	496,0	0,7				(SF ₅) ₂ N
			415,1	415,2	0,2	S ₂ F ₁₀
			384,3	387,2		SF ₅

4.4 Das Schwingungsspektrum von SF₅

Die irreduzible Darstellung der Schwingungsformen für SF₅ mit C_{4v}-Symmetrie lautet wie auch bei den Molekülen ClF₅ und BrF₅

$$\Gamma_{\text{vib}} = 3 a_1 (\text{IR, Ra p}) + 2 b_1 (\text{Ra dp}) + 1 b_2 (\text{Ra dp}) + 3 e (\text{IR, Ra dp}).$$

Nur die Schwingungen der Rassen *a*₁ und *e* sind IR-aktiv, weshalb maximal 6 Banden im IR-Spektrum erwartet werden können. Die Schwingungsformen des SF₅-Radikals lassen sich formal auch vom SF₅Cl ableiten. Bei Abstraktion des Cl-Atoms fallen die Schwingungen ν_{S-Cl} (*a*₁) und δ_{F-S-Cl} (*e*) weg, wodurch sich auch die oben genannte irreduzible Darstellung ergibt.

Tabelle 8 zeigt die Ergebnisse aller gemessenen SF₅-Grundschiebungen mitsamt ihrer Zuordnung gemäß der C_{4v}-Symmetrie. Es konnten alle 6 erwarteten IR-Schwingungsbanden beobachtet werden. Zum Vergleich sind die bisher bekannten gemessenen Literaturwerte sowie die aus der HF/6-31G*-Rechnung stammenden Werte angegeben.

In Tabelle 9 sind die beobachteten Wellenzahlen der Grundschiebungsbanden des SF₅-Radikals den Schwingungsdaten vergleichbarer Moleküle gegenübergestellt, die allesamt C_{4v}-Symmetrie aufweisen.

Abbildung 13: Vergleich von berechneten und beobachteten Bandenpositionen des SF₅-Radikals. a) Pyrolyseprodukte von S₂F₁₀ isoliert in Ar-Matrix, die dem SF₅-Radikal zugeordneten Banden sind mit Strichen gekennzeichnet. b) Wellenzahlen der aus der HF/6-31G*-Rechnung vorhergesagten Bandenpositionen mit angepassten relativen Intensitäten.

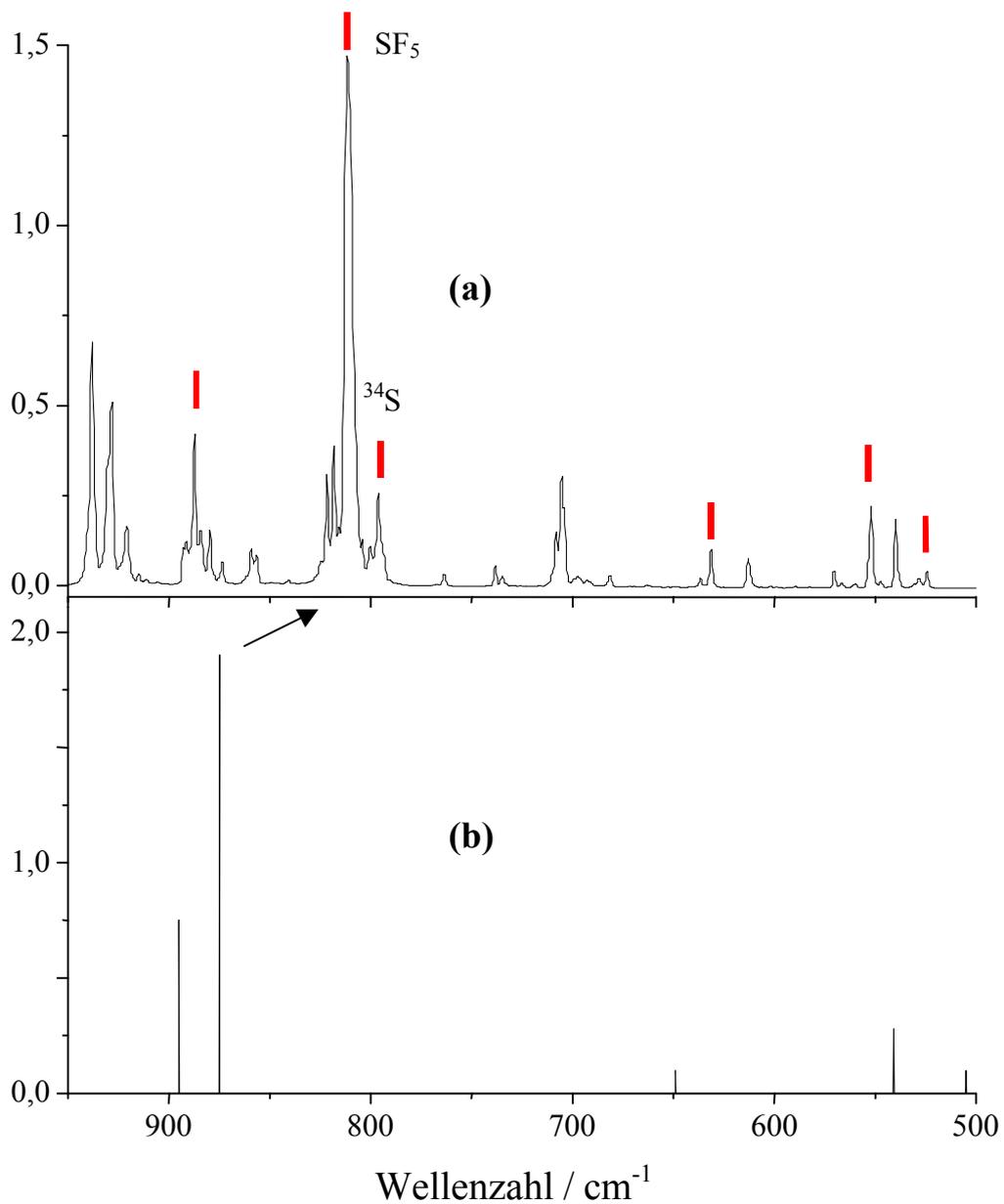


Tabelle 8: Positionen (cm^{-1}) und relative Intensitäten der beobachteten SF_5 -Grundschwingungen im Vergleich mit Literaturwerten.

gemessen				Literatur			Zuordnung gemäß C_{4v} -Sym	
Ne Matrix		Ar Matrix		Ar Matrix ^[11,12]		MP2/6-31G* ^[10]		
³² SF ₅	I	³² SF ₅	³⁴ SF ₅	³² SF ₅	³⁴ SF ₅	³² SF ₅		
891,7	15	887,4	873,6	884,5	873,3	895	ν_1	a_1
633,0	3	631,3				649	ν_2	a_1
553,4	7	551,9		552		541	ν_3	a_1
-		-				446	ν_4	b_1
-		-				616	ν_5	b_2
-		-				235	ν_6	b_2
817,8	100	811,7	796,5	813,1	796,8	875	ν_7	e
524,2	1	524,2				505	ν_8	e
387,2	0,6	384,3				345	ν_9	e

Tabelle 9: Vergleich der Wellenzahlen der Fundamentalschwingungen von SF_5 und ClF_5 , SF_5^- , SF_5Cl und SF_5O^- .

SF ₅	ClF ₅	SF ₅ ⁻	Zuordnung		SF ₅ Cl	SF ₅ O ⁻	Zuordnung	
891,7	709	796	ν_1	νSF_{ax}	855	722	ν_1	
633,0	538	522	ν_2	$\nu_s\text{SF}_4$	707	697	ν_2	a_1
553,4	480	496	ν_3	δSF_4	602	506	ν_3	
-	480	435	ν_4	νSF_4				b_1
-	346	269	ν_5	δSF_4	M	M		M
-	375	342	ν_6	δSF_4				
817,8	732	590	ν_7	$\nu_{\text{as}}\text{SF}_4$	909	780	ν_{10}	
524,2	-	(435)	ν_8	$\delta\text{FSF}_{\text{ax}}$	597	607	ν_{11}	e
387,2	296	241	ν_9	δSF_2	441	325	ν_{12}	

4.5 Das photochemische Verhalten von SF₅

Matrixisoliertes SF₅ wurde mit einer 150W Wolfram/Halogen- bzw. einer Hg-Mitteldrucklampe und zwischengeschalteten Langpaß- / H₂O-Filtern jeweils 10 min photolysiert. Nach Einwirkung von Licht >720 nm (>610, >495, >280, >225 nm) lassen sich keine Veränderung gegenüber dem Ausgangsspektrum registrieren. Eine Abnahme der SF₅-Banden ist selbst bei einer 10-minütigen Photolyse mit der Hg-Dampf Lampe ohne Filter sehr gering. Dieses erstaunliche Verhalten spielt bei der Diskussion (Kapitel 5.6) eines möglichen Ozonabbaus durch SF₅-Radikale eine tragende Rolle. In den folgenden Kapiteln wird auf die Reaktion von SF₅-Radikalen mit O₂ und O₃ eingegangen.

Kapitel 5

SF₅ / Sauerstoff-Verbindungen

5.1 Die Pyrolyse von S₂F₁₀ in Gegenwart von O₂

Für die Untersuchung der Reaktion zwischen SF₅ und O₂ wurde ein Gemisch aus S₂F₁₀ und O₂ im Verhältnis 1:500 bei 400 °C pyrolysiert, als Matrix eingefroren und anschließend IR-spektroskopisch untersucht. Für Vergleiche wurde dasselbe Gasmisch als Matrix ohne vorherige Pyrolyse IR-spektroskopisch vermessen. Es ergab sich, daß durch die Pyrolyse von S₂F₁₀ in Gegenwart von O₂ eine neue Spezies entsteht. Eine direkte Reaktion zwischen S₂F₁₀ und Sauerstoff ist recht unwahrscheinlich und wurde bisher noch nicht beobachtet. Daher muß es sich bei der neuen Spezies um ein Produkt aus dem bei der Pyrolyse entstehenden SF₅ und O₂ handeln. Die stabilen Spezies SF_xO_y wie SO₂F₂, SOF₄, SOF₂, SO₃, SF₄, SF₆ sind bekannt und ließen sich durch Vergleich mit den bekannten IR-Spektren ausschließen. Aus chemischer Sicht wären die Spezies SF₅OO und SF₅O die wahrscheinlichsten Produkte, wobei das IR-Spektrum des SF₅O nicht mit diesen neuen IR-Banden übereinstimmt. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß SF₅ mit O₂ gemäß



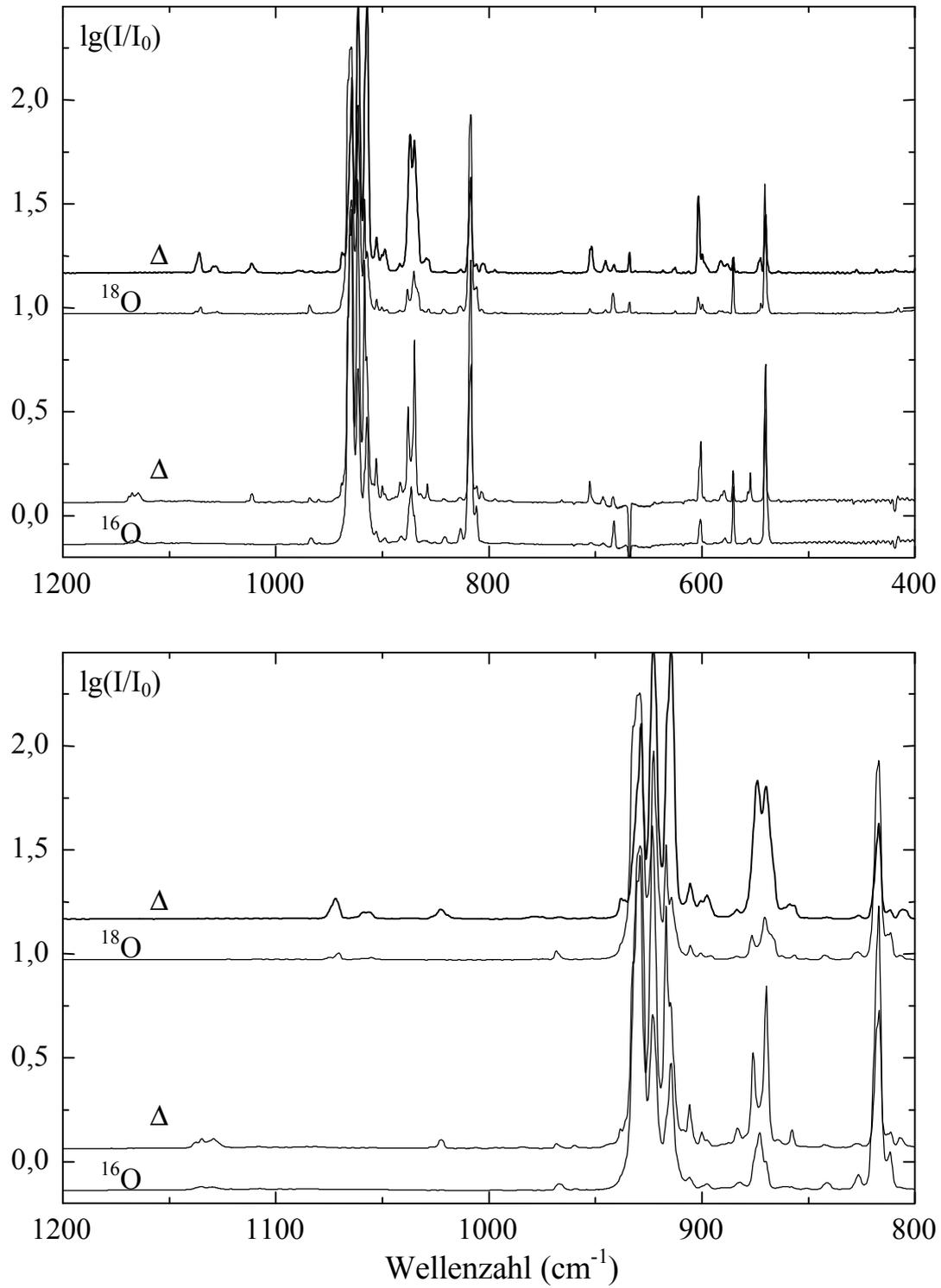
reagiert. Die gleiche Reaktion wurde anschließend mit ¹⁸O₂ durchgeführt. Anhand der beobachteten ^{16/18}O-Verschiebung der Schwingungsbanden des SF₅OO läßt sich erkennen, daß es sich um ein Molekül mit einem S-O-Fragment handelt. Im folgenden sind die IR-Spektren dieser Matrixexperimente als Abbildung und nebenstehend als

Tabelle zu sehen. Die erwartete O-O-Schwingung zwischen 1100 und 1400 cm^{-1} liegt bei 1135 cm^{-1} für $\nu(^{16}\text{O}^{16}\text{O})$ und bei 1073 cm^{-1} für $\nu(^{18}\text{O}^{18}\text{O})$. Sie reagiert besonders stark auf die Isotopsubstitution. Für ein 2-atomiges Molekül vereinfacht sich die Produktregel zu

$$\nu_{^{18}\text{O}^{18}\text{O}} \approx \nu_{^{16}\text{O}^{16}\text{O}} \sqrt{\frac{16}{18}}$$

Die somit geschätzte Bandenlage von $\nu(^{18}\text{O}^{18}\text{O}) = 1070 \text{ cm}^{-1}$ trifft gut mit der beobachteten überein. Nachfolgende Bestrahlungen des matrixisolierten SF_5OO ergab, daß es sich wie das SF_5 um eine außerordentlich photostabile Verbindung handelt.

Abbildung 14: IR-Spektren von S_2F_{10} und von den reagierten Pyrolyseprodukten isoliert in O_2 -Matrix.



Fortsetzung: Abbildung 14.

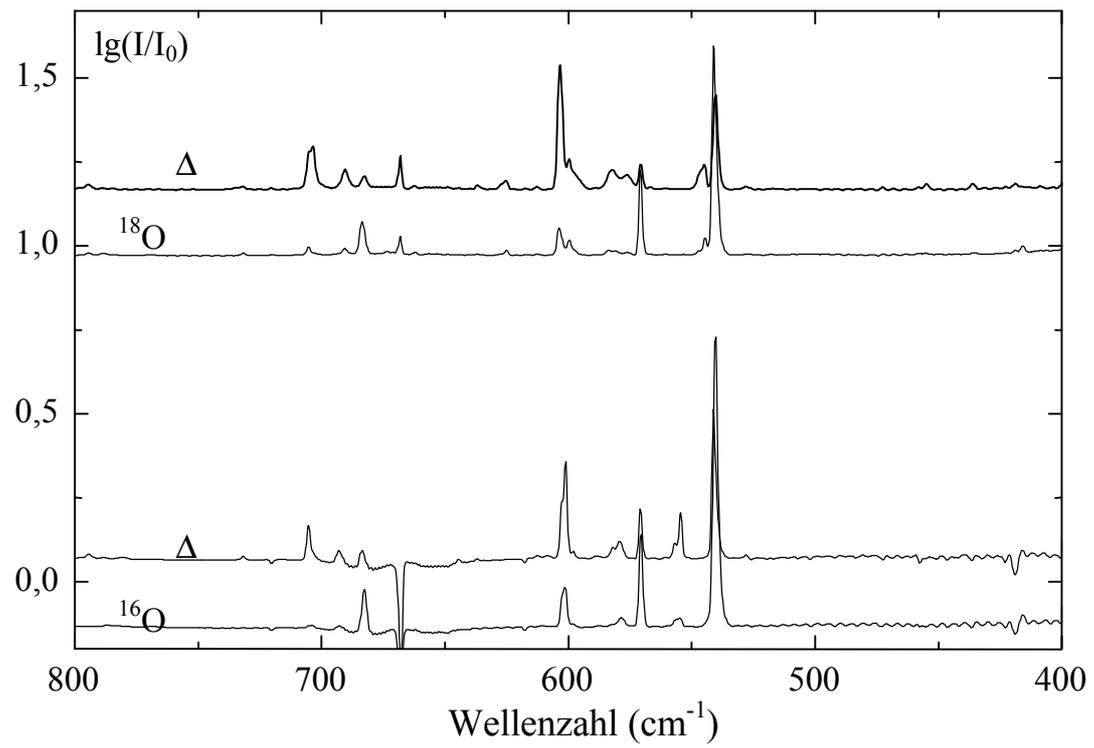


Tabelle 10: Positionen (cm^{-1}), relative Intensitäten und Zuordnung der IR-Banden der Pyrolyseprodukte ($T=370\text{ }^\circ\text{C}$) von S_2F_{10} isoliert in $^{16}\text{O}_2$ - und $^{18}\text{O}_2$ -Matrix.

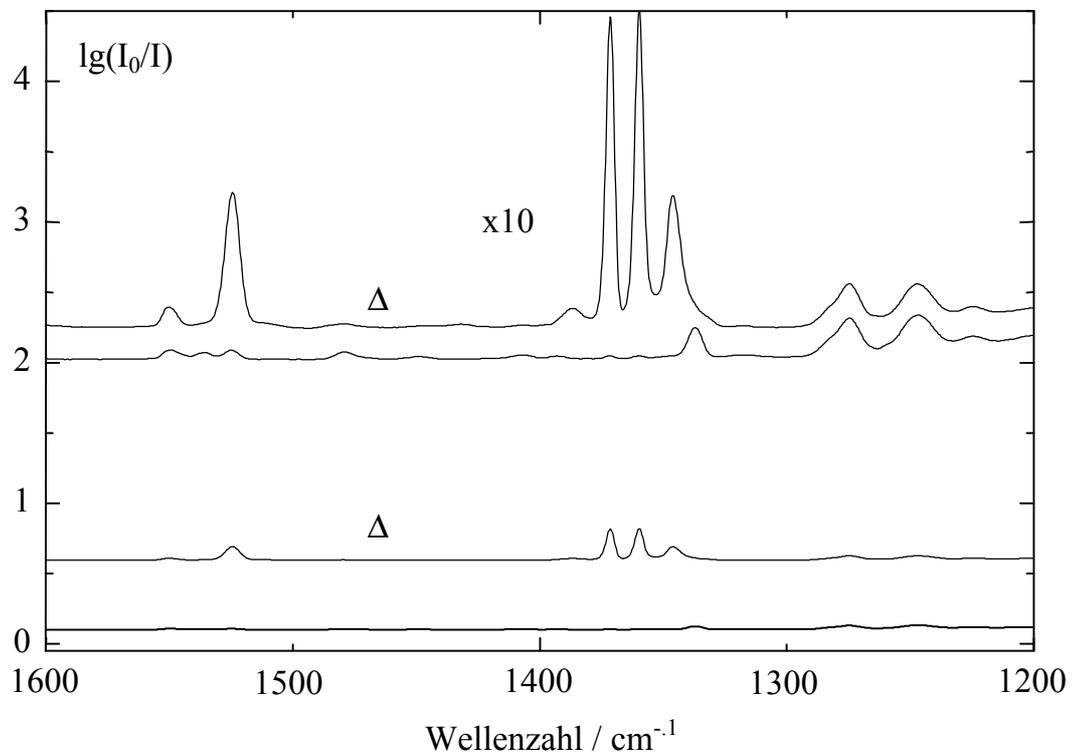
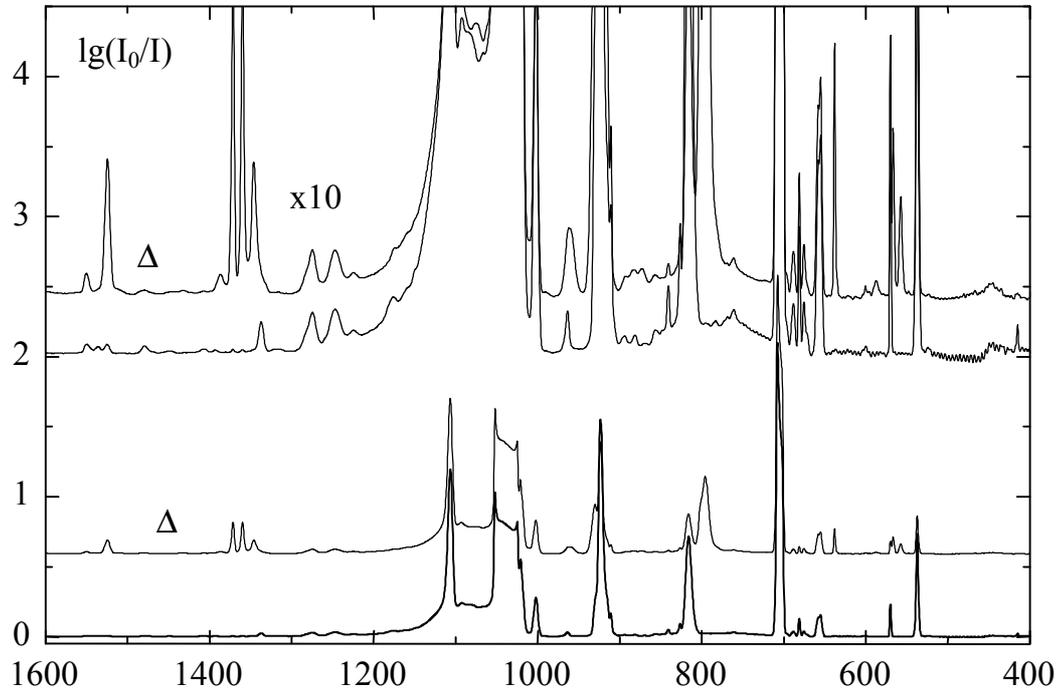
$^{16}\text{O}_2$ -Matrix		$^{18}\text{O}_2$ -Matrix		Zuordnung
Wellenzahl	I	Wellenzahl	I	
1137,5 1134,8 1129,3	6	1072,6 1056,5	15	SF₅OO
1022,4	1,7	1022,4	6	SiF ₄
968,3	0,7	968,3		S ₂ F ₁₀
938,2 Fuß	100	937,9 Fuß	100	S ₂ F ₁₀
930,3 sh		930,3 sh		S ₂ F ₁₀
929,1		928,6		+ SF₅OO
923,3	74	922,8	118	SF₅OO
916,9 914,8 sh	61	914,5	123	SF₅OO S ₂ F ₁₀
905,9	4	905,6	6	SF₅OO
900,1	2	897,7	3	SF₅OO
883,4	1,4			SF ₄
875,9	18	874,0	61	SF₅OO
869,8	28	869,9	61	SF₅OO
864,3	0,1			
857,8	3	857,8	5	SF ₄
842,7	0,5	-		S ₂ F ₁₀
827,0	1	827,1	1	S ₂ F ₁₀
816,8 811,4	33	817,0 811,7	38	S ₂ F ₁₀
807,3	2	805,9	4	SF₅OO
794,4	0,4	794,2	0,7	S ₂ F ₁₀
731,7	0,7	732,5?	0,2	SF₅OO
705,3	3,3	703,5	12	SF ₄
693,0	2	690,5	4	SF₅OO
683,4	2	682,5	2	S ₂ F ₁₀
601,1	5	603,4?	7	SF₅OO
598,0 Fuß		599,7 Fuß		S ₂ F ₁₀ ,
582,0	3	582,2	5	SF₅OO
579,3		576,2	3	SF₅OO
570,8	6	570,6	3	S ₂ F ₁₀ ,
556,8 554,5	1	544,9	6	SF₅OO
541,2	29	540,4	16	S ₂ F ₁₀ ,

I: normiertes Bandenintegral, zwischen 2000-1300 cm^{-1} sind viele kleine Banden von Wasser zu sehen, welche das Auffinden von zusätzlichen Banden in diesem Bereich unmöglich machen.

