784 Notizen

NOTIZEN

Beiträge

zur Chemie der Schwefelhalogenide, 13 [1] Das Photoionisations-Massenspektrum von SBr₂

Contributions

to the Chemistry of Sulfur Halogenides, 13 [1] The Photoionization Mass Spectrum of SBr₂

R. Minkwitz*, R. Lekies

Universität Dortmund, Fachbereich Chemie, Postfach 500500, D-4600 Dortmund 50

H. W. Jochims, E. Rühl und H. Baumgärtel

Freie Universität, Institut für Physikalische Chemie, Takustraße 3, D-1000 Berlin 33

Z. Naturforsch. **41b**, 784–786 (1986); eingegangen am 26. Februar 1986

Photoionization Mass Spectrum, Sulfur Dibromide

The photoionization mass spectrum of SBr₂ has been measured and the (S-Br)-bond energy has been calculated from experimental data.

Einleitung

In den letzten Jahren sind verschiedene Untersuchungen über die Existenz von SBr₂ durchgeführt worden. Die Molekel kann als "kurzlebige Übergangsspezies" bei der Reaktion von Schwefel mit Bromatomen in der Ionisationskammer eines PE-Spektrometers erzeugt und neben S₂Br₂ und Br₂ nachgewiesen werden [2, 3]. Nach IR-Matrix- und massen-spektroskopischen Untersuchungen bildet es sich auch bei der Mikrowellenentladung von SCl₂/Br₂-Gemischen [4, 5]. Dagegen führen Halogenaustauschreaktionen in Lösung mit HBr und Br₂ ausschließlich zur Bildung von S₂Br₂ und Br₂ [6, 7].

Bei Versuchen zur Darstellung von SCl₃F durch Thermolyse von SCl₃+AsF₆⁻ hatten wir gefunden, daß hierbei statt dessen primär SCl₂, ClF und AsF₅ entstehen [8]. Unsere Erwartung, daß das seit längerem bekannte und ebenfalls sublimierbare SBr₃+AsF₆⁻ in gleicher Weise thermolysiert, hat sich bei massenspektroskopischen Untersuchungen bestätigt, und es steht damit eine leicht zugängliche SBr₂-Quelle für Gasphasenuntersuchungen zur Verfügung. Im folgenden wird über das Photoionisa-

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen 0340-5087/86/0600-0784/\$ 01.00/0

tions-Massenspektrum und die hieraus bestimmbaren thermodynamischen Daten von SBr₂ berichtet.

Experimentelles

 $SBr_3^+MF_6^-$ (M = As, Sb) ist nach Literaturangaben dargestellt worden [9].

Die Massenspektren wurden an einem Varian MAT CH5 registriert.

Die Photoionisations-Massenspektren wurden am Berliner Elektronenspeicherring BESSY im Photonenenergie-Bereich zwischen 9 und 13 eV aufgenommen. Experimentelle Details der verwendeten Meßapparatur finden sich in Referenz [10].

Ergebnisse und Diskussion

SBr₃⁺AsF₆⁻ sublimiert oberhalb von Raumtemperatur im Hochvakuum. Die dabei in der Gasphase auftretenden Komponenten (Tab. I) wurden massenspektroskopisch identifiziert. Es kann in Analogie zum SCl₃⁺AsF₆⁻ folgender Zerfall formuliert werden [8].

$$SBr_3^+ AsF_6^- \stackrel{\triangle}{\longrightarrow} SBr_2 + BrF + AsF_5 \tag{1}$$

 AsF_5 läßt sich aufgrund der Zerfallsreihe AsF_4^+ , AsF_3^+ , AsF_2^+ , AsF^+ und As^+ nachweisen und SBr_2 durch seinen Molpeak mit dem charakteristischen Isotopenmuster. Die dritte Komponente, BrF, tritt nicht im Massenspektrum auf (Tab. I). Entsprechendes ist auch für CIF bei der Thermolyse von $SCl_3^+AsF_6^-$ beobachtet worden [8].

Im Photoionisations-Massenspektrum zeigt das Mutterion SBr₂⁺ bei 9,25 eV einen deutlichen Ein-

Tab. I. 70-eV-EI-Massenspektrum der Gasphasenkomponenten bei der Verdampfung von [SBr₃]⁺[AsF₆]⁻.

m/e	Rel. Int. [%]	Ion	
75	9	As ⁺	
79	18	$^{79}{ m Br}^{+}$	
81	18	$^{81}{ m Br}^{+}$	
94	7	AsF^+	
111	18 \	SBr+ und AsF2+	
113	34 ∫	SDI und ASF ₂	
132	11	AsF_3^+	
151	100	AsF_4^+	
158	29]		
160	58 }	$\mathrm{Br_2}^+$	
162	29	-	
190	12)		
192	24 }	SBr_2^+	
194	12		



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

^{*} Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Minkwitz.

Notizen 785

X	$D_1(XS_2^+\!-\!X)$	$D_2(XS^+\!-\!X)$	$\mathbf{D_2}/\mathbf{D_1}$	$D_3(XS-X)$	$\mathbf{D}_3/\mathbf{D}_1$
Cl	33,2	59,7	1,80	66,7	2,01
Br	27,9	50,9 ^a	1,82	$2D_1$	

Tab. II. Gegenüberstellung verschiedener Dissoziationsenergien in Kcal/mol [11].

satz, der dem adiabatischen Ionisierungspotential entspricht. Im PE-Spektrum von De Leeuw [2] findet sich bei 9,26 eV die erste Schwingungsbande für den Ionengrundzustand in SBr₂, so daß die ausgezeichnete Übereinstimmung auf die Identität der beobachteten Substanz schließen läßt. De Leeuw *et al.* [2] geben das zweite (vertikale) IP bei 11,4 eV an. Im SBr₂⁺-Spektrum finden sich Strukturen, die zum Teil auf Autoionisation von Rydbergzuständen mit s-Charakter ($\delta = 0.9$), die zu eben diesem zweiten IP konvergieren, zurückzuführen sind. Damit ist eindeutig gezeigt, daß SBr₂ in der Gasphase ausschließlich aus Reaktion (1) stammt und nicht durch Zerfall anderer Schwefelbromide entstanden ist.