5.2 Die Pyrolyse von S_2F_{10} in Gegenwart von O_3

In gleicher Weise wie die Experimente von SF_5 mit O_2 wurde das Verhalten von SF_5 gegenüber O_3 untersucht. Zu diesem Zweck wurde eine Mischung aus S_2F_{10} bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ pyrolysiert und auf dem Matrixträger ausgefroren. Ein IR-Spektrum der nicht pyrolysierten Mischung wurde als Referenz registriert. *Ergebnis:* Nach der Pyrolyse von S_2F_{10} in Ozon ließ sich kein SF_5 -Radikal mehr nachweisen. Es muß folglich mit dem Ozon reagiert haben. Im folgenden sind die IR-Spektren dargestellt. Es lassen sich neu entstandene IR-Banden beobachten, die hauptsächlich der bekannten Spezies SF_4O zuzuordnen sind. *Erklärung:* Da S_2F_{10} unter diesen Bedingungen nicht selbst mit Ozon reagiert, muß es sich um eine Reaktion zwischen dem SF_5 -Radikal und dem Ozon handeln. Dabei ist die Bildung des vermutlich sehr instabilen und noch unbekanntes SF_5OOO -Radikals denkbar, welches spontan in SF_5O und O_2 zerfällt. Bei der Pyrolysetemperatur von $400\text{ }^\circ\text{C}$ könnte in diesem Fall SF_5O weiter in das thermodynamisch stabilere SF_4O zerfallen. Diese Vermutung gab Anlaß dazu, das bisher unbekanntes Radikal SF_5O in Matrix zu isolieren und zu studieren.

Abbildung 15: IR-Spektren von S_2F_{10} und von den reagierten Pyrolyseprodukten isoliert in Ozonmatrix.



Fortsetzung Abbildung 15: IR-Spektren von S_2F_{10} und von den reagierten Pyrolyseprodukten isoliert in Ozonmatrix.

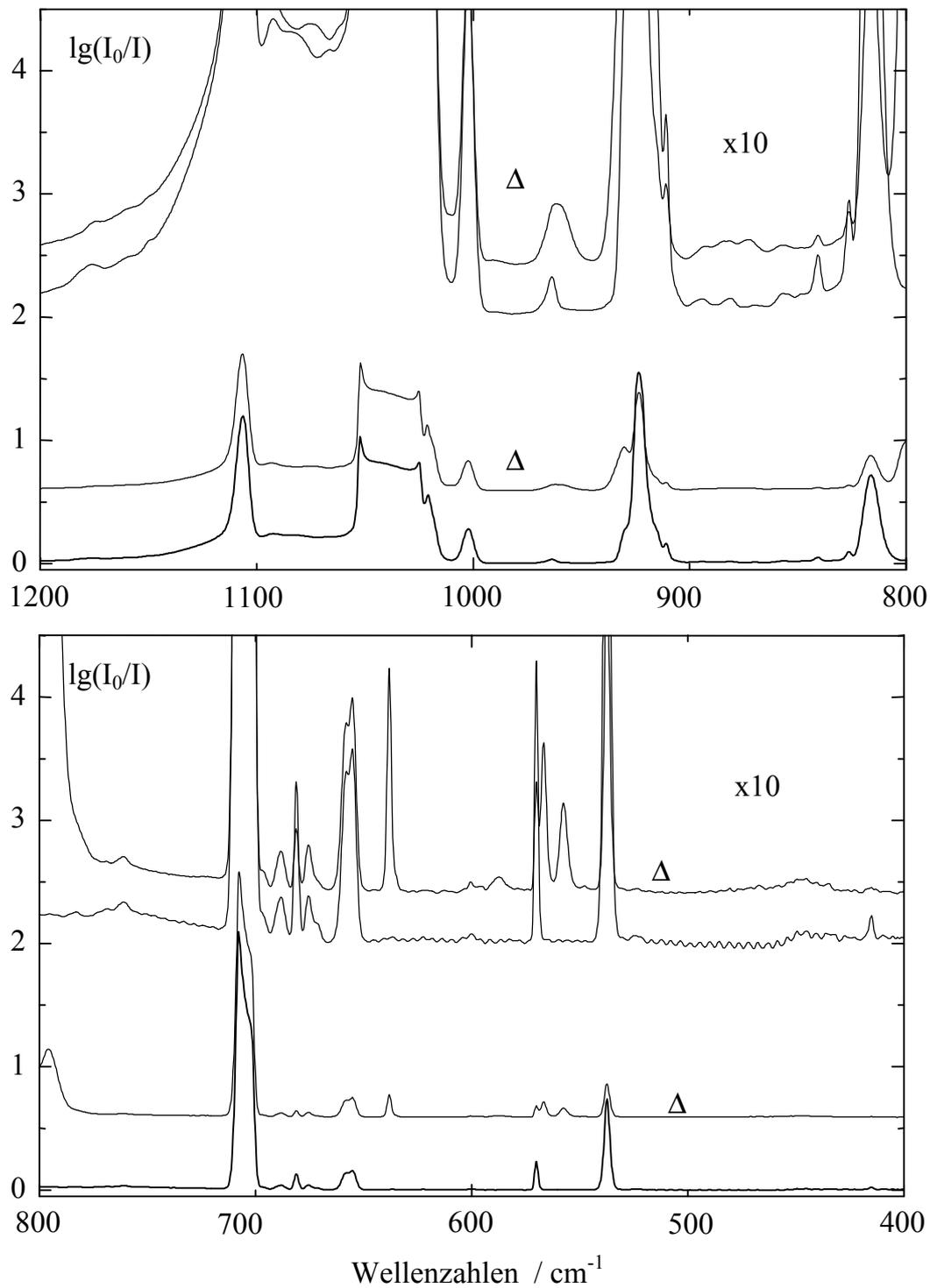


Tabelle 11: Wellenzahlen (cm^{-1}) und relative Intensität der Schwingungsbanden von S_2F_{10} und seiner Pyrolyseprodukte isoliert in Ozon-Matrix.

Wellenzahl	I		Zuordnung
	$\text{S}_2\text{F}_{10}/\text{O}_3$	Pyr.: $\text{S}_2\text{F}_{10}/\text{O}_3$	
1550,4	0,3	2	O_2
1524,4	0,2	15	O_2
1371,4		18	OSF_4
1359,7		21	OSF_4
1346,1		17	OSF_4
933,1		48	OSF_4
923,6	100	100	S_2F_{10}
910,9	4,7	4	S_2F_{10}
840,7	0,8	0,5	S_2F_{10}
826,4	2	2	S_2F_{10}
816,2	49	46	S_2F_{10}
801,3			OSF_4
795,8		131	OSF_4
681,1	2	2	S_2F_{10}
638,1		9	OSF_4
570,0	4	4	S_2F_{10}
566,6		7	OSF_4
557,5		6	OSF_4
537,4	20	17	S_2F_{10}
415,1	0,4	0,3	S_2F_{10}

5.3 Die Pyrolyse von SF_5OOSF_5

Durch Pyrolyse von $\text{SF}_5\text{OOSF}_5 / \text{Ar}$ (1:500) entsteht eine neue Spezies, bei der es sich um SF_5O handeln muß, da es zu allen anderen denkbaren Produkten IR-spektroskopisch keine Übereinstimmung gibt. Bei einer Pyrolysetemperatur von $250\text{ }^\circ\text{C}$ gelang die Spaltung der O-O-Einfachbindung, die die schwächste Bindung im Molekül darstellt. In Tabelle 12 sind die Positionen (cm^{-1}) und relativen Intensitäten

der beobachteten IR-Banden aufgelistet. Abbildung 16 zeigt das IR-Spektrum der (SF₅OOSF₅ / Ar)-Mischung und das der Pyrolyseprodukte. Durch anschließende Photolyse der Matrix mit Hilfe einer Hg-Mitteldrucklampe zeigte sich, daß die Spezies SF₅O etwa so photostabil ist wie SF₅. Bei einer 5 minütigen Photolysedauer ohne Kantenfilter konnte keine merkliche Abnahme der SF₅O-Banden beobachtet werden.

Die irreduzible Darstellung der Schwingungsformen von SF₅O lautet $\Gamma_{\text{vib}} = 4 a_1 (\text{IR, Ra p}) + 2 b_1 (\text{Ra dp}) + 1 b_2 (\text{Ra dp}) + 4 e (\text{IR, Ra dp})$. Es werden im IR-Bereich maximal acht Banden erwartet. Im registrierten IR-Bereich oberhalb 400 cm⁻¹ konnten jedoch lediglich sechs Banden dem SF₅O zugeordnet werden. Ursachen für die zwei fehlenden Banden können sein, daß die Intensität der Banden zu schwach ist, daß die Banden unterhalb von 400 cm⁻¹ liegen, daß Banden zufällig entartet sind und daß die Bande von Banden anderer Moleküle überlagert wird.

Fazit: SF₅O läßt sich durch Blitzpyrolyse einer (SF₅OOSF₅ / Ar)-Mischung als matrixisoliertes Molekül generieren. Es entsteht vermutlich auch als kurzlebiges Zwischenprodukt bei der Reaktion von SF₅-Radikalen mit Ozon. Es ist außerordentlich photostabil.

5.4 Die Pyrolyse von SF₅OOSF₅ in Gegenwart von O₂

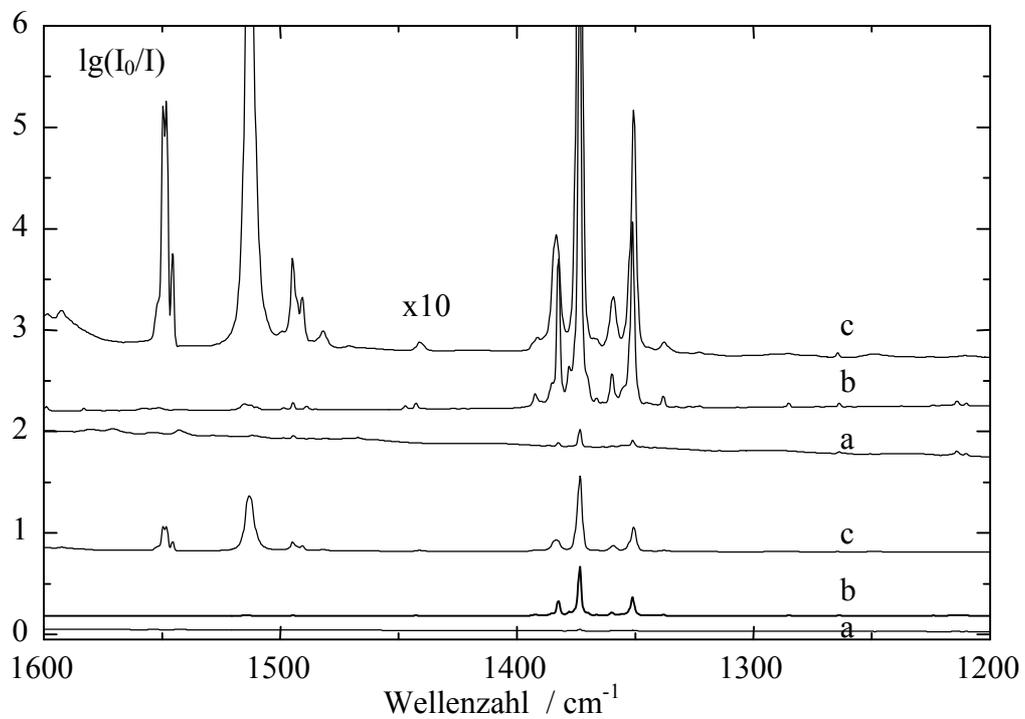
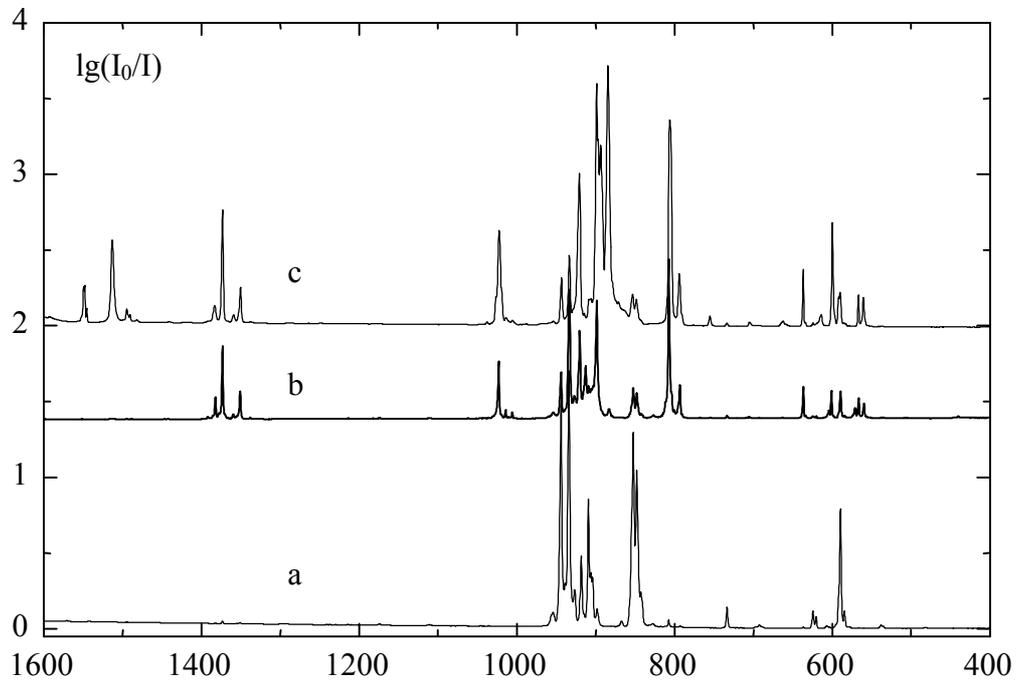
Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung von matrixisolierten SF₅OO-Radikalen schien die Reaktion zwischen SF₅O und O₂ zu sein. Zu diesem Zweck wurde ein Gemisch aus SF₅OOSF₅ und O₂ (1:500) pyrolysiert und ausgefroren. Ein Referenzspektrum von reinem SF₅OOSF₅ in O₂-Matrix befindet sich im Anhang. In Tabelle 12 sind die IR-Daten der Pyrolyseexperimente von SF₅OOSF₅ isoliert in Ne-, Ar- und O₂-Matrix gegenübergestellt.

Tabelle 12: Positionen (cm^{-1}) und relative Intensitäten der IR-Banden der Pyrolyseprodukte von SF_5OOSF_5 isoliert in Ar-, Ne- und O_2 -Matrix sowie deren Zuordnung.

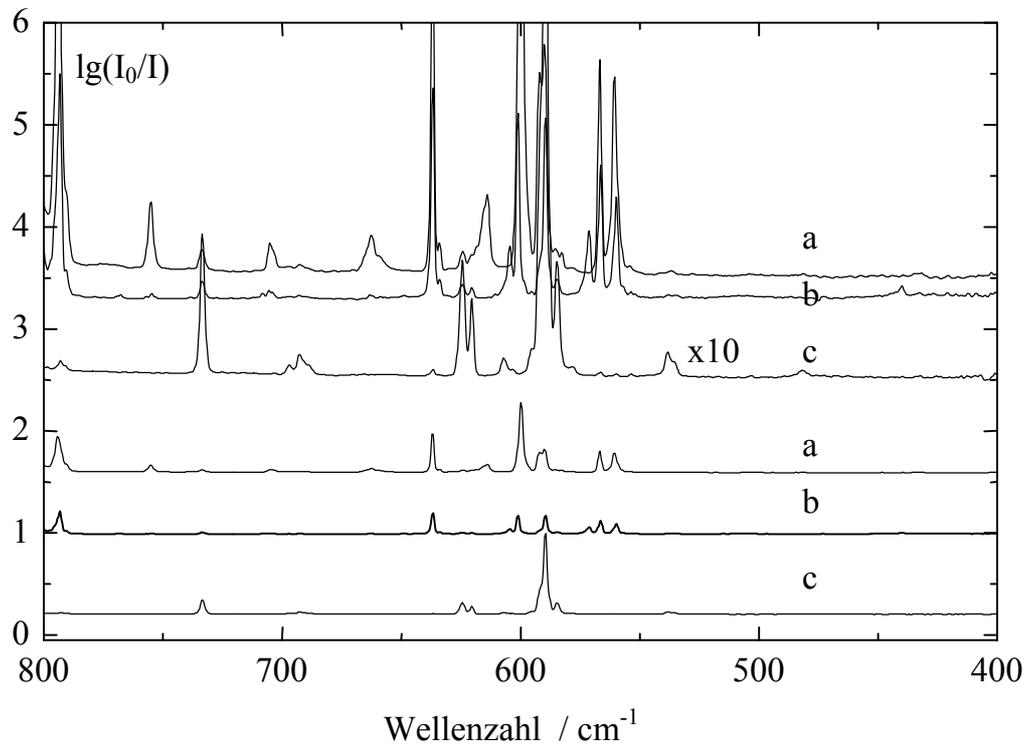
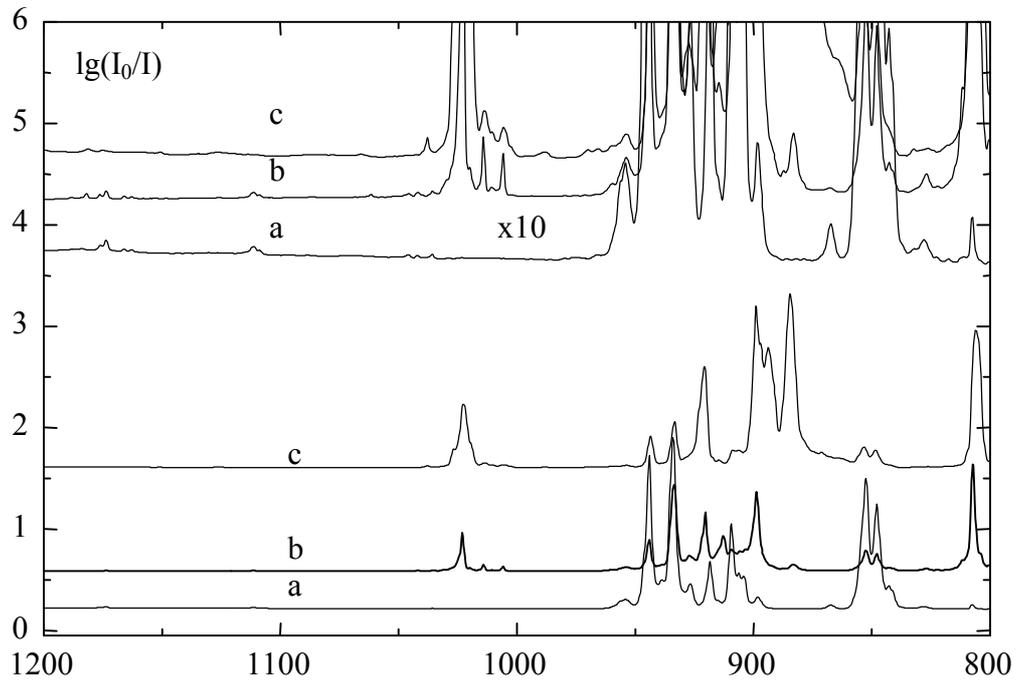
Δ , Ar	Δ , Ne	I	Δ , O_2	I	Zuordnung
			1549,5 1548,2 1545,5	13	O_2 -Matrix
			1513,2	37	SF_5OOO ?
			1484,8 1490,7	4	SF_5OOO? od. O_2 ?
1382,5	1385,9	28	1383,3	8	OSF_4
1373,4	1379,1	42	1373,3	30	OSF_4
1359,8	1365,5	3	1359,3	3	OSF_4
1351,1	1355,6	19	1350,6	10	OSF_4
1023,0*	1027,9*		1022,6*		
1014,1	1018,8	62	1013,8	53	SiF_4
1005,8	1010,5		1005,7		
944,1	948,7	55	943,5	11	SF_5OOSF_5
934,0 sh	938,6 sh	165	933,4	21	SF_5OOSF_5
933,6	937,6		933,4		?
927,2	930,9	12	927,2 Fulf.		SF_5OOSF_5
920,3	924,5	39	920,8	61	OSF_4
912,8	920,6	26	914,6	0,3	SF_5O
905,7	913,1	74	908,6	4	SF_5OOSF_5
903,2	909,2		906,0		
898,2	906,0	100	898,9 897,1 sh	100	SF_5O
			893,7	77	SF_5OOO ?
			884,4	137	SF_5OOO ?
883,1	890,3	10	883,1 sh	?	SF_5O
852,6	856,9	76	853,2	8	SF_5OOSF_5
847,9	850,6	8	848,4	12	SF_5OOSF_5
842,8	848,3		846,2		
	846,1				
807,2	813,2	90	806,0	93	OSF_4
793,2	799,7 795,5	21	794,2	20	OSF_4
754,7	755,2	1	755,1	3	SF_5O
					+SF_5OOO ?

Δ , Ar	Δ , Ne	I	Δ , O ₂	I	Zuordnung
733,6	734,3	3	733,7	1	SF ₅ OOSF ₅
708,3	722,8	1	705,1	1	SF ₅ O
705,5	720,5		704 sh		
692,9	693,2	0,2	692,7	0,1	SF ₅ OOSF ₅
			662,5	3	SF₅OOO ?
636,8	637,8	14	636,9	10	OSF ₄
633,9	635,0		634,1		
624,4	625,0	2	624,5	0,2	SF ₅ OOSF ₅
620,4	621,4	1	620,5	0,3	SF ₅ OOSF ₅
			613,9	4	SF₅OOO ?
604,5	609,2	4			SF ₅ O
601,1	602,3	10	599,8	24	SF ₅ O
					+SF₅OOO ?
			591,9	4	SF₅OOO ?
589,6	591,1	26	590,0	6	OSF ₄
584,7	585,7	1	585,4	0,1	SF ₅ OOSF ₅
571,3	575,3 572,2	7			?
566,5	567,3	8	566,7	6	OSF ₄
560,0	562,4	7	560,6	8	OSF ₄
538,5	539,2	0,4	536	0,04	SF ₅ OOSF ₅

Abbildung 16: IR-Spektrum von SF_5OOSF_5 isoliert in $\text{Ar}^{(a)}$ sowie IR-Spektren von der Pyrolyseprodukte von SF_5OOSF_5 isoliert in $\text{Ar}^{(b)}$ - und $\text{O}_2^{(c)}$ -Matrix.



Fortsetzung Abbildung 16.



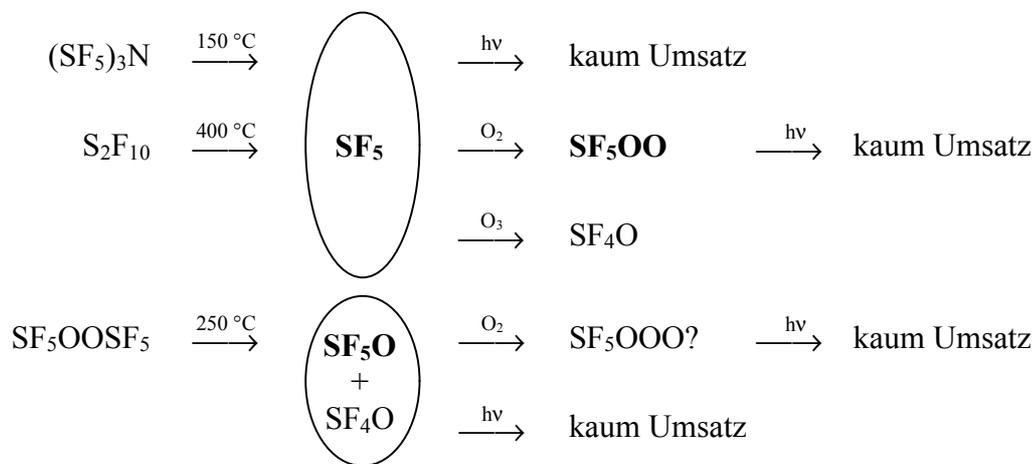
5.5 Der Versuch einer SF₅OONO₂-Synthese

CF₃OONO₂ läßt sich durch Photolyse von CF₃Cl, O₂ und NO₂ darstellen. Es zerfällt bei einer Vakuumblitzpyrolyse in CF₃OO und NO₂. Aufgrund vieler Analogien zwischen der CF₃- und SF₅-Chemie wäre das SF₅OONO₂ eine mögliche Ausgangsverbindung zur Erzeugung matrixisolierter SF₅OO-Radikale. Aus diesem Grund wurde folgender Syntheseversuch zur Darstellung von SF₅OONO₂ unternommen:

Ein Gemisch aus 8 mmol SF₅Cl, 21 mmol NO₂ und 80 mmol O₂ (1:3:10) wird in einen 5L-Rundkolben expandiert, in dessen Mitte eine mit Wasser gekühlte Hg-Mitteldrucklampe mit Halogenzusatz installiert ist. Bei Betrieb der Hg-Mitteldrucklampe wird der Lampenschacht aus Quarzglas von innen mit Leitungswasser und der 5L-Kolben von außen mit Eiswasser gekühlt. Es wurde 18 h photolysiert. Nach 5 h wurde das erste IR-Spektrum registriert, wobei sich jedoch keine Veränderungen gegenüber den Ausgangsverbindungen ergab. Nach weiteren 12 h konnten IR-spektroskopisch NOCl, HNO₃, SiF₄ sowie SOF₄ nachgewiesen werden. Es entstand jedoch kein weiteres IR-aktives Produkt, weshalb der Syntheseversuch beendet wurde.

5.6 Aussage über das ozonabbauende Potential von SF₅O_x-Radikalen

Abbildung 17 : Übersicht über die durchgeführten Matrixexperimente.



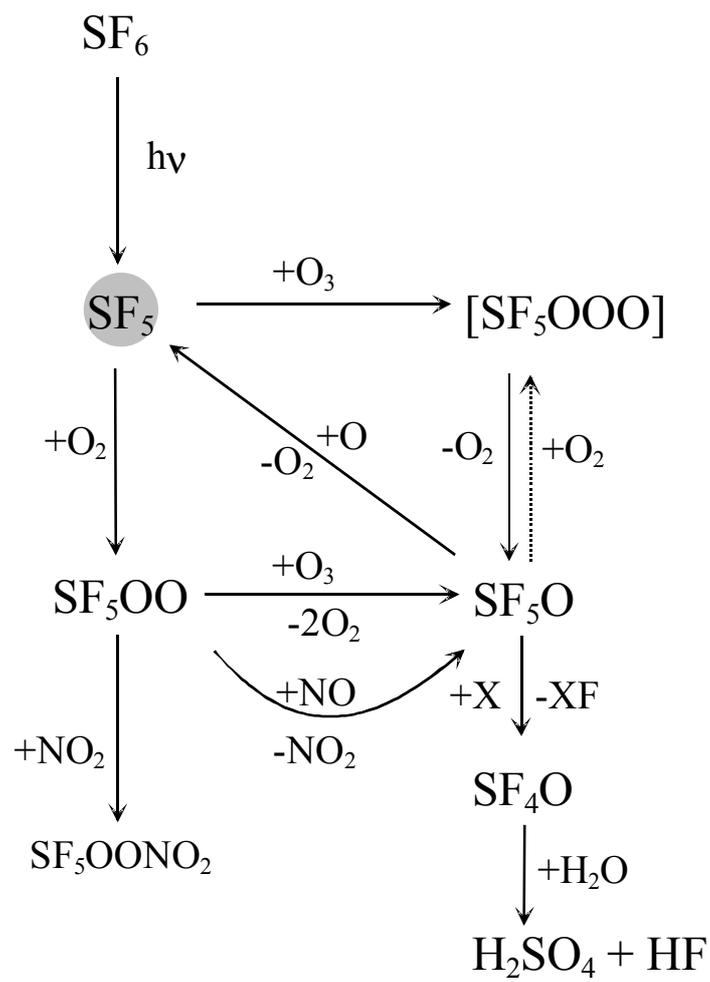
Die Ergebnisse der Matrixexperimente sind in Abbildung 17 zusammengefaßt. Aus (SF₅)₃N und S₂F₁₀ konnten SF₅-Radikale erfolgreich abgespalten werden. Für die Reaktionen von SF₅ mit Sauerstoff wurde ausschließlich S₂F₁₀ als Quelle benutzt. Daher wurde eine Pyrolysetemperatur von mindestens 400 °C eingestellt. Aus diesem Grund konnte bei der Reaktion von SF₅ mit Ozon nur das SF₄O als Produkt nachgewiesen werden. SF₄O könnte aus dem möglichen Primärprodukt SF₅OOO entstanden sein, welches bei 400°C sicherlich schnell in SF₅O und dieses anschließend in SF₄O zerfällt. Durch die bei 250 °C stattgefunden Pyrolyse des SF₅OOSF₅ ließ sich neben SF₄O eine neue Spezies finden, bei der es sich um SF₅O handelt.

Photolysen der matrixisolierten Verbindungen zeigen, daß alle diese neuen Spezies (SF_5 , SF_5O , SF_5OO) außerordentlich photostabil sind. Mit dieser Kenntnis läßt sich ein möglicher Ozonabbaumechanismus postulieren.

Das in großen Mengen^a industriell genutzte SF_6 ist chemisch sehr stabil. Analog zu den FCKWs gelangt es in die oberen Schichten der Atmosphäre. Die Strahlung, der es ausgesetzt ist, ist in der Höhe so hart, daß sie eine S-F-Bindung des SF_6 heterolytisch spalten könnte. Das Folgeprodukt kann nur das SF_5 -Radikal sein. Dieses besitzt wegen seiner Photostabilität eine genügend lange Lebensdauer, um einen Reaktionspartner zu finden. Es könnte somit mit O_2 oder auch O_3 reagieren, wie in Abbildung 18 dargestellt ist. Analog zum chlorkatalysiertem Ozonabbaumechanismus ist ein SF_5 -katalysierter Mechanismus denkbar. Zu beachten ist allerdings, daß die als Zwischenstufen auftretenden Spezies mit anderen Molekülen abereagieren könnten. Die katalytische ozonabbauende Wirkung von SF_5 kann erst durch Ermittlung aller entsprechenden Reaktionskinetiken und -wahrscheinlichkeiten bestätigt oder widerlegt werden. Es besteht hier noch großer Forschungsbedarf. Im Hinblick auf die sich summierende Wirkung des SF_6 bezüglich des Treibhauseffektes, sollte man soviel SF_6 wie möglich aufarbeiten und nicht in die Atmosphäre verdampfen lassen. Entsprechende Schritte in diese Richtung gibt es bereits. Bei der Firma Solvay (Deutschland) gibt es sogenannte mobile Serviceanlagen, mit denen gebrauchtes SF_6 dem Hersteller zum Reinigen wieder zugeführt werden kann.

^a 1988 betrug der weltweite SF_6 -Verbrauch 8000 t (Mitteilung der Solvay, Deutschland).

Abbildung 18: Mögliche Reaktionswege des SF₅-Radikals in der Atmosphäre



Kapitel 6

Versuche zur Darstellung weiterer SF₅-Derivate

6.1 Versuche zur Synthese von SF₅PF₄

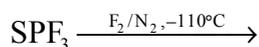
6.1.1 Einführung

XPF₄-Verbindungen besitzen nach dem VSEPR-Modell zwei äquatoriale F-Atome, die sich räumlich in der Lage von den beiden axialen F-Atomen unterscheiden. Durch einen Substituenten X mit großem Raumbedarf werden die axialen F-Atome in die Richtung der äquatorialen verschoben, so dass man von einer verzerrten trigonalen Bipyramide spricht. Bei einer sehr starken Verzerrung werden die vier F-Atome so stark zusammengeschoben, daß ihre Abstoßung untereinander sie in eine quadratische Anordnung zwingt. Diese F-Atome wären dann nicht mehr räumlich zu unterscheiden, was sich in einem NMR-Spektrum sofort deutlich machen würde. Wie man am Beispiel des (SF₅)₃N (s. Kapitel 2.1) deutlich sieht, besitzt die SF₅-Gruppe einen enormen Raumbedarf. SF₅PF₄ müßte eine solche Molekülverbindung sein, bei der vier F-Atome an einem Phosphoratom räumlich gleichberechtigt zueinander gebunden sind.

SF₅PF₄ wurde bis jetzt noch nicht synthetisiert, obwohl es wie das S₂F₁₀ existieren sollte. Daher wurden Versuche zur Synthese des SF₅PF₄ unternommen. Eine gute

Möglichkeit schien die Addition von Fluor an eine S=P-Bindung. Daher wurde SPF_3 und SPFCl_2 einer milden Fluorierung unterzogen:

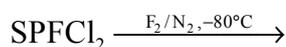
6.1.2 Fluorierung von SPF_3



In einem Glaskolben und innerem Tauchrohr und einer geraden Bodenfläche werden ein Magnetührstab, 80 mmol CCl_3F und 8 mmol (1 g) SPF_3 vorgelegt. Das Tauchrohr wurde vorher so gekürzt, daß es kurz über dem Flüssigkeitspegel endet. Dem Kolben sind ein U-Rohr und ein Blasenähler (Kel-F-Öl) nachgeschaltet. Nach beendeter Reaktion wurde der Inhalt der U-Rohrfalle IR-spektroskopisch untersucht.

Die Banden des aufgenommenen IR-Spektrums konnten ausnahmslos den Gasen PF_5 , SF_4 und SiF_4 zugeordnet werden. Im Fluorierungskolben wurde ein weißer Rückstand als Schwefel identifiziert. Ansonsten ließ sich neben dem LM keine weitere Substanz nachweisen. Fazit: Unter den gewählten Bedingungen läßt sich SPF_3 nicht zum SF_5PF_4 fluorieren.

6.1.3 Fluorierung von SPFCl_2



Es wurde wie bei der Fluorierung von SPF_3 (s. oben) verfahren, der Reaktionskolben wurde jedoch auf -80°C gekühlt. Auch hier konnte das gewünschte Produkt SF_5PF_4 nicht isoliert werden.

6.1.4 Versuch zur Synthese von SF_5PF_2 .

Die bisherigen Syntheseversuche zeigen, daß die Fluorierung unter milderer Bedingungen stattfinden muß, da sonst die SP-Bindung gespalten wird. Es war daher naheliegend, aus der Verknüpfung der Fragmente SF_5 - und PF_2 - die möglichen Vorstufe SF_5PF_2 zu synthetisieren. SF_5Cl und PF_2Cl sollten in Gegenwart eines Reduktionsmittels (H_2) durch radikalische Reaktion miteinander reagieren.

Ein 1L-Photolysekolben mit Quarzglasinlett wird mit jeweils 3 mbar SF_5Cl , PF_2Cl und H_2 gefüllt und eine Stunde mit einer Mitteldrucklampe photolytisiert. Trotz

Variationen der Bedingungen (Überschuß an Wasserstoff, Gegenwart von Hg) konnte eine neue Substanz IR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.

6.2 Versuche zur Synthese von $\text{FS(O)}_2\text{CN}$

$\text{FS(O)}_2\text{CN}$ ist ein Derivat des SF_5 -Radikals. Aus diesem Grund wurden Versuche zur Synthese unternommen, die im folgenden beschrieben werden.

6.2.1 $\text{FS(O)CN} + \text{O}_3$

In die IR-Gasküvette des IR-Spektrometers ($V = 200 \text{ mL}$) wurden 4,5 mbar FS(O)CN vorgelegt und weitere 6 mbar Ozon hinein expandiert. Als sich nach 5 min kein Umsatz an FS(O)CN IR-spektroskopisch feststellen lies, wurde die Menge an Ozon dreimal schrittweise um jeweils weitere 6 mbar erhöht. Die FS(O)CN -Konzentration blieb jedoch immer konstant.^b

Daraufhin wurde das gesamte Gasgemisch in eine 10 mm-Glasampulle einkondensiert, diese abgeschmolzen und über Nacht in einem Kühlbad bei $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Die anschließende IR-spektroskopische Untersuchung ergab jedoch wieder keinen Umsatz von FS(O)CN .

6.2.2 $\text{FS(O)CN} + \text{NO}_2$

Für die Gasphasenreaktion wurden in die Küvette des IR-Spektrometers 5 mbar FS(O)CN vorgelegt und mit NO_2 auf 21,5 mbar aufgefüllt. Nach 1, 12 und 45 min ließ sich IR-spektroskopisch kein Umsatz von FS(O)CN feststellen. Anschließend wurde das gesamte Gasgemisch in ein kleineres Volumen umkondensiert und 10 min bei einem Gesamtdruck von 150 mbar belassen. Da sich wieder kein Umsatz von FS(O)CN bemerkbar machte, wurde das Gasgemisch mit einer Heißluftpistole erwärmt. Das hatte zur Folge, daß alle Banden des FS(O)CN im IR verschwanden und keine neuen Banden hinzukamen. Es müssen entweder Feststoffe (Salze) oder IR-inaktive Verbindungen entstanden sein.

^b Es entstanden Banden, die SO_2 zugeordnet werden konnten. Das Entstehen von SO_2 -Banden wurde auf den „Speichereffekt“ (Memoryeffekt) zurück geführt. An der Glaswand der IR-Gasküvette haftete vermutlich SO_2 aus vorherigen Messungen, welches durch einen erhöhten Gasdruck von den Wandungen verdrängt wurde.

6.2.3 FS(O)CN + F₂S₂O₆

In eine U-Rohrfalle ($V = 50 \text{ mL}$) einer Vakuumapparatur werden jeweils $0,05 \text{ mmol}$ FS(O)CN und F₂S₂O₆ einkondensiert und danach in die an der Vakuumapparatur befindliche IR-Küvette expandiert und dort belassen. Der Gesamtdruck beträgt $9,3 \text{ mbar}$. Nach 10 und 20 min wurde ein IR-Spektrum registriert.

Die IR-Banden des FS(O)CN und des F₂S₂O₆ haben im gleichen Verhältnis abgenommen. Es sind neue Banden entstanden, die SO₂ zugeordnet werden konnten.

Fazit: Das neu entstanden SO₂ ist vermutlich aus dem S=O-Fragment durch Oxidation entstanden. Da kein weiteres Produkt IR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte, ist vermutlich ein schwer flüchtiges weiteres Produkt entstanden. Potentielle Vertreter wären die Polymere (CN)_x und (FCN)_x. FS(O)₂CN kann auf diese Weise nicht isoliert werden.

6.2.4 FS(O)CN + CrO₃

In einem kleinen Kolben ($V = 5 \text{ mL}$) wurde ein Spatelspitze CrO₃ vorgelegt und $0,025 \text{ mmol}$ FS(O)CN hinzu kondensiert. Anschließend wurde sofort in die Gasküvette des IR-Spektrometers expandiert ($V_{\text{ges}} = 400 \text{ mL}$) und ein Spektrum registriert. Die dem FS(O)CN zugeordneten Banden haben an Intensität verloren. Es sind neue Banden entstanden, die ausschließlich HCN und SO₂ zugeordnet werden konnten.

Fazit: Das SO₂ entsteht durch Oxidation aus dem FS(O)CN. Wasserspuren bildeten mit der Cyanidgruppe HCN.

6.2.5 F₂S₂O₆ + HCN

F₂S₂O₆ und HCN werden im Molverhältnis 1:2 bei 9 mbar Gesamtdruck in die IR-Küvette expandiert und 20 min IR-spektroskopisch verfolgt. Es konnte kein Umsatz an HCN festgestellt werden, lediglich der Zerfall von F₂S₂O₆ ist eingetreten. Des weiteren ist durch Reaktion mit den Si-Scheiben der IR-Küvette SiF₄ entstanden. Daher wurde sofort nach der letzten Messung der Gesamtdruck erhöht, indem alle Gase in ein 50mL -Volumen kondensiert und dort bei einem Druck von 72 mbar belassen wurden. Auch unter diesen Bedingungen hat sich die Menge an HCN nicht verändert.

6.2.6 $\text{F}_2\text{S}_2\text{O}_6 + \text{BrCN}$

Es wurde auf die in Kapitel 6.2.5 beschriebene Weise versucht, BrCN mit $\text{F}_2\text{S}_2\text{O}_6$ zum $\text{FS(O)}_2\text{CN}$ umzusetzen. Es konnte jedoch kein Umsatz von BrCN festgestellt werden.

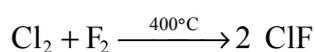
Kapitel 7

Experimentelles

7.1 Synthese oder Herkunft der Verbindungen

Sicherheitshinweis: Schwefelfluoride (außer SF₆) sind extrem toxisch! Die Synthese und Verarbeitung von gasförmigen Schwefelfluoriden sollte immer in einer Vakuumanlage erfolgen. Dabei sollte der Innendruck stets kleiner als der Außendruck sein. Bei Arbeiten mit Schwefelfluoriden in ‚offenen‘ Apparaturen sollten diese immer im Abzug aufgebaut sein.

7.1.1 Chlor(I)-fluorid ClF



Als Reaktionsgefäß dient ein 50 cm langes Nickelrohr ($\varnothing = 1 \text{ cm}$), welches waagrecht im Abzug installiert ist. Das Rohr ist in der ganzen Länge mit einem isolierten Heizdraht umwickelt, der an einem Netzgerät angeschlossen ist. Zwischen Heizbandage und Rohr befindet sich zur Temperaturmessung ein Thermoelement. Am Ende des Reaktionsrohres sind über Schliffverbindungen zwei Kühlfallen aus Glas in Reihe geschaltet, die die während der Reaktion entstehenden Produkte auffangen. Ein mit Kel-F-Öl^c gefüllter Blasenähler wird nachgeschaltet, dessen Ende über einen Teflonschlauch mit dem Abzugsschacht verbunden ist. Der Einlaß des

^c Kel-F®. Warenzeichen von 3M für PCTFE und für Copolymere aus Vinylidenfluorid und Chlortrifluorethylen.

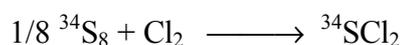
Reaktionsrohres ist über ein T-Stück mit den Chlor- und Fluorflaschen verbunden. Zwischengeschaltete separate SDMs ermöglichen das Einstellen der Strömungsgeschwindigkeit. Mittels eines Umschalters läßt sich zwischen Fluor und Stickstoff umschalten.