Ab 11,46 eV beobachtet man die Fragmentierung gemäß

$$SBr_2 \xrightarrow{h\nu} SBr^+ + Br + e^-$$
 (2)

Die Bindungsenergie der S-Br-Bindung im SBr₂⁺ ist damit 50,9 Kcal/mol (213 KJ/mol). Die S-Cl-Bindungsenergie im SCl₂⁺ beträgt 59,7 Kcal/mol (250 KJ/mol [11]) und ist erwartungsgemäß größer als die entsprechende Bindungsenergie im SBr₂⁺.

Die in Tab. II aufgeführten Dissoziationsenergien und ihre Quotienten führen zu der Annahme, daß der Trend bei den Bindungsenergien der Schwefel-Chlor-Verbindungen auf die entsprechenden Schwefel-Brom-Verbindungen übertragen werden kann. Dies führt zu einer S-Br-Bindungsenergie im SBr₂ von 55,8 Kcal/mol (234 KJ/mol). Sie ist um 10,9 Kcal/mol (45 KJ/mol) kleiner als die Bindungsenergie D(CIS-CI).

Um weitere thermochemische Daten zu ermitteln, benötigt man die Bildungsenthalpie von SBr_2 . In der Literatur [12] werden $^{298}H_f(SBr_2)=-3$ Kcal/mol angegeben. Demgegenüber wird in [13] ein Wert von 48 Kcal/mol abgeschätzt. Zieht man zum Vergleich die in [11, 14] angegebenen Bildungswärmen von SCl_2 heran, die -5.4 ± 0.5 Kcal/mol betragen, so erscheint der Wert von -3 Kcal/mol plausibel.

Basierend auf diesem Wert errechnet man mit $\Delta H_f(Br) = 26,74 \text{ Kcal/mol} [15]$ folgende thermochemischen Daten:

$$\Delta H_{\rm f}({\rm SBr_2}^+) = 210.3 \text{ Kcal/mol } (879 \text{ KJ/mol})$$

 $\Delta H_{\rm f}({\rm SBr}^+) = 234.5 \text{ Kcal/mol } (980 \text{ KJ/mol})$

Zum Vergleich seien angeführt $\Delta H_f(SCl_2^+) = 212,6 \text{ Kcal/mol}$ (890 KJ/mol) und $\Delta H_f(SCl^+) = 243,5 \text{ Kcal/mol}$ (1019 KJ/mol) [11].

Zur Zeit sind nur wenige thermochemische Literaturdaten von SBr-Verbindungen bekannt; daher kann die Genauigkeit der berechneten Bindungsenergien und Enthalpiewerte noch schlecht beurteilt werden. Die Meßgenauigkeit beträgt $\pm 1\%$.

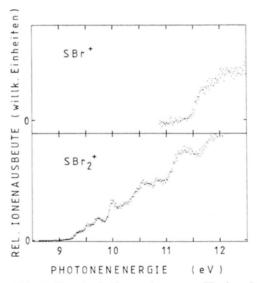


Abb. 1. Photoionisations spektren von ${\rm SBr_2}^+$ und ${\rm SBr}^+$ im Photon energiebereich $9{-}13~{\rm eV}.$

R. M. dankt dem Min. für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen für finanzielle Unterstützung und der Firma Preussag AG Metall, Goslar, für Chemikalienspenden. H. B. dankt dem BMFT für finanzielle Unterstützung des Projekts.

a Diese Arbeit.

786 Notizen

- 12. Mitteilung: R. Minkwitz, U. Naß und H. Preut, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [2] D. M. De Leeuw, R. Mooyman und C. A. De Lange, Chem. Phys. Lett. 61, 191 (1979).
- [3] E. Nagy-Felsobuki und J. B. Peel, Chem. Phys. 45, 189 (1980).
- [4] M. Feuerhahn und G. Vahl, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 16, 5 (1980).
- [5] G. Holzmann, M. Feuerhahn, R. Minkwitz und G. Vahl, J. Chem. Res. (S) 1980, 71.
- [6] J. N. Ospenson, U.S. 2,979,383; C. A. 1961, 22736.
- [7] K. Manzel und R. Minkwitz, Z. Anorg. Allg. Chem. 441, 165 (1978).
- [8] F. Claus und R. Minkwitz, J. Fluor. Chem. 19, 243 (1982).

- [9] J. Passmore, E. K. Richardson und P. Taylor, Inorg. Chem. 17, 1681 (1978).
- [10] K. Rademann, H. W. Jochims und H. Baumgärtel, J. Phys. Chem. 89, 3459 (1985).
- [11] R. Kaufel, G. Vahl, R. Minkwitz und H. Baumgärtel, Z. Anorg. Allg. Chem. 481, 207 (1981).
- [12] K. C. Mills, Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides, London 1974.
- [13] C. Dittmer und U. Niemann, Philips Journal of Research 37, 1 (1982).
- [14] I. Barin, O. Knacke und O. Kubaschewski in "Thermochemical Properties of Inorganic Substances", Supplement, Springer Verlag, Berlin 1977, p. 613.
- [15] D. R. Stull und H. Prophet, Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur Stand. (U.S.) 37, 2. Auflage, Washington 1971.