Man heizt das Nickelrohr auf 400 °C und verdrängt mit Stickstoff die gesamte Luft (Feuchtigkeit) aus der Apparatur. Erst danach werden die beiden Kühlfallen mit Trockeneis (ohne LM) und flüssigen Sauerstoff langsam eingekühlt, so daß keine Luft aufgrund zu schnellen Abkühlens von außen über den Blasenähler eindringt. Nachdem die Fallen gekühlt sind (-78, -183 °C) und die Betriebstemperatur von 400 °C erreicht worden ist, werden anstatt des Stickstoffs die beiden Edukte F₂ und Cl₂ mit einer Strömungsgeschwindigkeit von jeweils $v = 10 \text{ mL / s}$ durch den Reaktor geleitet. Im Blasenähler steigen N₂-Blasen auf, bis Innen- und Außendruck im Gleichgewicht stehen. Nach 12 h wird die F₂/Cl₂-Zugabe durch N₂ ersetzt und der Ofen ausgeschaltet. Beim Kühlen des Ofens muß der N₂-Strom so reguliert werden, daß keine Luft über den Blasenähler in die Kühlfallen gelangt. Nach beendeter Reaktion befinden sich ca. 50 g ClF in der mit flüssigem O₂ gekühlten Falle. Das erhaltene ClF wird portionsweise durch fraktionierende Kondensation (-78, -120, -196 °C) an einer Vakuumapparatur von ClF₃ und Cl₂ getrennt. Die Ausbeute beträgt 90 % bezogen auf Cl₂.

7.1.2 Schwefel ³⁴S₈

Das Schwefelisotop ³⁴S₈ stammte von der Firma AEA Technologies, England.

7.1.3 Schwefeldichlorid ³⁴SCl₂



In einem (6 mm) - Glasrohr (V = 25 mL) werden 34 mg ³⁴S₈ vorgelegt. Dieses wird an einer Vakuumapparatur mit Hilfe eines Ampullenschlüssel^[17] angeschlossen und so langsam evakuiert, daß die herausströmende Luft keinen Schwefelbrocken mitreißt. Um Feuchtigkeit zu entfernen, wird eine halbe Stunde lang gepumpt. Jedes Mol verbliebenen Wassers wird ein Mol des Produktes unwiderruflich hydrolysieren. Ein gleichzeitiges Erwärmen mit einem Heißluftgebläse ist zu vermeiden, da der Schwefel sonst in die Vakuumapparatur sublimieren würde. Nun wird im geringen Überschuß 1,1

mmol trockenes Chlor in das (6 mm) - Rohr kondensiert und dieses abgeschmolzen. Nach dem Auftauen in einem weiten Stahldewargefäß^d (Splitterschutz) erhält man nach 2 Stunden in 100%iger Ausbeute 100 mg ³⁴SCl₂. Diese Synthese entspricht der in Literatur [18] beschriebenen.

Eigenschaften: SCl₂ ist eine rote Flüssigkeit mit einem Schmp. von -122 °C und einem Sdp. von 59,2 °C^[19]. Es hydrolysiert in Gegenwart von Wasser.

7.1.4 Schwefeltetrafluorid ³⁴SF₄



Verschiedene Synthesen von SF₄ sind in Lit. [20] und [21] beschrieben, jedoch nicht für einen mg-Ansatz geeignet. Daher wurde die Synthese wie folgt durchgeführt: Eine (25 mL)-Fingerfalle aus Glas mit Ventilverschluß (YoungTM) wird an einer Vakuumapparatur ausgepumpt und ausgeheizt. Die für die Folgereaktion (siehe 7.1.6) zum SF₅Cl benötigte Menge an trockenem CsF wird in einer Trockenbox in die Falle vorgelegt, diese an der Vakuumapparatur langsam evakuiert. Man kondensiert daraufhin 1 mL CCl₃F und 100 mg ³⁴SCl₂ in die Falle, läßt diese auftauen und schüttelt den Inhalt gut durch. An einer Fluoranlage wird 1 mmol Fluor in die mit Stickstoff gekühlte Falle kondensiert, diese vollständig in ein Ethanol/Trockeneis-Kältebad gestellt und bei -78 °C eine halbe Stunde lang geschüttelt. Beim Schütteln muß darauf geachtet werden, daß der obere Teil der Fingerfalle sich nicht erwärmt, da sonst zuviel SF₆ als Nebenprodukt entsteht. Nach dem ersten Durchgang der Fluorierung wird ein weiteres mmol Fluor in die Falle kondensiert und auf die gleiche Weise umgesetzt. An der Fluoranlage ermittelt man die Menge nicht umgesetzten Fluors, indem der Druck in der Falle bei -196 °C gemessen wird. Es sollten sich im ganzen 2 mmol Fluor umgesetzt haben. Der Fluorüberschuß wird abgepumpt. Nach beendeter Reaktion wird die verschlossene Falle 2 h lang abwechselnd einem Ultraschallbad und kräftigem Schütteln mit der Hand ausgesetzt. Das hat zur Folge, daß sich ein SF₄/CsF-Addukt bildet. Danach wird das CCl₃F abpumpt, welches zur Kontrolle IR-spektroskopisch auf SF₄ geprüft wird. Es liegen

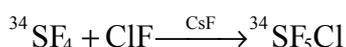
^d Dewar[®]. Dewar-Gefäße (Weinhold-Gefäße) sind von Weinhold erfundene und von J. Dewar mit Innenver-
spiegelung versehene doppelwandige Glasgefäße mit evakuiertem Zwischenraum, die zur Aufbewahrung von
(kalten) flüssigen Gasen dienen.

nun 1 mmol $^{34}\text{SF}_4$ in Form von „CsSF₅“ in der Falle vor, welches nach Kapitel 7.1.6 gleich zum SF₅Cl umgesetzt werden kann.

7.1.5 Schwefeltetrafluorid $^{32}\text{SF}_4$

SF₄ konnte aus den Beständen des Arbeitskreises entnommen werden. Es ist kommerziell erhältlich (Solvay, Hannover). *Achtung!* SF₄ ist sehr toxisch [22]! Es hat einen Schmp. von -121 °C und einen Sdp. von -38 °C^[23,24].

7.1.6 Schwefelchloridpentafluorid $^{34}\text{SF}_5\text{Cl}$

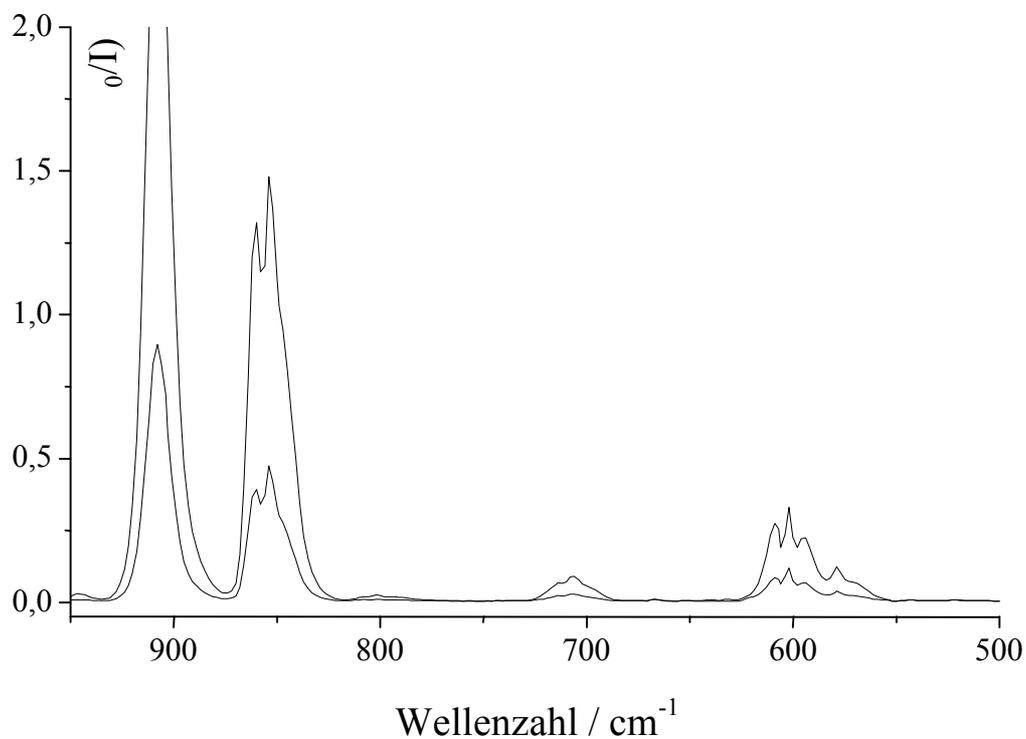


Zu dem nach Kapitel 7.1.2 entstandenem SF₄ in Form von „CsSF₅“ werden noch in derselben (25 mL)-Fingerfalle 1 mmol ClF durch Kondensation zugeführt und bei RT kräftig geschüttelt. Zwei Stunden lang wird die Falle abwechselnd geschüttelt und mit einer Heißluftpistole kräftig erwärmt. Anschließend werden die leichtflüchtigen Bestandteile mit Wasser gewaschen und durch fraktionierende Kondensation (-30, -60, -196 °C) aufgetrennt. In der mittleren Falle sollten sich ca. 120 mg SF₅Cl (Ausbeute: 75 %) befinden.

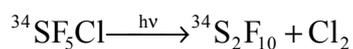
Das gebildete SF₅Cl sollte im beschriebenen Photolysekolben (Kapitel 7.1.27) zu S₂F₁₀ umgesetzt werden, jedoch wurde beim Waschvorgang mit zu stark basischer Carbonat-Lsg. das SF₅Cl vollständig hydrolysiert. Eigenschaften siehe 7.1.7.

7.1.7 Schwefelchloridpentafluorid $^{32}\text{SF}_5\text{Cl}$

Die Synthese für einen größeren Maßstab ist in Lit. [26] beschrieben. SF₅Cl konnte aus den Beständen des Arbeitskreises entnommen werden. Der Schmp. beträgt -64 °C, der Sdp. -19.1 °C^[25,26]. SF₅Cl ist gegenüber Wasser und wäßrigen Säuren stabil. In alkalischer Lösung zerfällt es vollständig in seine Hydrolyseprodukte.

Abbildung 19: IR-Spektrum des SF₅Cl bei 0,9 und 2,2 mbar

7.1.8 Dischwefeldecafluorid ³⁴S₂F₁₀



Die Synthese von isotopenmarkiertem S₂F₁₀ konnte nicht mehr durchgeführt werden, da das Waschwasser des Eduktes ³⁴SF₅Cl zu basisch war und dieses dadurch hydrolysierte. *Achtung!* S₂F₁₀ ist extrem toxisch! Es sollte daher nur in Vakuumapparaturen gehandhabt werden. Schmp. -53 °C, Sdp. 26,7 °C.^[27,28,29] IR- und Raman-Daten sind der Tabelle 13 zu entnehmen.

Tabelle 13: Positionen (cm^{-1}) und relative Intensitäten der Schwingungsbanden von S_2F_{10} isoliert in Ne-, Ar- und O_2 -Matrix sowie im festen und im gasförmigen Zustand.

IR						Raman	
Ar-Matrix cm^{-1}	O_2 -Matrix cm^{-1}	Ne-Matrix cm^{-1}	I	Gas cm^{-1}	I	(fest) cm^{-1}	I
966,0	969,7	969,8	1,6	966,3	2		
930,4*	929,4*	935,4*					
921,6	923,1	931,0	100	937,6	100		
911,0	915,0	928,1					
		923,7					
						904	w
						858	w
840,8	841,5	841,6	2,5				
825,4	826,6	827,2					
818,2	817,1	822,2	60	824,7	47		
813,0	811,7	817,1					
681,6	682,6	683,5	4	683,6	3	689	s
		670,2				624	w
	601,4						
570,3	578,5	571,3	4	571,0	4		
	570,6						
540,1	540,4	543,4	19	543,3	19		
						505	w
						427	m
						248	m
						85	w

7.1.9 Thiophosphorylfluorid SPF_3

SPF_3 konnte aus den Beständen des Arbeitskreises entnommen werden. Es ist ein farbloses Gas mit einem Schmp. von $-148,8\text{ }^\circ\text{C}$ und einem Sdp. von $-52,2\text{ }^\circ\text{C}$.^[30] Verschiedene Darstellungsmethoden findet man in Literatur [31].

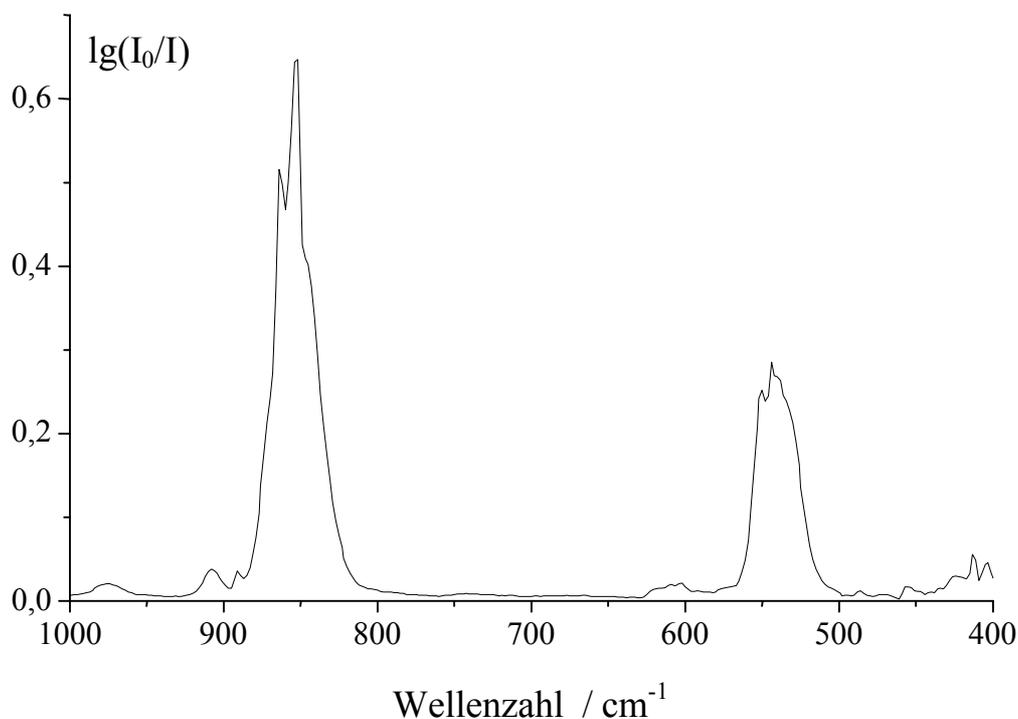
7.1.10 Phosphordichloridfluoridsulfid SPFCl_2

Konnte aus den Beständen des Arbeitskreises genommen werden. Gewöhnlich erfolgt die Darstellung aus PSCl_3 und SbF_3 . Es ist eine brennbare Flüssigkeit mit einem Schmp. von $-96\text{ }^\circ\text{C}$ und einem Sdp. von $64\text{ }^\circ\text{C}$.^[32]

7.1.11 Phosphorchloriddifluorid PF_2Cl

Konnte aus den Beständen des Arbeitskreises genommen werden.

Abbildung 20: IR-Spektrum von 1,8 mbar PF_2Cl .



7.1.12 Sulfinylcyanidfluorid $\text{FS}(\text{O})\text{CN}$

Konnte aus den Beständen des Arbeitskreises genommen werden.

7.1.13 Bis(fluorosulfuryl)peroxid $\text{F}_2\text{S}_2\text{O}_6$

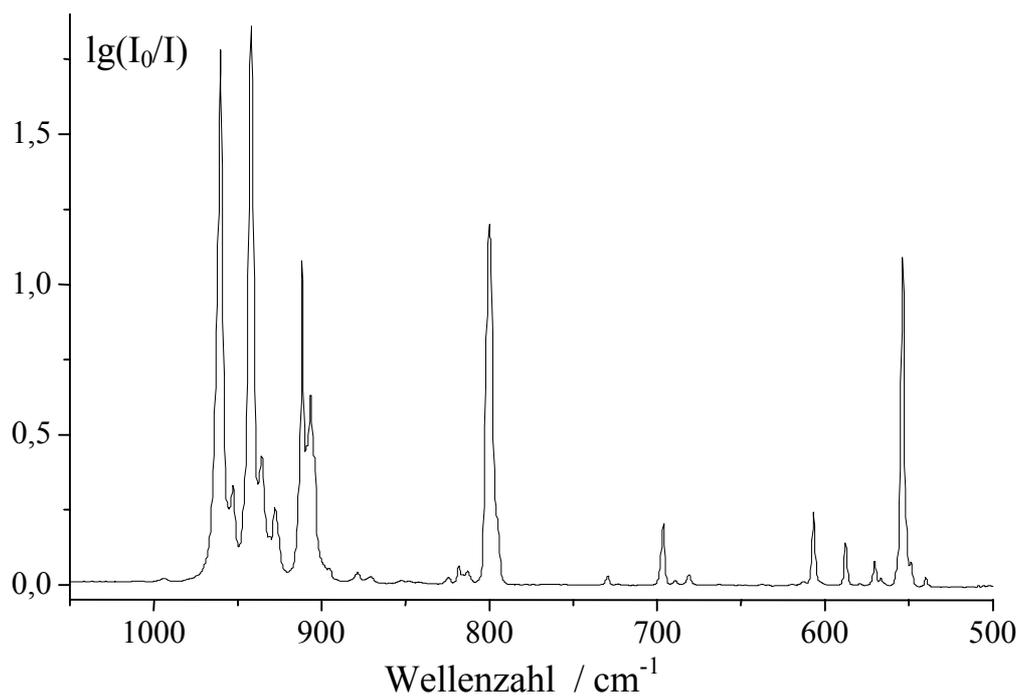
$\text{F}_2\text{S}_2\text{O}_6$ konnte aus den Beständen des Arbeitskreises genommen werden. Die Synthese^[33] aus SO_3 und F_2 ist sehr gefährlich, da ein explosives Nebenprodukt gebildet wird. $\text{F}_2\text{S}_2\text{O}_6$ ist eine farblose Flüssigkeit mit einem Schmp. von $-55,4\text{ }^\circ\text{C}$ und einem Sdp. von $67,1\text{ }^\circ\text{C}$ ^[34]. Es handelt sich um ein sehr starkes Oxidationsmittel, welches in Wasser schnell zu O_2 und FSO_3H hydrolysiert. *Achtung!* Bei Gegenwart von CO und CH_2Cl_2 können Explosionen auftreten.^[35]

7.1.14 Bis(pentafluorosulfuryl)oxid F_5SOSF_5

F_5SOSF_5 konnte aus den Beständen des Arbeitskreises entnommen werden. Es entsteht bei der photochemischen Umsetzung von F_5SBr mit O_2 als Nebenprodukt. Es ist eine farblose Flüssigkeit mit einem Schmp. von $-118^\circ C$ und einem Sdp. von $31^\circ C$.^[36] Das IR-Spektrum von F_5SOSF_5 isoliert in Ar-Matrix ist in Abbildung 21 dargestellt.

Tabelle 14: Positionen (cm^{-1}), relative Intensitäten und Zuordnung der IR- und Raman-Banden von SF_5OSF_5 .

IR Ar-Matrix	I	Raman fl.
960,1	100	
942,2	98	
927,8	4	
911,6	33	
906,6	6	
		897
800,2	59	
		730
696,4	6	
		691
		683
		636
606,8	7	
587,7	3	
570,3	2	
553,8	33	
		522
		481
440,0	1	
		406
		256

Abbildung 21: IR-Spektrum von matrixisoliertem SF₅OSF₅ (Ar-Matrix).

7.1.15 Bis(pentafluorosulfuryl)peroxid F₅SOOSF₅

F₅SOOSF₅ konnte aus den Beständen des Arbeitskreises entnommen werden. Es ist ein farbloses, bis 200 °C stabiles Gas mit einem Schmp. von -95 °C und einem Sdp. von 49,4 °C^[37]. Die IR-Daten von matrixisoliertem F₅SOOSF₅ sind der Tabelle 15 zu entnehmen.

Tabelle 15: Positionen (cm^{-1}), relative Intensitäten IR-Banden von SF_5OOSF_5 .

Ar-Matrix	Ne-Matrix	I
955,9	957,1	8
954,1	954,8	
944,1	948,7	62
938,7	943,5	1
934,0	938,6	92
926,8	931,4	7
918,4	921,7	16
909,3	913,4	25
906,2	909,1	14
904,1		
898,2	902,3	3
867,2	867,6	5
852,5	856,9	100
	850,6	
847,8	848,3	42
842,8	846,1	
733,5	734,3	6
624,4	625,0	4
620,4	621,4	2
	607,1	1
589,6	591,1	38
584,7	585,7	4
538,5	539,2	1

7.1.16 Stickstoffdioxid NO_2

Konnte aus den Beständen des Arbeitskreises entnommen werden. NO_2 ist ein braunes Gas, welches beim Einfrieren dimerisiert. Es entsteht beim Erhitzen von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.^[38]

7.1.17 Blausäure HCN

Konnte aus den Beständen des Arbeitskreises genommen werden. Blausäure ist extrem giftig. Der Ld_{50} -Wert liegt für den Menschen bei ca. 60 mg.^[39] Der Schmp. liegt

bei -13 °C , der Sdp. bei $25,7\text{ °C}$. Blausäure ist kommerziell erhältlich und leicht darstellbar durch Ansäuern von NaCN .^[40]

7.1.18 Bromcyanid BrCN

Konnte aus den Beständen des Arbeitskreises genommen werden. BrCN ist sehr toxisch^[41], kristallin und hat einen Schmp. von 52 °C und einen Sdp. von $61 - 62\text{ °C}$.^[42] Die Synthese ist in Literatur [43] beschrieben.

7.1.19 Kaliumcyanat KNCO

Kaliumcyanat ist bei der Firma Aldrich kommerziell erhältlich. Es ist ein weißes Pulver, welches durch Oxidation von KCN mit PbO_2 zugänglich ist^[44].

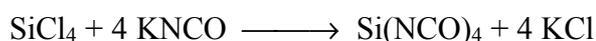
7.1.20 Schwefeldioxid SO_2

Konnte aus den Beständen des Institutes entnommen werden. Kommerziell erhältlich in Stahlzylindern. Schmp. $-75,48\text{ °C}$, Sdp. $-10,02\text{ °C}$.^[45]

7.1.21 Siliciumtetrachlorid SiCl_4

Siliciumtetrachlorid wurde aus den Beständen des Institutes entnommen und stammte von der Firma Merck, Darmstadt. Schmp. -70 °C , Sdp. $57,6\text{ °C}$.^[46]

7.1.22 Siliciumtetrakisocyanat $\text{Si}(\text{NCO})_4$



Schmp. 26 °C , Sdp. 185 °C .^[47,48] Die Synthese ist in Literatur [48,49] beschrieben. Aufgrund der starken Hydrolyseneigung des $\text{Si}(\text{NCO})_4$ muß unter Wasserausschluß gearbeitet werden.

In einem gut ziehenden Abzug steht ein 2L-Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Rückflußkühler in einem weiten mit Ethanol gefüllten Dewargefäß^d. Ein Tieftemperatur-Thermometer erlaubt das Messen der Temperatur des Ethanols. Zwischen Kolben und Dewargefäß^d ist spiralförmig ein Kupferrohr als Kühlschlange vorhanden, welches über Silicon-Schläuche in Reihe mit der Kühlschlange des

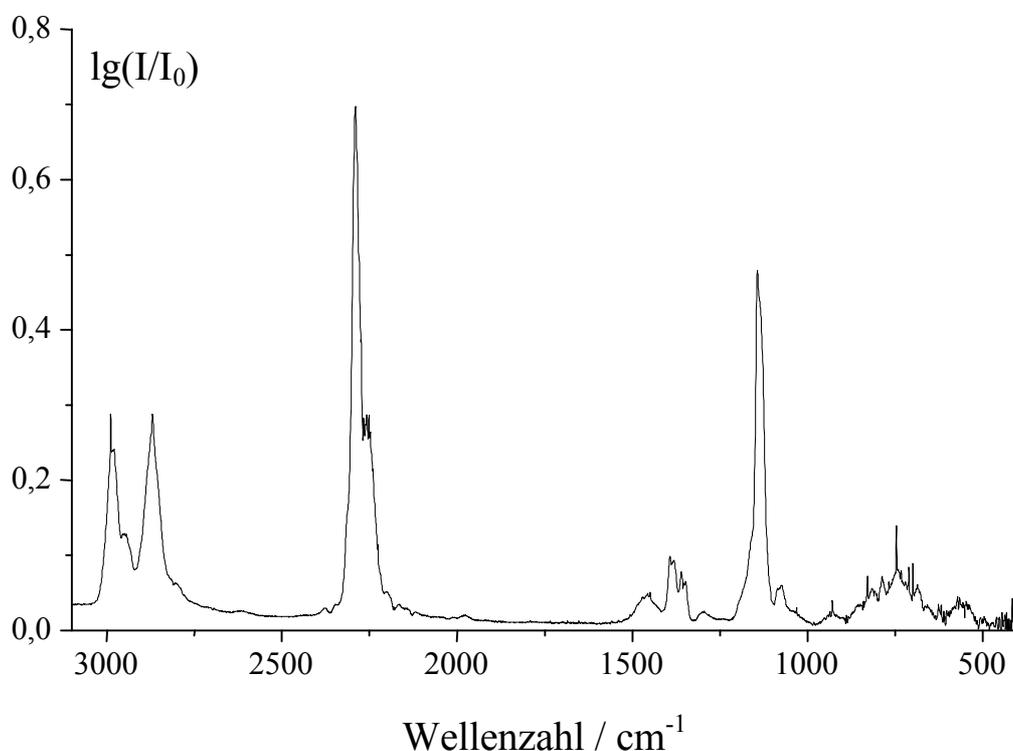
Dimrothkühlers geschaltet und an einer Kühlmaschine (Lauda RC6) angeschlossen ist. Die Silicon-Schläuche sind durch übergezogene Isolierschläuche vor Wärme geschützt. Das Kühlmittel (Ethanol) der Kühlmaschine läßt sich mit Hilfe eines Kryostaten bis auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperieren und durch die Kühlschläuche im Kreis pumpen. Die obere Öffnung des Dimrothkühlers ist mit einer mit konz. Schwefelsäure gefüllten Waschflasche versehen, die die Apparatur vor dem Eindringen von Luftfeuchtigkeit schützt. Der dritte Hals des Dreihalskolbens ist mit einem verschlossenem (100 mL)-Tropftrichter mit Druckausgleich versehen. Im Abzug ist eine auf dem Kopf stehende SO_2 -Gasflasche installiert, an deren Ventil ein spiralförmiges Kupferrohr angebracht ist.

In den Kolben werden 400 g entwässertes Kaliumcyanat vorgelegt. Dewargefäß und Dimrothkühler werden auf $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Das Ende des Kupferrohres der SO_2 -Gasflasche wird mit einer Schraubkappe an den dritten Hals des Kolbens angeschlossen. Das Ventil der SO_2 -Druckflasche wird langsam geöffnet und die Kupferspirale daraufhin mit einem Ethanol / Stickstoffbad auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt, woraufhin sich flüssiges SO_2 im Kolben ansammelt. Nachdem sich 500 mL SO_2 als LM im Kolben befinden, entfernt man das SO_2 -Zulaufrohr und setzt an dessen Stelle den mit 110 mL SiCl_4 befüllten Tropftrichter auf. Der KPG-Rührer wird in Betrieb genommen. Die Rührgeschwindigkeit sollte hoch genug sein, um das KNCO innig mit dem SO_2 zu vermischen. Über 6 h lang wird das SiCl_4 derart portionsweise zugetropft, daß die Temperatur im Inneren des Kolbens $-11\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht überschreitet. Nach beendeter SiCl_4 -Zugabe läßt man die Edukte noch 2 weitere Stunden reagieren. Die Kühlung wird ausgeschaltet und SO_2 verdampft. Tropftrichter, Dimrothkühler und KPG-Rührer werden daraufhin durch Glasstopfen ersetzt. Das gebildete $\text{Si}(\text{NCO})_4$ liegt neben viel KCl im Kolben als Feststoff vor und wird mit absolutiertem Ether extrahiert werden. Dazu verbindet man den Kolben mit einem Einhals-Schlenkkolben über ein Glasverbindungsstück (m / m) mit eingebauter Fritte (G4). Der Schlenkkolben läßt sich über einen Hahn evakuieren.

Man hält die beiden Kolben so in der Hand, daß der Kolben mit dem Reaktionsgemisch unten ist. In diesen füllt man nun wenige Milliliter absolutierten Ether und verschließt ihn wieder. Durch kräftiges Schütteln löst sich ein Teil des Produktes im Ether, der durch Evakuieren des Schlenkkolben und Drehen der Apparatur durch die Fritte vom Feststoff abgetrennt wird. Den Ether destilliert man im Rundkolben am Rotationsverdampfer vom Produkt. Der Vorgang des Extrahierens wird

mehrfach wiederholt, bis sich letztlich 210 g $\text{Si}(\text{NCO})_4$ (Ausbeute: 60% d. Theorie) im Rundkolben befinden.

Abbildung 22: IR-Spektrum des $\text{Si}(\text{NCO})_4$



7.1.23 (Fluorocarbonyl)imidoschwefeldifluorid $\text{SF}_2=\text{NC}(\text{O})\text{F}$



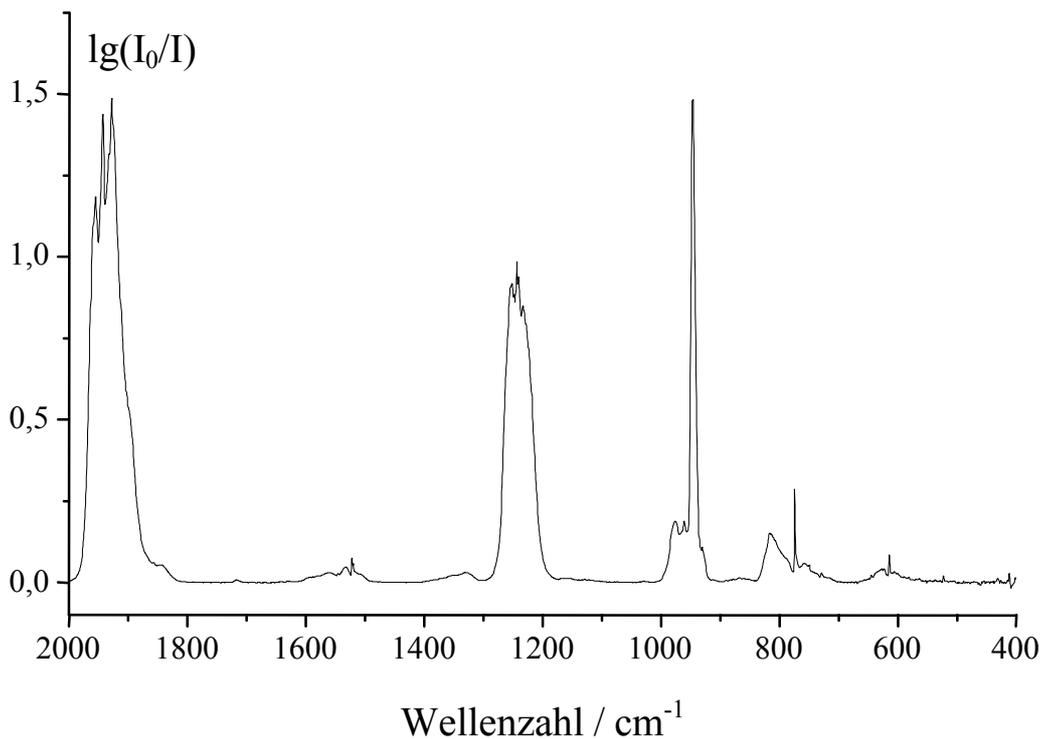
$\text{SF}_2\text{NC}(\text{O})\text{F}$ gilt als Ausgangsverbindung für viele S-N-F-Verbindungen und wurde erstmals von Clifford^[50] synthetisiert. Der von uns durchgeführte 100g-Ansatz wurde von Thrasher in [51] beschrieben.

In einer Trockenbox werden 143 g $\text{Si}(\text{NCO})_4$ in einen 1L-Stahlzylinder vorgelegt. Diese wird an einer Vakuumapparatur entgast und über eine Stahlkapillare direkt an eine mit SF_4 gefüllte Vorratsflasche angeschlossen, welche auf einer Waage unter dem Abzug steht. Die mit $\text{Si}(\text{NCO})_4$ -gefüllte Flasche wird geöffnet und mit flüssigem Stickstoff eingekühlt. Daraufhin wird die SF_4 -Flasche nur so wenig geöffnet, daß in einer halben Stunde 100 g (3.1 mol) SF_4 überkondensieren. Beide Flaschen werden verschlossen. Die Flasche mit den Edukten wird in ein mit Trockeneis gefülltes Stahldewargefäß^d gestellt, wo sie sich langsam auf RT erwärmt. Nach zwei weiteren

Tagen werden die leichtflüchtigen Bestandteile bei 0 °C abgepumpt. Das $\text{SF}_2=\text{NC}(\text{O})\text{F}$ läßt sich bei RT von nicht umgesetzten $\text{Si}(\text{NCO})_4$ abdestillieren. Die Ausbeute beträgt 70 % (100 g) bezogen auf $\text{Si}(\text{NCO})_4$. Die Reinheitsprüfung erfolgt IR-spektroskopisch.

$\text{SF}_2=\text{NC}(\text{O})\text{F}$ ist eine klare Flüssigkeit mit einem Schmp. von -95 °C und einem Sdp. von 48,8 °C [52]. Ab 190 °C zerfällt es in COF_2 und NSF. Bei Anwesenheit von Fluorid setzt der Zerfall schon bei 0 °C ein.

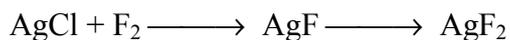
Abbildung 23: IR-Spektrum des $\text{SF}_2=\text{NC}(\text{O})\text{F}$



7.1.24 Silber(I)chlorid AgCl

Konnte aus den Beständen des Institutes übernommen werden. Kommerziell erhältlich^[53] als weißes Pulver, welches sich bei Lichteinwirkung dunkel färbt. Schmp. 455 °C, Sdp. 1550 °C^[54,55].

7.1.25 Silberdifluorid AgF_2



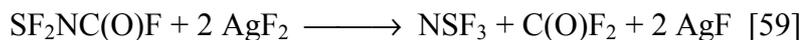
Das Reaktionsgefäß ist ein aus Edelstahl bestehender 5 cm langer Zylinder mit einem Durchmesser von 3 cm, an dessen Enden Platten angeflanscht sind. Dazwischen gelegte Viton-O-Ringe dienen als Dichtung. Jeweils in der Mitte der beiden Platten dient ein (6 mm)-Stahlrohr als Zu- und Ablauf. Im Reaktor befindet sich vor dem Ablauf eine poröse Sinterplatte, die einem Feststoffaustrag vorbeugt. Der Reaktor ist an der Fluoranlage so angeschlossen, daß Fluor AgCl von oben anströmt. Ein mit Kel-F-Öl gefüllter Blasenähler ist nachgeschaltet, dessen Ende über einen Teflonschlauch^e mit dem Abzugsschacht verbunden ist. Eine um den Reaktor gewickelte Heizbandage kann über ein Netzgerät betrieben werden. Ein Thermoelement erlaubt das Messen der Temperatur.

Als Edukt setzt man gekauftes Silber(I)-chlorid oder das bei der Synthese von NSF_3 entstehende AgF (s. Kapitel 7.1.26) ein. In einer Trockenbox werden 100 g Silber(I)-chlorid sehr fein zerrieben und in den Stahlreaktor gegeben. Dieser wird geschlossen und wie oben beschrieben an die Fluoranlage angeschlossen. Nachdem mit Stickstoff die Luft aus dem Reaktor verdrängt ist, leitet man bei RT einen N_2 / F_2 - Strom (1:1) mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 10 mL / min durch den Reaktor. Dieses „sanfte Anfluorieren“ soll das Sintern des $\text{AgCl} / \text{AgF} / \text{AgF}_2$ - Gemisches verhindern. Nach ca. einer halben Stunde wird das Fluor nicht mehr aufgenommen und strömt unverbraucht mit dem Stickstoff durch den Blasenähler (Acetonprobe). Der Stickstoffstrom wird abgeschaltet und man heizt in 50°C-Schritten und jeweils 60-minütigen Abständen bis 300 °C. Nach beendeter Reaktion sollte das in 100 %iger Ausbeute entstandene AgF_2 als anthrazitfarbenes Produkt vorliegen. Ist die Farbe eher beige-grau, so liegt nur AgF_X mit $X = 1 - 2$ vor und die Fluorierung muß fortgesetzt werden. Gegebenenfalls sollte das AgF_X vorher nochmals in der Trockenbox zerrieben werden.

Die Synthese des AgF_2 wurde erstmals von Ebert [56] beschrieben. Es ist kommerziell als braunes Pulver erhältlich [57], nach der oben beschriebenen Synthese [58] sollte es allerdings anthrazitfarben vorliegen.

^e Teflon®. Warenzeichen von Du Pont für Polytetrafluorethylen (PTFE), das 1938 von R. J. Plunkett bei Du Pont entwickelt, seit 1941 hergestellt und seit 1943 unter dem Warenzeichen vertrieben wird.

7.1.26 Thiazyltrifluorid NSF₃

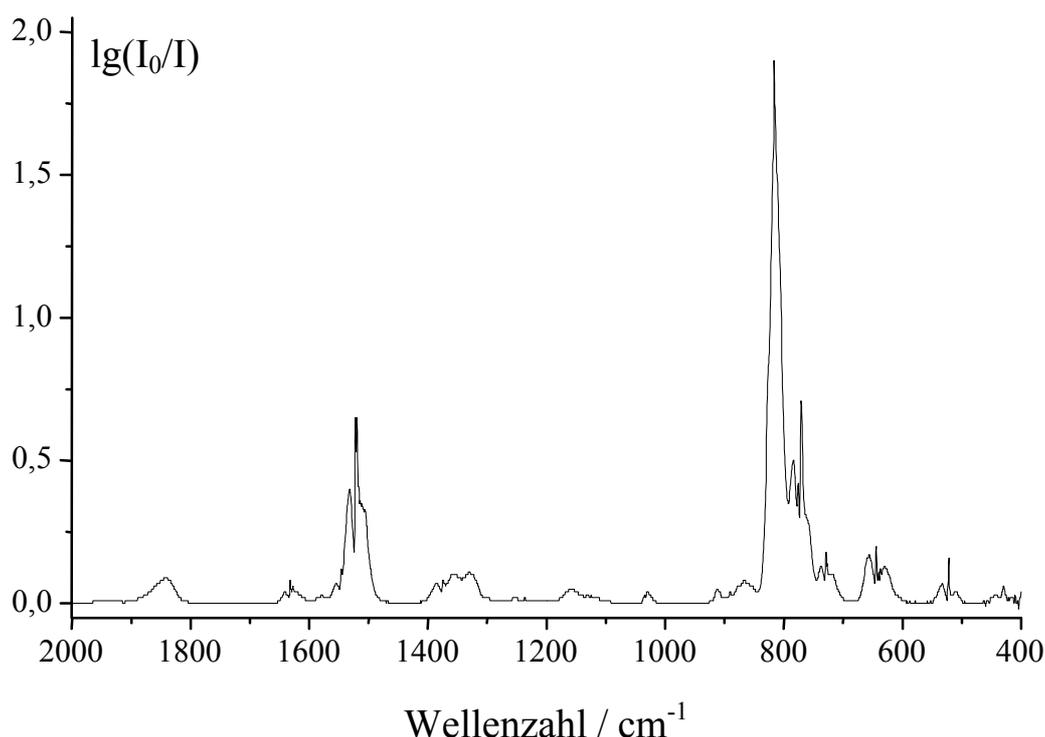


Ein (500 mL)-Stahlzylinder mit Schraubventil wird in einer Trockenbox mit 100 g fein gemörsertem AgF₂ gefüllt und an der Fluoranlage langsam evakuiert. Das Auspumpen sollte mindestens 30 min dauern, da auf der großen porösen Oberfläche des AgF₂ Luft adsorbiert. Man kondensiert daraufhin 100 g SF₂=NC(O)F in den Stahlzylinder, der durch flüssigen Stickstoff gekühlt wird. Der noch kalte Stahlzylinder wird kurz evakuiert und dann verschlossen. Mit einer Heißluftpistole wird der Stahlzylinder auf RT erwärmt und über Nacht im Abzug gelagert. Mit Hilfe einer fraktionierenden Kondensation an einer Vakuumapparatur wird das NSF₃ vom leichter flüchtigen COF₂ abgetrennt. Die Reinheit der Fraktionen wird IR-spektroskopisch [60,61] bestimmt. Möglicherweise nicht umgesetztes schwerer flüchtiges SF₂=NC(O)F muß abgetrennt und wieder fluoriert werden. Das im Stahlzylinder vorliegende AgF kann sofort durch Fluorzugabe statisch fluoriert werden. Besser ist jedoch die in Kapitel 7.1.24 beschriebene Methode.

NSF₃ ist ein farbloses Gas und hat nach [62] einen Schmp. von -72,6 °C und einen Sdp. von -27,1 °C.

Tabelle 16: IR- und Raman-Spektrum des NSF₃ nach [61].

IR	Raman	Zuordnung		
1524	1512 (p)	ν (SN)	ν_1	
775	768 (p)	ν_s (SF)	ν_2	a_1
520	520 (dp)	δ_s (SF ₃)	ν_3	
811	812 (dp)	ν_{as} (SF)	ν_4	
429	430 (dp)	δ (SF ₃)	ν_5	e
340	340 (dp)	δ (NSF)	ν_6	

Abbildung 24: IR-Spektrum des NSF₃

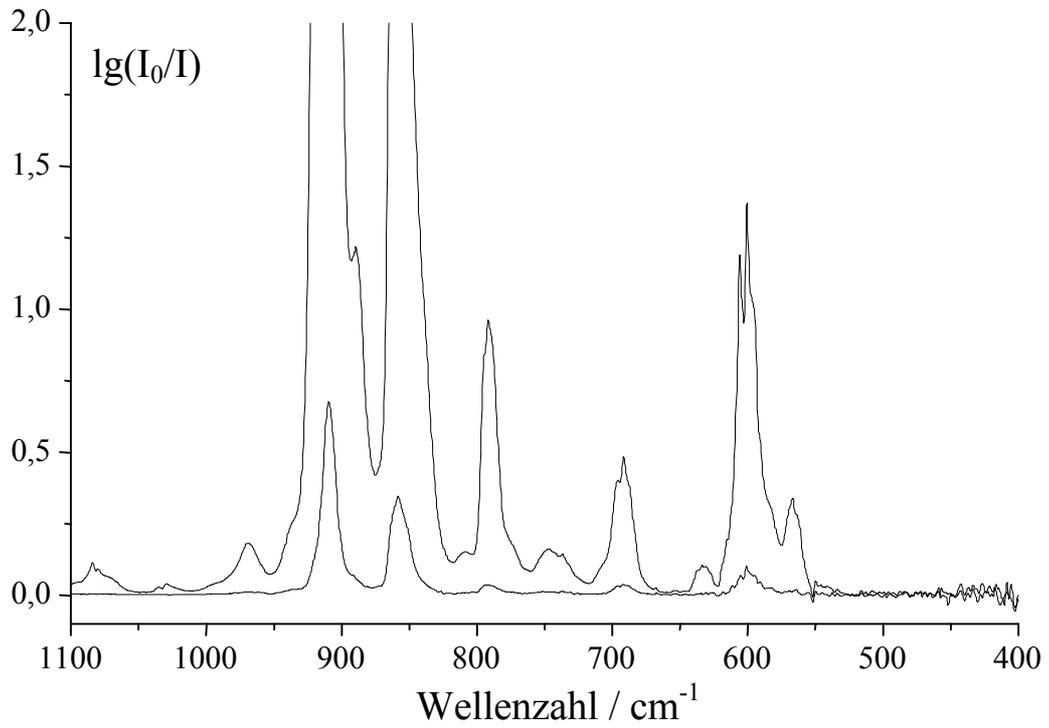
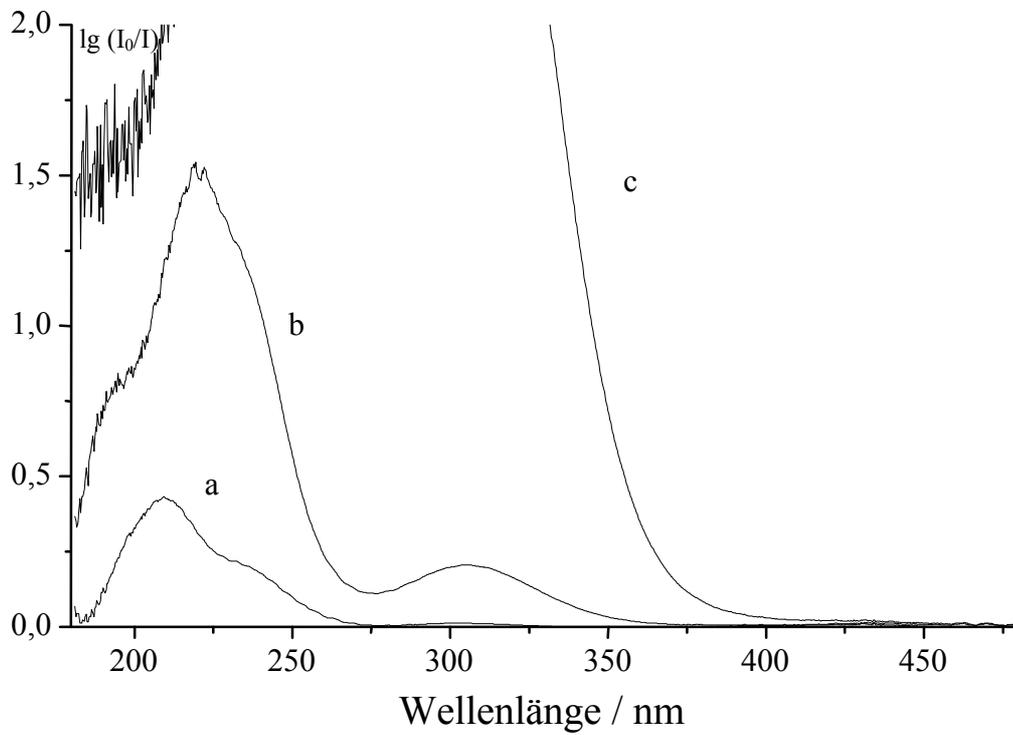
7.1.27 N,N-Dichlorpentafluorosulfurylamin SF₅NCl₂



Achtung! SF₅NCl₂ ist potentiell explosiv^f, wärme- (T > 80 °C) und erschütterungsempfindlich [63]! Eigenschaften: Hellgelbe Flüssigkeit. Schmp. -120 °C, Sdp. 64 °C. In Gegenwart von Wasser erfolgt Hydrolyse [64].

In einen (500 mL)-Stahlzylinder werden an einer Vakuumpappatur 8 g NSF₃ und 8 g ClF einkondensiert. Der Zylinder wird fest verschlossen und mit einem Stahldewargefäß^d und Trockeneis (ohne LM) solange auf -78°C gekühlt, bis das Trockeneis von sich aus verdampft und der Zylinder RT angenommen hat. Diese kritische Phase der Reaktionsführung sollte in einem Bombenraum durchgeführt werden. Nach beendeter Reaktion werden durch fraktionierende Kondensation (-30, -196 °C) die leichter flüchtigen Nebenprodukte (SF₆, N₂, Cl₂) abgetrennt. Die Ausbeute bezogen auf NSF₃ beträgt 5 g SF₅NCl₂ (30 % d. Th.).

^f Laut H. Willner soll bei einem Versuch, nach [7.1.9] 100 g des SF₅NCl₂ in einem Durchgang zu synthetisieren, die Stahlflasche explodiert sein. Die untere Hälfte der Flasche zerriß in kleine Stücke, die obere wurde stark deformiert. Menschen kamen bei diesem Unglück nicht zu Schaden. (persönliche Mitteilung).

Abbildung 25: IR-Spektrum des SF₅NCl₂ bei 1 und 10 mbarAbbildung 26: UV/Vis-Spektrum von SF₅NCl₂ bei 2,8 (a), 9,2 (b) und 120 (c) mbar

7.1.28 Tris(pentafluorosulfuryl)amin (SF₅)₃N



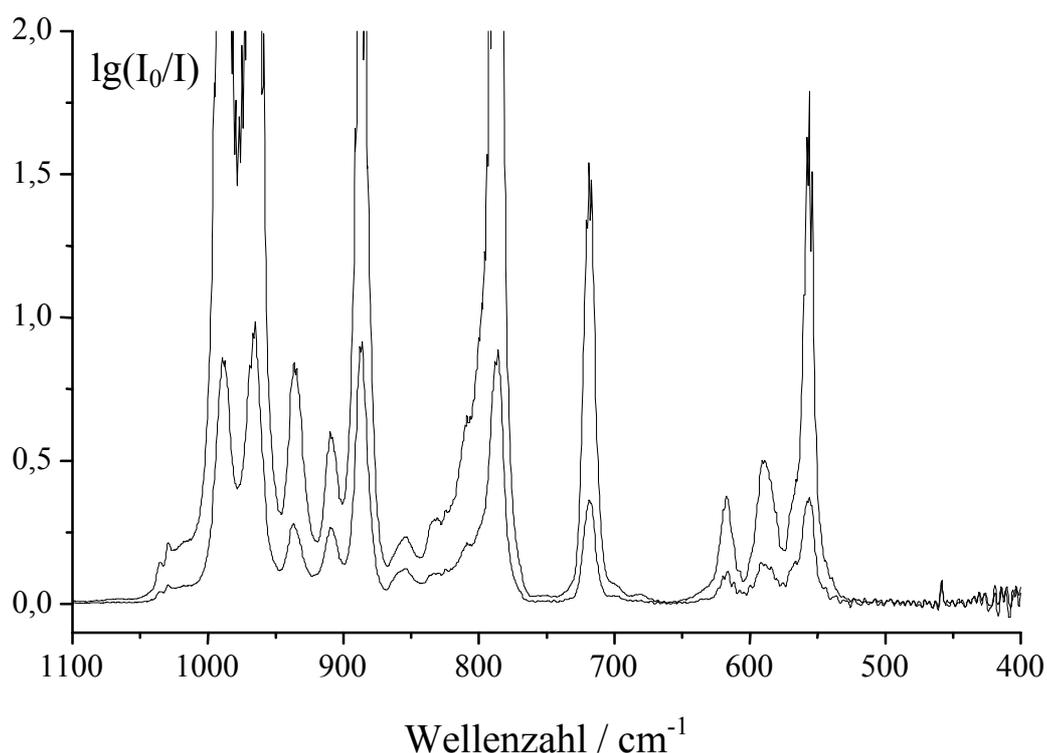
Die Synthese des (SF₅)₃N wurde erstmals in [4] beschrieben und mit einer Ausbeute von 10 % angegeben. Es ist gelungen, durch Optimierung der Synthesevorschrift die Ausbeute auf 30 % zu erhöhen:

Ein 1L-Photolysekolben mit einem wassergekühlten Quarzglasinlett wird evakuiert. 5 g SF₅NCl₂ werden in den Kolben einkondensiert. Beim Kühlen mit flüssigem Stickstoff von außen muß darauf geachtet werden, daß das Kühlwasser des Quarzglasinletts mit genügender Geschwindigkeit strömt, um es so vor dem Einfrieren zu bewahren. Man verschließt den Kolben und läßt ihn auf RT auftauen. SF₅NCl₂ liegt als klare Flüssigkeit mit einem Dampfdruck von 120 mbar im Kolben vor. Anschließend expandiert soviel SF₅Cl in den Photolysekolben, bis sich ein Gesamtdruck von 1 atm einstellt. Der Photolysekolben wird von außen mit Eiswasser gekühlt und die Photolyselelampe (TNN 15/32-1721, HNG Deutschland) für 6 h eingeschaltet. Zwischen-durch muß das Eisbad erneuert werden. Mittels IR-Spektroskopie wird anhand geringer Gasproben der Verlauf der Reaktion kontrolliert. Dabei wird ein Bruchteil des Gasgemisches in die angeschlossene Gasküvette expandiert, welches hauptsächlich aus den leichtflüchtigen Gasen Chlor und SF₅Cl besteht. Nach beendeter Reaktion haben sich 2,6 g (SF₅)₃N an der äußeren Kolbenwand in Form langer durchsichtiger Kristalle abgeschieden. Die leichtflüchtigen Nebenprodukte Chlor und S₂F₁₀ werden aus dem Kolben schnell abgepumpt. Das Eisbad wird entfernt und das Produkt vom eventuell noch vorhandenem SF₅NCl₂ mittels fraktionierender Kondensation (-30, -60, -196 °C) in der Vakuumapparatur aufgetrennt. Grundsätzlich sind alle immer wieder entstehenden Verunreinigungen des Amins wie S₂F₁₀, SOF₄ und N₂ leichtflüchtig und lassen sich durch Abdestillieren vollständig abtrennen. Dazu kondensiert man das (SF₅)₃N an einer Stockschen Vakuumapparatur in eine Fingerfalle. Unter ständigem Pumpen läßt man die Falle langsam auftauen. (SF₅)₃N bleibt in Form weißer Kristalle zurück.

Anmerkung: Die bessere Ausbeute gegenüber dem Literaturwert beruht auf zwei Dingen: Durch das äußere Kühlbad wird das sich bildende (SF₅)₃N an den Wandungen

ausgefroren und somit aus der Gasphase entfernt. Folgereaktionen in der Gasphase sind somit ausgeschlossen und ein Zerfall an der Glaswand aufgrund der geringen Temperatur gehemmt. Des weiteren wurden die Photolysen mit zwei unterschiedlich intensitätsstarken Hg-Niederdrucklampen durchgeführt. Dabei konnte gezeigt werden, daß die schwächere (ältere) Lampe eine höhere Ausbeute an $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ ergibt.

Abbildung 27: IR-Spektrum des gasförmigen $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ bei 0,3 und 1,6 mbar.



7.1.29 Absolutierter Diethylether $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$

Absolutierter Diethylether wurde aus den Beständen des Institutes entnommen und stammte von der Firma Merck, Darmstadt. Schmp. $-11\text{ }^\circ\text{C}$, Sdp. $-11\text{ }^\circ\text{C}$.

7.1.30 Ozon

Achtung! Ozon neigt zur Explosion, insbesondere bei Anwesenheit von Reduktionsmitteln (org. Substanzen). In kondensierter Form sollten nie mehr als 50 mg gehandhabt

werden! Beim Überkondensieren darf Ozon nicht mit einem Heißluftgebläse erwärmt werden!

Zur Darstellung von Ozon unterzieht man einen O_2 -Strom einer stillen Entladung [65]. Das dabei entstehende O_2 / O_3 -Gemisch wird in einer U-Rohrfalle bei -183 °C ausgefroren. Nach ca. 10 min (je nach Strömungsgeschwindigkeit, Entladungsspannung und geometrischer Anordnung der Entladungsstrecke) befinden sich 1 mmol O_3 in der U-Rohrfalle, welches durch seine intensive Blaufärbung auffällt. An einer Vakuumapparatur wird bei -183 °C der Sauerstoff aus dem U-Rohr abgepumpt. Das Ozon kann ohne weitere Reinheitsprüfung sofort eingesetzt oder in (6 mm)-Glasröhrchen eingeschmolzen in flüssigem Stickstoff gelagert werden.

7.2 Referenzspektren^[12]

Tabelle 17: IR-Daten des SF₄.

Gas	Ar	I
891,5	885,8	30
	873,9 ³⁴ S	2
867	859,7	70
	856,4	
	849,2 ³⁴ S	3
	846,0 ³⁴ S	
728	708,7	100
	708,1	
	706,3	
	705,6	
	704,3	
	695,8 ³⁴ S	4
	695,1 ³⁴ S	
	693,5 ³⁴ S	
	692,8 ³⁴ S	
	691,3 ³⁴ S	
	688,6 dimer	7
558,4	528,8	7

Tabelle 18: Bandenpositionen des SF₆.

Gas		Ar
WZ	I	WZ
945,5	1,	938,6
		937,9
		937,4
929,9	1,	921,4 ³⁴ S
		920,8 ³⁴ S
		920,3 ³⁴ S
614,1	0,09	613,2

Tabelle 19: Bandenpositionen des SF₃ isoliert in Ar-Matrix.

843,8	v _s (SF _e)
834,3	v _s (³⁴ SF _e)
682,3	v _{as} (SF _{ax})
681,8	
670,9	v _{as} (³⁴ SF _{ax})
670,4	

Tabelle 20: Bandenpositionen des FSSF isoliert in Ar-Matrix.

717,0	v ₁ (SF)
680,8	v ₅ (SF)
614,6	v ₂ (SS)

Tabelle 21: Bandenpositionen des SF isoliert in Ar-Matrix.

822,0	v(SF)
818,8	
813,1	v(³⁴ SF)
809,9	

Tabelle 22: Bandenpos. des SSF₂ Gas.

760,5	v ₁
718,5	v ₂
692,3	v ₅
411,2	v ₃

Tabelle 23: Bandenpositionen des SF₂ isoliert in Ar-Matrix.

832,5	v ₁ v _s (SF)
829,5	
823,5	v ₁ v _s (³⁴ SF)
820,5	
805,0	v ₃ v _{as} (SF)
804,6	
802,1	
795,5	v ₃ v _{as} (³⁴ SF)
795,1	
792,6	

Tabelle 24: Bandenpositionen von NF_2 , NF_3 , OF_2 , OF sowie CO_2 .^[66]

NF_2 / Ar	NF_3 / Ar	OF_2 / Ar	OF / Ar	CO_2 / Ar	CO_2 / Gas
932,4	899,0	826,1	1029		2349
		822,2		663,1	667

Tabelle 25: Bandenpositionen von SOF_2 .

$\text{SOF}_2 / \text{Gas}$	SOF_2 / Ar	$^{34}\text{SOF}_2 / \text{Ar}$	Zuordnung ^[66]	
1333			ν_1	$\nu \text{ SO}$
806	801,2	791,8	ν_2	$\nu_s \text{ SF}_2$
	800,7	791,3		
	799,2	789,3		
	798,6	788,6		
748	738,2	729,1	ν_5	$\nu_{as} \text{ SF}_2$
	735,1	725,9		
530			ν_3	$\delta \text{ SF}_2$
410			ν_4	$\omega \text{ SF}_2$
390			ν_6	$\delta \text{ OSF}$

Tabelle 26: Bandenpositionen von Ozon und Wasser in der Gasphase^[66].

$\text{H}_2\text{O} / \text{Gas}$	Ozon / Gas	
WZ	WZ	Zuordnung
3657	1110	ν_s
1695	1042	ν_{as}
3756	701	δ

7.3 Apparaturen

7.3.1 Steuerung eines elektrischen Lampenverschlusses am UV/Vis-Spektrometer

Problemstellung: Das UV/Vis-Spektrometer besteht aus einer Strahlenquelle (Wolfram-, Deuteriumlampe), einer Gasküvette mit Quarzglasscheiben, einem Monochromator sowie einer Diodenarraykamera, die sich mit einer EDVA^g auslesen läßt. Die Schnelligkeit der Elektronik beim Auslesen der Photodiodenzeile^h (1 ns / Pixel, 1024 Pixel Arraylänge) erlaubt Messungen im Millisekundenbereich für einen maximalen Spektralbereich von 300 nm. Für Messungen von lichtempfindlichen (zur Photolyse neigenden) Substanzen spielen aufgrund der kurzen Meßdauer deren Strahlenbelastungen beim eigentlichen Meßvorgang keine Rolle. Das Befüllen und Entleeren der UV/Vis-Gasküvette dauert jedoch ein paar Minuten, so daß sich lichtempfindliche Proben während dieser Zeit zersetzen.

Lösung: Zwischen Strahlenquelle und Probenraum wurde ein Verschlußⁱ installiert, der in einer Videokamera (Fa. Blaupunkt, Deutschland) als Blende diente. Ein Elektromotor (s. Abbildung 29) öffnet und schließt den Verschluß. Zur Bestimmung des Schaltzeitverhaltens des Verschlusses wurde dieser zwischen einer Lampe und einer Photozelle installiert. Durch Messungen des Photozellenstroms mit einem Oszilloskop konnte gezeigt werden, daß diese Öffnungs- und Schließvorgänge ca. 10 ms dauern (Länge der Flanke im U(t)-Diagramm).

Durch eine selbstkonstruierte Schaltung (s. Abbildung 28) kann der Verschluß über einen Schalter per Hand oder über einen TTL-Impuls gesteuert werden. Die Stellung des Schalters S1 bestimmt die Betriebsart der Schaltung. Die Betriebsart ist entweder ‚manuell‘ oder ‚getriggert‘^j. Bei manuellem Betrieb kann durch den Schalter S2 der

^g EDVA: Elektronische Datenverarbeitungsanlage. Deutscher Fachbegriff für die gebräuchlichen Wörter PC und Computer.

^h Der Fachbegriff muß lauten: Photodiodenarray. Eine Anzahl parallel geschalteter Photodioden und Kondensatoren.

ⁱ Shutter als Fachbegriff aus der Optik mußte an dieser Stelle ins Deutsche übersetzt werden.

^j Triggern: Vorgang, bei dem zeitlich definiert von außen durch einen Impuls gesteuert wird.

Verschluß in den Zustand „offen“ oder „geschlossen“ versetzt werden. Beim Bedienen des Schalters S2 wird der Steuerstrom der beiden Mikrorelais (Relais 1 und 2) umgepolt. Ein zwischengeschalteter Kondensator (C2, 440 μ F) begrenzt dabei die Strommenge auf ein nötiges Minimum. Die beiden Mikrorelais kippen innerhalb von 3 ms in den neuen Zustand, was zu einem Umpolen des Verschlußstromkreises und zu einer Veränderung des Verschlußzustandes (auf/zu) führt. Auch hier sorgt ein zwischengeschalteter Kondensator (C1) für die Begrenzung der Strommenge auf ein nötiges Minimum. Die beiden Relais 1 und 2 bilden quasi den mechanischen Schalter S2 nach. Dieser Umweg wurde besprochen, damit die Umpolung des Verschlußstromkreises von außen geschaltet werden kann. Steht der Schalter S1 auf Steuermodus und liegt am Steueranschluß ein TTL-Signal an, schaltet der npn-Transistor durch. Es fließt der Relais-Steuerstrom, bis der zwischengeschaltete Kondensator C2 sich aufgeladen hat. Diese Strommenge reicht zum Schalten der Relais aus. Fällt das Steuersignal von 5V auf 0V zurück, ist der Durchgang des Transistors gesperrt. Der Kondensator C2 im Relais-Schaltkreis entlädt sich über die Diode D1 und schaltet damit die Relais um.

Abbildung 28: Schaltungsbild für den Schaltungsknopf des Verschlusses. S1 und S2 sind gekoppelte mechanische Kippschalter, die Relais 1 und 2 sind Mikrorelais mit einer Schaltdauer von 3 ms.

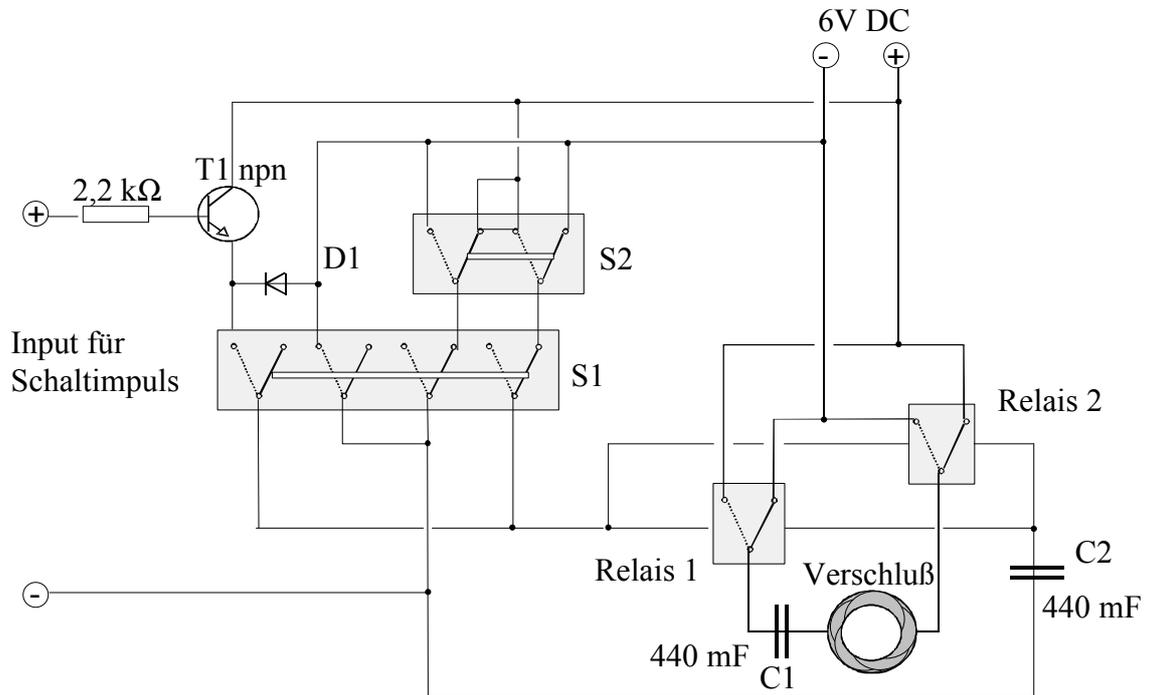


Abbildung 29: Kamerablende in Originalgröße. Die fünfteilige Irisblende läßt sich innerhalb einer Millisekunde mit dem Steuerungsmotor öffnen und schließen.

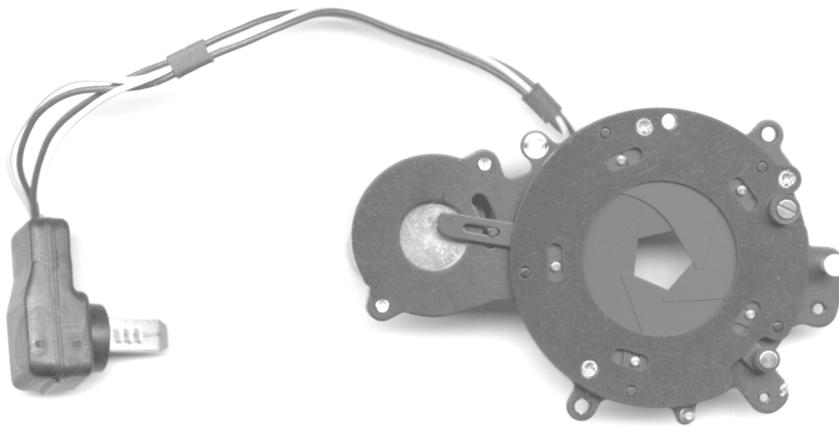
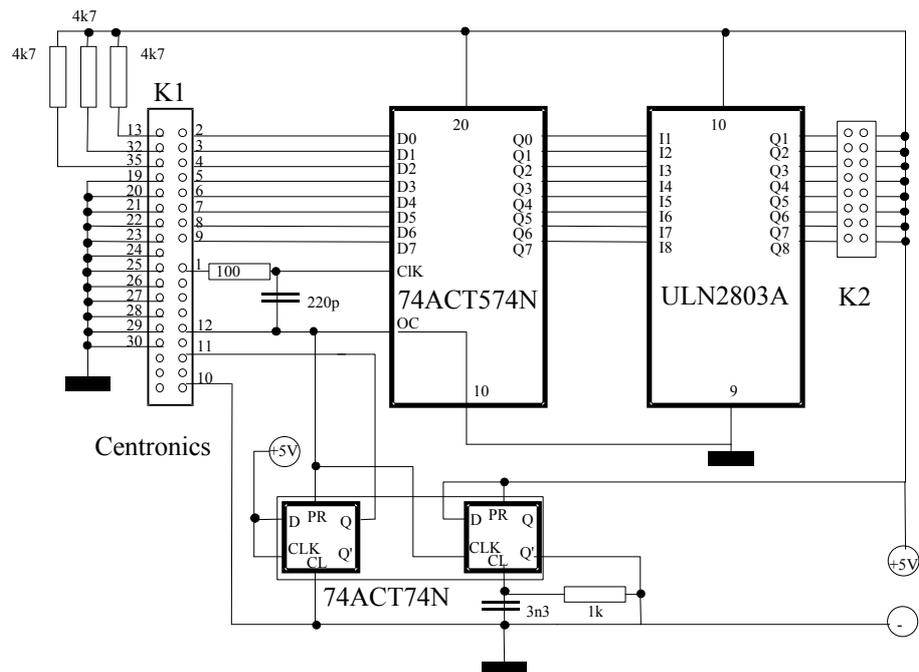


Abbildung 30: Schaltungsbild der Druckeranschluß-Relaiskasten.



Das Schaltbild der Druckeranschluß-Relaisbox ist angelehnt an die Schaltung in Literatur [67]. Die Funktionsweise ist die gleiche wie die Schaltung aus der Literatur. Es wurden lediglich einige ICs ausgetauscht, da die neuen ICs (74574, 74174) eine günstigere Lötbeinbelegung in bezug auf eine Schaltplatine aufweisen. Abbildung 31 zeigt das dazu entworfene Dia^k für den fotografischen Ätzzvorgang der Platine, Abbildung 32 die bestückte Platine.

Funktionsweise: Ein ASCII-Zeichen wird vom Rechner 8-bitbreit an den Druckeranschluß (Rechnerseite) geschickt. Die acht Bits liegen parallel am IC 74574, welcher als Achtfach-Flip-Flop die Daten zwischenspeichert. Wenn das Datenbyte stabil auf der Leitung ist, wechselt der Rechner das „Strobe“-Signal von 1 auf 0. Dadurch werden die beiden Flip-Flops im 7474 gesetzt, die dem Rechner „Busy“ („Pin“ 11) und „ACK“ („Pin“ 10) signalisieren. Mit dem dadurch verbundenen Wechsel des „Strobe“-Signales von „0“ auf „1“ gibt der 74574 die acht Datenbits invertiert an den ULN2803 weiter und setzt die beiden Flip-Flops im 7474 zurück. Danach erst kann der Rechner ein weiteres Datenbyte ausgeben. Bis das der Fall ist, liegen die gesendeten Informationen invertiert am Ausgang des 74574 an. Sie steuern den ULN2803, dessen acht „Open-Kollektor“-Ausgänge mit maximal 500 mA belastet werden dürfen. Auf diese Weise lassen sich mit einem PC mit einer Geschwindigkeit von 1/10 ms acht Steuersignale setzen. Zwei dieser Signale reichen aus, um den Verschluß über das UV/Vis-Gerät extern zu schalten. Die Anschlußbelegung des UV-Controllers ist der Tabelle 27 zu entnehmen.

^k Platinenlayout.

Abbildung 31: Dia für Druckeranschluß-Relaiskasten.

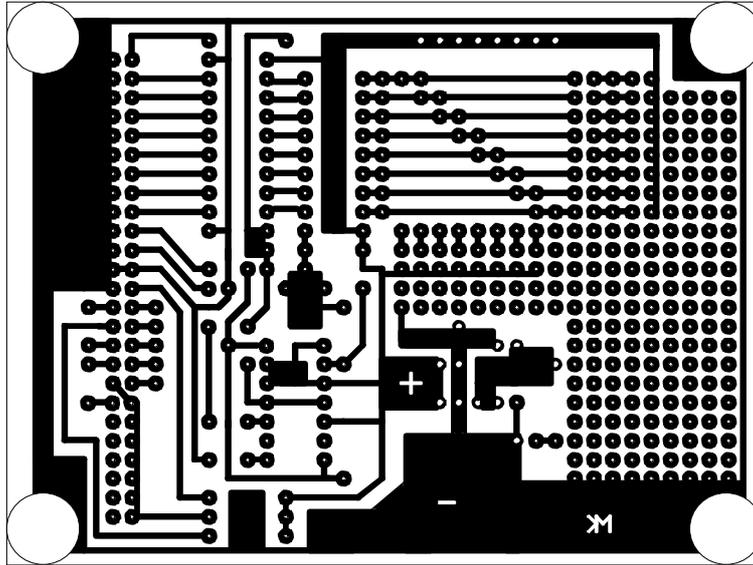


Abbildung 32: Bestückte Platine der Druckeranschluß-Relaiskasten.

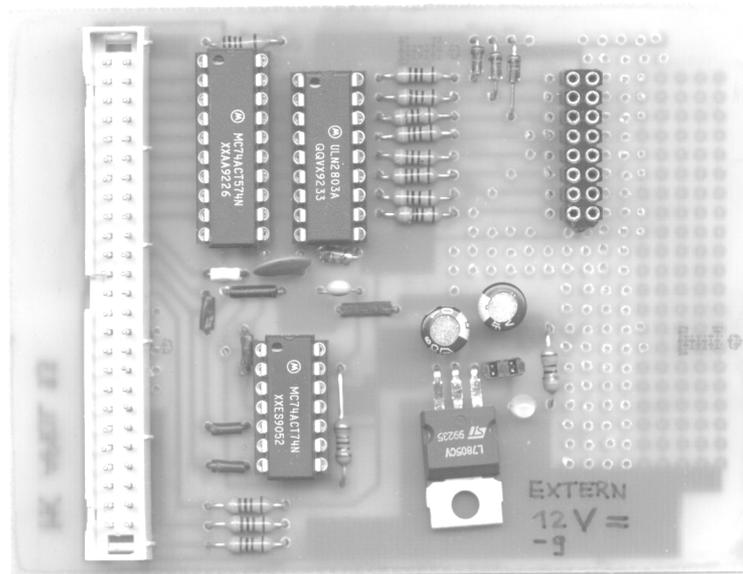


Tabelle 27: Dokumentation der Kontaktstellenbelegung^l der Anschlüsse zum externen Steuern^m am Kontrollgerätⁿ und am Rechner des UV/Vis-Spektrometers ST-180 (Fa. SI, Gilching).

„Trigger Out“: am Controller 15polige Sub-D15-Buchse		„Trigger In“: am Rechner Sub-D15-Stecker		
PIN	„TrigOut“	PIN	„TrigIn“	
8	1	8	1	flankengesteuert (steigend=1)
7	2	7	2	flankengesteuert (fallend=1)
6	3	6	3	
5	4	5	4	
4	5	4	5	
3	6	3	6	
2	7	2	7	
1	„N.C.“	1	8	
9-15	„GND“	9-15	„GND“	

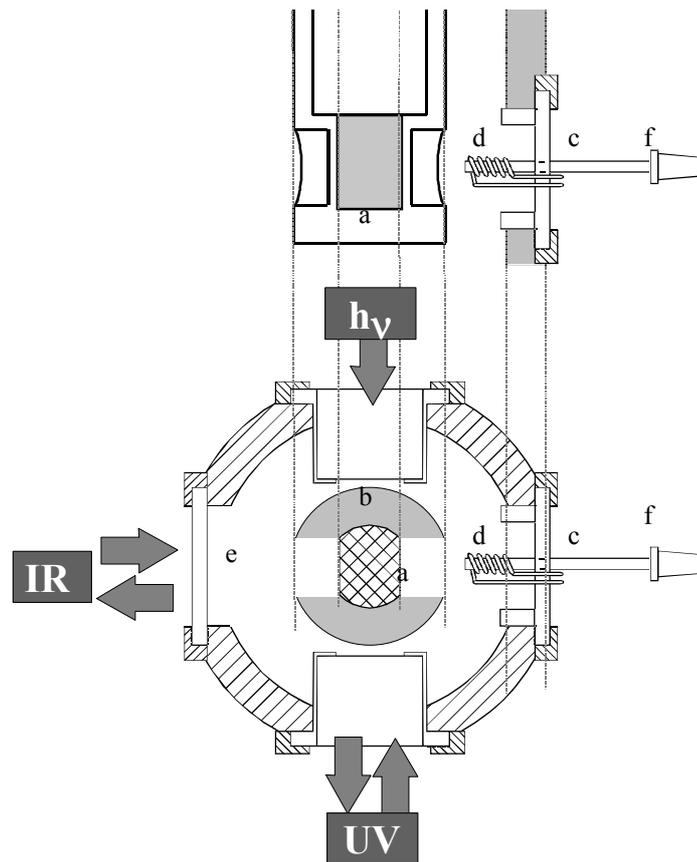
TTL-Pegel verwenden! Spannungen unter 0V bzw. über 5V können den Rechner zerstören.

^l Pinbelegung

^m Triggeranschlüsse

ⁿ Controller

Abbildung 33: Matrixisoliationsanlage mit Aufdampfrohr für Blitzpyrolyseexperimente.



(a) Matrixträger, (b) Strahlenschutzschild (Wärmeschutzschild), (c) Aufdampfdüse aus Quarzglas mit (d) Heizspirale, (e) Hochvakuum, (f) Glasschliff zum Anschluß an Vakuumapparatur.

7.4 Verwendete und erstellte Programme

7.4.1 Norcor

Norcor ist ein FORTRAN-Programm zur Durchführung von Normalkoordinatenanalysen. Die Theorie von Normalkoordinatenanalysen ist sehr gut in der Sekundärliteratur wie [68] erklärt.

Wie bei FORTRAN-Programmen üblich werden die vom Benutzer einzugebenen Werte in Form einer Textdatei an das Programm übergeben. Für die Ausgabe der Ergebnisse erstellt das Programm eine Ausgabedatei. In der Eingabedatei müssen mindestens folgende Informationen stehen: Die Geometrie des Moleküls in Form von kartesischen Koordinaten mitsamt der Atommassen, die Auswahl und Definition der inneren Koordinaten, Startwerte für die Kraftkonstanten der inneren Koordinaten, die Angabe der Wellenzahlen.

7.4.2 Symkor

ist in Visual Basic[®] programmiert und eine Oberfläche des im Arbeitskreis schon vorhanden gewesenen Programmes SCHWING.BAS. Es ist ein Programm zur Lösung von 2x2-Schwingungsproblemen. Liegen genau zwei Normalschwingungen eines Moleküls und dessen Isotopomeres in einer Schwingungsrasse und sind deren Bandenpositionen und auch dessen Geometrieparameter bekannt, so lassen sich die drei unbekannt Symmetriekraftkonstanten F_{11} , F_{12} und F_{22} ermitteln. Das Programm berechnet für fortlaufende Werte von F_{12} die Isotopenverschiebungen. Durch den Vergleich von gemessenen und berechneten Isotopenverschiebungen läßt sich F_{12} mit einer gewissen Ungenauigkeit (Lösebereich) ermitteln. Dadurch sind wiederum auch F_{11} und F_{22} zugänglich, die im Ergebnisfenster in Abhängigkeit von F_{12} mit aufgelistet werden.

Abbildung 34: Bildschirmausgabe des Programmes Symkor. Es ist das Haupt- und das Ergebnisfenster abgebildet.

The main window of the Symkor software is titled 'xxx' and contains a menu bar with 'Datei', 'Ergebnis', and 'Über...'. Below the menu bar are four buttons: 'Laden' (Load), 'Speichern' (Save), 'Ende' (End), and 'Info'. The main area is divided into several sections:

- Arbeits-Schritte** (Work Steps): A list of five numbered steps:
 - 1 Eingabe Gxx für Isotop 1
 - 2 Eingabe Gxx für Isotop 2
 - 3 Eingabe der Wellenzahlen
 - 4 Bereich für F12 angeben
 - 5 Lösebereich anzeigen
- Isotop 1**: Input fields for G11 (0,1144), G12 (-0,11383), G22 (0,31507), $\nu 1$ (1225), and $\nu 2$ (665).
- Isotop 2**: Input fields for G11 (0,10965), G12 (-0,10508), and G22 (0,29893).
- Bereich für F12**: Input fields for 'F12 von' (0,3) and 'bis' (1,575), and 'Schritte' (0,005).

The 'Lösebereich' (Solution Range) window displays a table of results:

F11	F12	F22	$\Delta\nu 1$	$\Delta\nu 2$
6,589	,415	1,54	33,444	1,638
6,612	,42	1,536	33,388	1,67
6,635	,425	1,531	33,332	1,701
6,657	,43	1,526	33,276	1,732
6,679	,435	1,522	33,22	1,763
6,701	,44	1,518	33,165	1,793
6,722	,445	1,514	33,111	1,824
6,744	,45	1,509	33,056	1,854
6,765	,455	1,505	33,002	1,884
6,786	,46	1,502	32,948	1,914
6,806	,465	1,498	32,894	1,944
6,827	,47	1,494	32,841	1,974
6,847	,475	1,49	32,788	2,003
6,867	,48	1,487	32,735	2,033
6,886	,485	1,483	32,682	2,062
6,906	,49	1,479	32,63	2,091
6,925	,495	1,476	32,578	2,12
6,945	,5	1,473	32,525	2,149
6,964	,505	1,469	32,474	2,178
6,983	,51	1,466	32,422	2,207
7,001	,515	1,463	32,37	2,235
7,02	,52	1,46	32,318	2,264

At the bottom of the 'Lösebereich' window are two buttons: 'Zurück' (Back) and 'Drucken' (Print). Below the buttons is a tip: 'TIP: Markieren Sie den Lösebereich mit der Maus. Bei einem markierten Bereich wird nur dieser zeilenweise gedruckt!' (Tip: Mark the solution range with the mouse. When a marked area is present, only this area will be printed line by line!).

Ausschnitt aus dem Programm Quelltext (Listing) Symkor

```

Sub anz_butt_Click ()      'Berechnung und Anzeige derselben
mousepointer = 11       'Sanduhr
g(1, 1) = CSng(text1.Text) 'Werteübernahme
g(1, 2) = CSng(text2.Text)
g(2, 2) = CSng(text3.Text)
gi(1, 1) = CSng(text4.Text)
gi(1, 2) = CSng(text5.Text)
gi(2, 2) = CSng(text6.Text)
fr(1) = CSng(text7.Text)
fr(2) = CSng(text8.Text)
f1 = CSng(text9.Text)
fstep = CSng(text10.Text)

If g(1, 1) = 0 Then g(1, 1) = .000000001 'Korrektur
If g(1, 2) = 0 Then g(1, 2) = .000000001
If g(2, 2) = 0 Then g(1, 1) = .000000001
If gi(1, 1) = 0 Then g(1, 1) = .000000001
If gi(1, 2) = 0 Then g(1, 1) = .000000001
If gi(2, 2) = 0 Then g(1, 1) = .000000001
If fr(1) = 0 Then g(1, 1) = .000000001
If fr(2) = 0 Then g(1, 1) = .000000001
If f1 = 0 Then g(1, 1) = .000000001
If fstep = 0 Then g(1, 1) = .000000001
fs = f1

sw = fstep

ergform.Grid1.Cols = 5      '0..4 Set columns and rows.
ergform.Grid1.Rows = 257   '0.256
ergform.Grid1.GridLineWidth = 1
ergform.Label5(0) = text1.Text ' G11 Iso 1
ergform.Label5(1) = text2.Text ' G12
ergform.Label5(2) = text3.Text ' G22
ergform.Label5(3) = text4.Text ' G11 Iso 2
ergform.Label5(4) = text5.Text ' G12
ergform.Label5(5) = text6.Text ' G22
ergform.Label5(6) = text7.Text ' nu 1
ergform.Label5(7) = text8.Text ' nu 2
u = .00000058915          'ab hier R E C H N U N G !
FL(1) = u * fr(1) ^ 2
FL(2) = u * fr(2) ^ 2
sl = FL(1) + FL(2)
pl = FL(1) * FL(2)
g0 = g(1, 1) * g(2, 2) - g(1, 2) ^ 2
gj = gi(1, 1) * gi(2, 2) - gi(1, 2) ^ 2
sg = sl / (2 * g(1, 1))
qp = pl / g0
QG(1) = g(1, 2) / g(1, 1)
QG(2) = g(2, 2) / g(1, 1)
VF(1) = fs

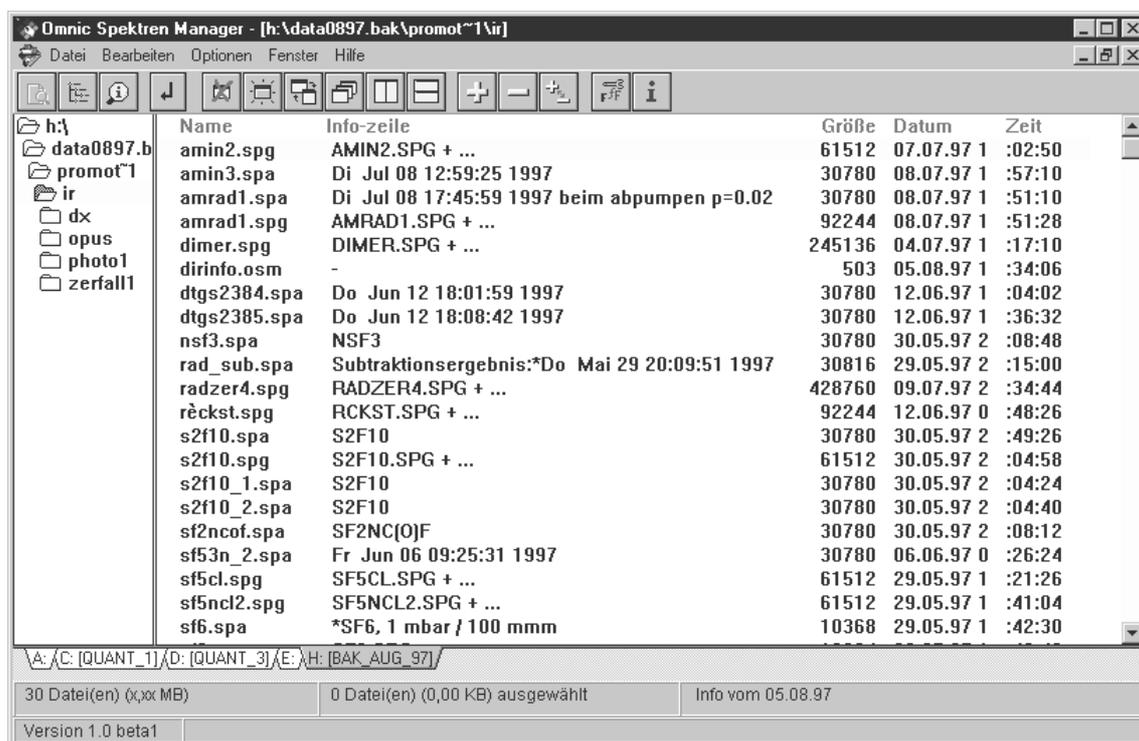
'For l = 0 To 255
For y = 0 To 255
For X = 0 To 4
    gauge1 = y
    ergform.Grid1.ColWidth(X) = 1170 'Zelle format.
    ergform.Grid1.Row = y
    ergform.Grid1.Col = X
    If X = 1 Then ergform.Grid1.Text = f1 + y * fstep
Next X
VF(y) = f1 + y * fstep
aa = VF(y) ^ 2
av = -QG(1) * VF(y) + sg
az = qp + aa
ax = Abs(av ^ 2 - QG(2) * az)
aw = Sqr(ax)
a = av + aw
b = qp / a + aa / a
f = a * b - aa
gf = gi(1, 1) * a + gi(2, 2) * b + 2 * gi(1, 2) * VF(y)
c = gj * f
zw = (gf / 2) ^ 2 - c
zL(1) = gf / 2 + Sqr(Abs(zw))
zL(2) = c / zL(1)
FY(1) = Sqr(Abs(zL(1) / u))
FY(2) = Sqr(Abs(zL(2) / u))
df(1) = fr(1) - FY(1)
df(2) = fr(2) - FY(2)
a = Int(a * 1000 + .5) / 1000
VF(y) = Int(VF(y) * 1000 + .5) / 1000
b = Int(b * 1000 + .5) / 1000
df(1) = Int(df(1) * 1000 + .5) / 1000
df(2) = Int(df(2) * 1000 + .5) / 1000
ergform.Grid1.Row = y
ergform.Grid1.Col = 0
ergform.Grid1.Text = a
ergform.Grid1.Col = 2
ergform.Grid1.Text = b
ergform.Grid1.Col = 3
ergform.Grid1.Text = df(1)
ergform.Grid1.Col = 4
ergform.Grid1.Text = df(2)
Next y
gauge1 = 0      'Gauge entfernen
mousepointer = 0 'normal
ergform.Show    'Ergebnisfenster laden
End Sub

```

7.4.3 OSM

Die Bezeichnung OSM steht für Omnic-Spektren-Manager. Es handelt sich um ein Verwaltungsprogramm für Omnic[®]-Spektrendateien (Nicolet), welches im Rahmen dieser Arbeit entwickelt worden ist. Da das IR-Programm Omnic[®] unter Windows 3.11 läuft, ist OSM in Borland Delphi[®] programmiert worden und somit lauffähig unter Windows 3.11 und Windows 95. Das Programm listet neben dem Dateinamen eines Spektrums auch dessen Meßinformationen auf. Auf diese Weise lassen sich auch bei einer sehr großen Anzahl von Spektren ohne Kenntnis des Dateinamens gewünschte Verbindungen wiederfinden.

Abbildung 35: Bildschirmausgabe des Programms OSM.



7.4.4 Infodoc

Infodoc ist ein in Turbo PASCAL[®] geschriebenes DOS-Programm, welches im Rahmen dieser Arbeit entwickelt worden ist. Es dient dem einfachen Verwalten von IR-Spektren, die im von der Firma Bruker entwickelten Opus[®]-Dateiformat[°] gespeichert sind. Es erstellt gezielt eine Liste aus Dateinamen und Spektreninformation des aktuellen Verzeichnisses einschließlich nachfolgender Unterverzeichnisse. Die Funktionsweise ist im Prinzip dieselbe wie die des Programmes OSM, jedoch für Dateien im Opusformat anwendbar. Da die Liste in der Datei ‚dirinfo.txt‘ als ASCII-Text abgelegt wird, kann mit einem beliebigen Texteditor nach bestimmten Textfragmenten gesucht werden. Auf diese Weise läßt sich sehr schnell herausfinden, welche Spektren z. B. das Fragment SF₅ enthalten und wo sie auf dem Massenspeicher zu finden sind.

[°] Informationen zum Opus-Dateiformat stammten von der Firma Bruker, Karlsruhe.

Index

(SF ₅) ₂ NF	7	FS(O)CN	69
(SF ₅) ₂ NH.....	7	Eigenschaften.....	69
(SF ₅) ₃ N		HCN	
Bildung	8	Eigenschaften.....	72
Quelle für SF ₅	28	Infodoc	98
Spektrum.....	12	Memoryeffekt.....	59
Struktur	8		
Zerfall	9	NSF ₃	
BrCN		IR-Spektrum	78
Eigenschaften.....	73	Raman-Spektrum	78
ClF		Synthese.....	78
Rkt. mit NSF ₃	79	Ozon	
Rkt. mit SF ₄	66	Eigenschaften.....	82
Synthese	63	Synthese.....	83
F ₁₀ O ₂ S ₂		Programme	
Eigenschaften.....	71	Delphi	97
F ₁₀ OS ₂		Infodoc.....	98
Eigenschaften	70	Omic	97
F ₂ S ₂ O ₆		OSM.....	97
Eigenschaften	69	Spektrverwaltung.....	97, 98
Fluorierung		Symkor	94
Acetonprobe	77	Turbopascal.....	98
Anlage, Apparatur	94	Visual Basic	94
von Chlor	63	Schwefelfluoriden	
von Silber	77	Sicherheitshinweise	63
von SPFCl ₂	58	SF ₂ =NC(O)F	
von Schwefeldichlorid	65	IR-Spektrum	76
FS(O) ₂ N			
Darstellung.....	59		

Synthese	75	SF ₅ -Radikal	
SF ₄		Tabelle mit Wellenzahlen	37
<i>Eigenschaften</i>	66	Si(NCO) ₄	
Synthese	65	IR-Spektrum	75
SF ₅		<i>Sicherheitshinweis</i>	63
<i>Reaktion mit O₃</i>	48	Software	<i>Siehe</i> Programme
SF ₅ Cl		SPF ₃	
<i>Eigenschaften</i>	66	<i>Eigenschaften</i>	68
Synthese	66	SPFCl ₂	
SF ₅ NCl ₂		<i>Eigenschaften</i>	68, 69
<i>Eigenschaften</i>	79	Umwelt	
IR-Spektrum	80	Treibhauseffekt	5
Rkt. mit SF ₅ Cl	81		
Synthese	79		

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Molekülstruktur des $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ aus Elektronenbeugungsdaten _____	8
Abbildung 2:	Änderung der Bandenintensitäten bei einem 40 minütigen Zerfall von gasförmigem $(\text{SF}_5)_3\text{N}$. _____	10
Abbildung 3:	Reaktionsschema der $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ -Synthese. _____	11
Abbildung 4:	IR-Spektrum von $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ in der Gasphase bei 0,2 mbar und einer optischen Weglänge von 200 mm (b), isoliert in Ar-Matrix (a) sowie das Raman-Spektrum (c) von festem $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ bei -196 °C . _____	12
Abbildung 5:	UV-Spektren des $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ bei 0,8 und 2,9 mbar und bei einer Küvettenlänge von 100 mm. Die Substanz ist mit N_2 und S_2F_{10} verunreinigt. _____	14
Abbildung 6:	Auftragung von $\ln(p/p_0)$ versus Zeit (t / s) für den Gasphasenzerfall von $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ bei einer Temperatur von 53 °C , die beste Gerade durch die Meßwerte sowie der 3σ -Bereich. Die negative Steigung ergibt $k = 5,74 \cdot 10^{-4}\text{ s}^{-1}$. _____	17
Abbildung 7:	Arrhenius-Diagramm für den Zerfall von $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ in der Gasphase in einem Temperaturbereich von $14\text{-}53\text{ °C}$, die beste Gerade durch die Meßwerte sowie der 3σ -Bereich. _____	17
Abbildung 8:	Reihe von Raman-Spektren, die beim Erwärmen von festem $(\text{SF}_5)_2\text{N}$ registriert worden sind. Die dem $(\text{SF}_5)_2\text{N}$ zugeordneten Banden sind mit * markiert. _____	21
Abbildung 9:	IR-Spektrum des $(\text{SF}_5)_2\text{N}$ in der Gasphase bei 0,5 und 2,5 mbar. _____	23
Abbildung 10:	Vis-Spektrum des $(\text{SF}_5)_2\text{N}$ -Radikals. Das dargestellte Spektrum wurde aus zwei verschiedenen Messungen (590-800 und 800-1100 nm) gewonnen. _____	25
Abbildung 11:	IR-Spektren von $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ und der mit Δ markierten Pyrolyseprodukte (200 °C) isoliert in Ar-Matrix. _____	30

Abbildung 12:	IR-Spektren von S_2F_{10} und von bei 400 °C pyrolysierten (mit Δ markiert) S_2F_{10} isoliert in Ar-Matrix. _____	32
Abbildung 13:	Vergleich von berechneten und beobachteten Bandenpositionen des SF_5 -Radikals. a) Pyrolyseprodukte von S_2F_{10} isoliert in Ar-Matrix, die dem SF_5 -Radikal zugeordneten Banden sind mit Strichen gekennzeichnet. b) Wellenzahlen der aus der HF/6-31G*-Rechnung vorhergesagten Bandenpositionen mit angepaßten relativen Intensitäten. _____	36
Abbildung 14: :	IR-Spektren von S_2F_{10} und von den reagierten Pyrolyseprodukten isoliert in O_2 -Matrix. _____	41
Abbildung 15:	IR-Spektren von S_2F_{10} und von den reagierten Pyrolyseprodukten isoliert in Ozonmatrix. _____	45
Abbildung 16:	IR-Spektrum von SF_5OOSF_5 isoliert in $Ar^{(a)}$ sowie IR-Spektren von der Pyrolyseprodukte von SF_5OOSF_5 isoliert in $Ar^{(b)}$ - und $O_2^{(c)}$ -Matrix. _____	51
Abbildung 17 :	Übersicht über die durchgeführten Matrixexperimente. _____	54
Abbildung 18:	Mögliche Reaktionswege des SF_5 -Radikals in der Atmosphäre ____	56
Abbildung 19:	IR-Spektrum des SF_5Cl bei 0,9 und 2,2 mbar _____	67
Abbildung 20:	IR-Spektrum von 1,8 mbar PF_2Cl . _____	69
Abbildung 21:	IR-Spektrum von matrixisoliertem SF_5OSF_5 (Ar-Matrix). _____	71
Abbildung 22:	IR-Spektrum des $Si(NCO)_4$ _____	75
Abbildung 23:	IR-Spektrum des $SF_2=NC(O)F$ _____	76
Abbildung 24:	IR-Spektrum des NSF_3 _____	79
Abbildung 25:	IR-Spektrum des SF_5NCl_2 bei 1 und 10 mbar _____	80
Abbildung 26:	UV/Vis-Spektrum von SF_5NCl_2 bei 2,8 (a), 9,2 (b) und 120 (c) mbar _____	80
Abbildung 27:	IR-Spektrum des gasförmigen $(SF_5)_3N$ bei 0,3 und 1,6 mbar. _____	82
Abbildung 28:	Schaltungsbild für den Schaltungsknopf des Verschlusses. S1 und S2 sind gekoppelte mechanische Kippschalter, die Relais 1 und 2 sind Mikrorelais mit einer Schaltdauer von 3 ms. _____	88
Abbildung 29:	Kamerablende in Originalgröße. Die fünfteilige Irisblende läßt sich innerhalb einer Millisekunde mit dem Steuerungsmotor öffnen und schließen. _____	88
Abbildung 30:	Schaltungsbild der Druckeranschluß-Relaiskasten. _____	89
Abbildung 31:	Dia für Druckeranschluß-Relaiskasten. _____	91

		103
Abbildung 32:	Bestückte Platine der Druckeranschluß-Relaiskasten. _____	91
Abbildung 33:	Matrixisoliationsanlage mit Aufdampfrohr für Blitzpyrolyseexperimente. _____	93
Abbildung 34:	Bildschirmausgabe des Programmes Symkor. Es ist das Haupt- und das Ergebnisfenster abgebildet. _____	95
Abbildung 35:	Bildschirmausgabe des Programms OSM. _____	97

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Strukturdaten des $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ aus Röntgen- und Elektronenbeugungsexperimenten. _____	9
Tabelle 2:	Beobachtete Positionen (cm^{-1}) und relative Intensitäten der Schwingungsbanden des $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ isoliert in Neon- und Argonmatrix und als reine feste Substanz. _____	13
Tabelle 3:	Daten der zeitlichen Konzentrationsänderung des $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ -Zerfalles in der Gasphase bei bestimmten Temperaturen sowie die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für den Zerfall erster Ordnung. _____	16
Tabelle 4:	Vergleich der Aktivierungsenergien ausgewählter Reaktionen. _____	18
Tabelle 5:	Beobachtete Wellenzahlen (cm^{-1}) der IR-Bandenpositionen des $(\text{SF}_5)_2\text{N}$ -Radikals, isoliert in Neon- und Argonmatrix sowie in der Gasphase und der Raman-Bandenpositionen des festen $(\text{SF}_5)_2\text{N}$ -Radikals. _____	24
Tabelle 6:	Berechnete Geometrieparameter (pm, °) des SF_5 -Radikals. _____	28
Tabelle 7:	Wellenzahlen und relative Intensitäten der Pyrolyseprodukte von $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ und S_2F_{10} isoliert in Ar- und Ne-Matrix und $(\text{SF}_5)_2\text{N}$ in Gasphase. _____	33
Tabelle 8:	Positionen (cm^{-1}) und relative Intensitäten der beobachteten SF_5 -Grundschrwingungen im Vergleich mit Literaturwerten. _____	37
Tabelle 9:	Vergleich der Wellenzahlen der Fundamentalschwingungen von SF_5 und ClF_5 , SF_5^- , SF_5Cl und SF_5O^- . _____	37
Tabelle 10:	Positionen (cm^{-1}), relative Intensitäten und Zuordnung der IR-Banden der Pyrolyseprodukte ($T=370\text{ °C}$) von S_2F_{10} isoliert in $^{16}\text{O}_2$ - und $^{18}\text{O}_2$ -Matrix. _____	43
Tabelle 11:	Wellenzahlen (cm^{-1}) und relative Intensität der Schwingungsbanden von S_2F_{10} und seiner Pyrolyseprodukte isoliert in Ozon-Matrix. _____	47

Tabelle 12:	Positionen (cm^{-1}) und relative Intensitäten der IR-Banden der Pyrolyseprodukte von SF_5OOSF_5 isoliert in Ar-, Ne- und O_2 -Matrix sowie deren Zuordnung. _____	49
Tabelle 13:	Positionen (cm^{-1}) und relative Intensitäten der Schwingungsbanden von S_2F_{10} isoliert in Ne-, Ar- und O_2 -Matrix sowie im festen und im gasförmigen Zustand. _____	68
Tabelle 14:	Positionen (cm^{-1}), relative Intensitäten und Zuordnung der IR- und Raman-Banden von SF_5OSF_5 . _____	70
Tabelle 15:	Positionen (cm^{-1}), relative Intensitäten IR-Banden von SF_5OOSF_5 . _____	72
Tabelle 16:	IR- und Raman-Spektrum des NSF_3 nach [61]. _____	78
Tabelle 17:	IR-Daten des SF_4 . _____	84
Tabelle 18:	Bandenpositionen des SF_6 . _____	84
Tabelle 19:	Bandenpositionen des SF_3 isoliert in Ar-Matrix. _____	84
Tabelle 20:	Bandenpositionen des FSSF isoliert in Ar-Matrix. _____	84
Tabelle 21:	Bandenpositionen des SF isoliert in Ar-Matrix. _____	84
Tabelle 22:	Bandenpos. des SSF_2 Gas. _____	84
Tabelle 23:	Bandenpositionen des SF_2 isoliert in Ar-Matrix. _____	84
Tabelle 24:	Bandenpositionen von NF_2 , NF_3 , OF_2 , OF sowie CO_2 . [¶] _____	85
Tabelle 25:	Bandenpositionen von SOF_2 . _____	85
Tabelle 26:	Bandenpositionen von Ozon und Wasser in der Gasphase ^[66] . _____	85
Tabelle 27:	Dokumentation der Kontaktstellenbelegung der Anschlüsse zum externen Steuern am Kontrollgerät und am Rechner des UV/Vis-Spektrometers ST-180 (Fa. SI, Gilching). _____	92

Literaturverzeichnis

- [1] M. K. W. Ko, N. D. Sze, W.-C. Wang, G. Shia, A. Goldman, F. J. Murcray, D. G. Murcray, C. P. Rinsland *J. Geophys. Res.* **1993** 98: 10499.
- [2] C. P. Rinsland, M. R. Gunson, M. C. Abrahms, L. L. Lowes, R. Zander, E. Hanieu *J. Geophys. Res.* **1993** 98: 20491.
- [3] R. Zellner *Chem. i. u. Zeit* **1993** 5: 210.
- [4] J. B. Nielsen, Dissertation, University of Alabama **1988**.
- [5] A. Waterfeld, H. Oberhammer, R. Mews *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1982** 21: 355.
- [6] J. B. Nielsen, J. S. Thrasher, K. D. Robinson, S. G. Bott, H. Zhang und J. L. Atwood; P. Zylka, H. Oberhammer: persönliche Mitteilung
- [7] J. Nicholas, *Chemical Kinetics*, Harper and Row, New York **1976**.
- [8] M. R. Choudhury, J. W. Harell, J. B. Nielsen, J. S. Thrasher *J. Chem. Phys.* **1988** 89 (8): 5353.
- [9] K. K. Irikura *J. Chem. Phys.* **1995** 102 (13): 5357.
- [10] J. S. Thrasher, persönliche Mitteilung.
- [11] R. R. Smardzewski, W. B. Fox *J. Chem. Phys.* **1977** 67: 2309.
- [12] P. Hassanzadeh, L. Andrews *J. Phys. Chem.* **1992** 96: 79.
- [13] L. W. Sieck, P. J. Ausloos *J. Chem. Phys.* **1990** 93 (11): 8374.
- [14] E. R. Fisher, B. L. Nickel, P. B. Armentrout *J. Chem. Phys.* **1992** 97 (7): 4859.
- [15] H. Becker, J. Hrušák, H. Schwarz, D. K. Bohme *J. Chem. Phys.* **1994** 100: 1759.
- [16] T. Ziegler, G. L. Gutsev *J. Chem. Phys.* **1992** 96 (10): 7623.
- [17] W. Gombler, H. Willner *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974** 408: 247.
- [18] G. Brauer *Handbuch Präp. anorg. Chem.* 3. Aufl. **1975-81** 1: 380.
- [19] J. T. Murrey *Bull. Am. Phys. Soc.* **1972** 17: 575A
- [20] D. Naumann, D. K. Padma *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1973** 401: 53.

-
- [21] C. W. Tullock, F. S. Fawcett, W. C. Smith, D. D. Coffman *J. Amer. Chem. Soc.* **1969** 82: 539.
- [22] N. I. Sax *Dangerous Properties of Industrial Materials* 7th Ed. Van Nostrand-Reinhold **1989** 3152.
- [23] *Inorg. Synth.* **1963** 7: 119.
- [24] *Gmelin Handbook Inorg. Chem Syst.* No. 9, Suppl. Vol. **1978** 2: 33.
- [25] C. W. Tullock *J. Am. Chem. Soc.* **1964** 86: 357.
- [26] *Inorg. Synth.* **1966** 8: 160; **1986** 24: 8.
- [27] R. B. Harvey *J. Am. Chem. Soc.* **1953** 75: 2840.
- [28] G. Brauer *Handbuch Präp. anorg. Chem.* 3. Aufl. **1975-81** 1: 184.
- [29] *Gmelin Handbook Inorg. Chem Syst.* No. 9, Suppl. Vol. **1978** 2: 193.
- [30] D. K. Padma *J. Fluorine Chem.* **1976** 8: 461.
- [31] *Gmelin Handbook Inorg. Chem Syst.* No. 16, **1965** C: 588.
- [32] H. W. Roesky *Chem Ber.* **1967** 100: 1447.
- [33] G. Brauer *Handbuch Präp. Anorg. Chem.* 3. Aufl. **1975-81** 1: 190.
- [34] *Inorg. Synth.* **1963** 7:124; **1968** 11: 155.
- [35] N. I. Sax *Dangerous Properties of Industrial Materials* 7th Ed. Van Nostrand-Reinhold **1989** 2694.
- [36] H. L. Roberts *J. Chem. Soc.* **1969** 2774.
- [37] C. T. Merrill *J. Am. Chem. Soc.* **1961** 83: 298.
- [38] G. Brauer *Handbuch Präp. Anorg. Chem.* 3. Aufl. **1975-81** 1: 471.
- [39] N. I. Sax *Dangerous Properties of Industrial Materials* 7th Ed. Van Nostrand-Reinhold **1989** 1904.
- [40] G. Brauer *Handbuch Präp. anorg. Chem.* 3. Aufl. **1975-81** 2: 628.
- [41] N. I. Sax *Dangerous Properties of Industrial Materials* 7th Ed. Van Nostrand-Reinhold **1989** 987.
- [42] R. P. Cook *J. Chem. Soc.* **1935** 1001.
- [43] G. Brauer *Handbuch Präp. anorg. Chem.* 3. Aufl. **1975-81** 2: 632.
- [44] E. Soderbeck *Acta Chem. Scand.* **1971** 25: 3534.
- [45] *Gmelin Handbook Inorg. Chem. Syst.* No. 9 **1953**, 1; **1960**, 2; **1980**, 3.
- [46] D. C. Frost *Can. J. Chem.* **1971** 49: 4033.
- [47] F. A. Miller *Spectrochim. Acta* **1961** 17: 977.
- [48] G. Brauer *Handbuch Präp. Anorg. Chem.* 3. Aufl. **1975-81** 2: 704.
- [49] *Inorg. Synth.* **1966** 8: 23; **1986** 24: 99.

- [50] A. F. Clifford *Inorg. Chem.* **1965** 4: 571.
- [51] J. S. Thrasher *Inorg. Synth.* **1986** 24: 10.
- [52] *Inorg. Synth.* **1986** 24: 10.
- [53] *Merck Index* 11th Ed. **1989** No. 8455.
- [54] P. F. Derr et al *J. Am. Chem. Soc.* **1941**; 63: 2670.
- [55] G. Brauer *Handbuch Präp. Anorg. Chem.*, 3. Aufl. **1975-81** 3: 995.
- [56] M. S. Ebert et al *J. Am. Chem. Soc.* **1933** 55: 3056.
- [57] *Merck Index* 11th Ed. **1989** No. 8495.
- [58] G. Brauer *Handbuch Präp. Anorg. Chem.*, 3. Aufl. **1975-81** 1: 248.
- [59] A. F. Clifford, J. W. Thomson *Inorg. Chem.* **1966** 5:1424-7.
- [60] H. Richert, O. Glemser *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1961** 307: 328-44.
- [61] A. Müller, A. Ruoff, B. Krebs, O. Glemser *Spectrochim. Acta* **1969** A25: 199-205.
- [62] *Inorg. Synth.* **1986** 24: 12.
- [63] R. Höfer, O. Glemser *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1975** 416: 263-8.
- [64] A. F. Clifford *Inorg. Chem.* **1969** 8: 979.
- [65] G. Brauer *Handbuch Präp. Anorg. Chem.*, 3. Aufl. **1975-81** 1: !Ozon!.
- [66] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke *Schwingungsspektroskopie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart **1982**.
- [67] Elektors große Sammlung, Interface-Schaltungen, Elektor-Verlag GmbH Aachen, **1991** 153-154.
- [68] Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York., 2. Aufl. **1969**.

Lebenslauf

Persönliche Daten	Marc Kronberg
	Alte Herrenhäuser Str. 26 30419 Hannover Tel: 05 11 / 79 69 61
Geburtsdatum und -ort	6. Januar 1969 in Holzminden
Nationalität	deutsch
Familienstand	ledig
Schulbildung	1975 - 1979 Grundschule Bodenwerder 1979 - 1981 Orientierungsstufe Bodenwerder 1981 - 1985 Realschule Bodenwerder 1985 - 1989 Albert-Einstein-Gymnasium in Hameln, mit Abitur abgeschlossen
Studium	1989 - 1994 Chemie an der Universität Hannover, mit Diplom abgeschlossen
Promotion	seit 1994 im Fach Chemie als Assistent von Herrn Prof. Dr. H. Willner

Publikationen

Von Ast zu Ast, der Verzeichnismanager,
M. Kronberg, J. Freiburg,
PC Amstrad International, **1990**, 10/11, 92-101

An Experimental Study on the Photochemistry and Vibrational Spectroscopy of Three Isomers of Cl₂O₂ Isolated in Cryogenic Matrices,
J. Jacobs, M. Kronberg, H. S. P. Müller and H. Willner,
J. Am. Chem. Soc., **1994**, 116, 1106-1114

IR and Visible Absorption Spectrum of the Fluoroformyloxyl Radical, FCO₂, Isolated in Inert Gas Matrices,
G. A. Argüello, H. Grothe, M. Kronberg and H. Willner; H. G. Mack,
J. Phys. Chem., **1995**, 99, 17525-17531

Electron Diffraction and Vibrational Spectra of Difluorodioxirane, CF₂O₂,
B. Casper, D. Christen, H. G. Mack and H. Oberhammer;
G. A. Argüello, B. Jülicher, M. Kronberg and H. Willner,
J. Phys. Chem., **1996**, 100, 3983-3888

Molekular Structures of Sulfur Cyanide Trifluoride, SF₃CN, and Sulfinyl Cyanide Fluoride, FS(O)CN,
H.-G. Mack and H. Oberhammer; J. Jacobs, M. Kronberg and H. Willner,
Inorg. Chem., **1996**, 35, 806-810

Vorträge

7. Deutsche Fluortag
23. - 25. September **1996** in Schmitten
M. Kronberg und H. Willner:
Bildung und Eigenschaften des SF₅-Radikals