

Spektroskopische Studien an höheren Chromfluoriden. Zur Frage der Existenz von Chromhexafluorid, CrF₆

Eberhard Jacob^b und Helge Willner^{*a}

Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover^a,
Callinstraße 9, D-3000 Hannover 1, FRG

MAN Technologie AG^b,
Dachauer Straße 667, D-8000 München 50, FRG

Eingegangen am 3. Januar 1990

Key Words: Chromium fluorides / Matrix-isolation spectroscopy / Combustion with fluorine

Spectroscopic Studies of Higher Chromium Fluorides. Controversy over the Existence of Chromium Hexafluoride, CrF₆

Combustion of chromium with fluorine under various conditions led always to CrF₅ as the highest chromium fluoride. The properties of pure CrF₅ have been reinvestigated and IR, UV spectra of the gas-phase molecule, and also the vapor pressure

have been measured for the first time. Furthermore, it has been shown that the IR spectrum of matrix-isolated CrF₅ is identical to the IR spectrum of CrF₆ quoted in the literature. It appears, that in principle the existence of CrF₆ is doubtful.

Erste systematische Versuche zur Darstellung höherer Chromfluoride wurden vor fast 50 Jahren von H. v. Wartenberg durchgeführt, wobei sich Chromhexafluorid, CrF₆, jedoch nicht isolieren ließ¹⁾. Seither war sein eindeutiger Existenznachweis eine Herausforderung der präparativen Fluorchemie. Dieses mehr akademische Problem bekam in jüngster Zeit eine praktische Bedeutung durch die Entwicklung eines neuen Verfahrens zur Multielementanalyse²⁾. Das Verfahren basiert auf der Verbrennung einer Analysenprobe mit überschüssigem Fluor bei 500–600°C und der quantitativen Bestimmung der flüchtigen Produkte durch Fourier-Transform-Infrarot-(FTIR-) und/oder Massen-Spektrometrie.

Bei der Fluorierung der meisten Elemente entsteht nur ein Elementfluorid in der höchsten Oxidationsstufe. Beim Chrom dagegen sind je nach Reaktionsbedingungen verschiedene höhere Fluoride beschrieben worden: leichtflüchtiges CrF₆ (Lit.^{3–6)} sowie schwerflüchtiges CrF₅ (Lit.^{7–15)} und CrF₄ (Lit.^{13,15,16)}. Zur Klärung a) welches Chromfluorid bei Anwendung der Fluorverbrennungsanalyse zu erwarten ist, b) ob und unter welchen Bedingungen CrF₆ existiert wurden die in der Literatur angegebenen Synthesewege für höhere Chromfluoride nachgearbeitet, modifiziert und die Produkte getrennt, gereinigt und umfassend charakterisiert.

Ausgangspunkt unserer Untersuchungen waren neuere Arbeiten, nach denen CrF₆ sowohl aus CrO₃ und 25 bar F₂ bei 170°C als auch durch Disproportionierung von CrF₅ bei niedrigen Drücken entstehen soll^{5,6)}. Die dabei jeweils in Matrix isolierten Produkte wurden IR-spektroskopisch untersucht. In den bandenreichen Spektren wurde eine Bande bei 763.2 cm⁻¹ (Ar-Matrix) mit einem charakteristischen Cr-Isotopenmuster dem CrF₆ zugeordnet. Eigene IR-Messungen der in Matrix isolierten, leicht flüchtigen Fraktion binärer Chromfluoride führten ebenfalls zu der entsprechenden Bande bei 763.0 cm⁻¹ (Ar-Matrix). Durch eine bessere Handhabungs- und Meßtechnik konnten wir jedoch diese Spezies mit weniger Nebenprodukten in Matrix isolieren und ein vollständigeres IR-Spektrum registrieren. Die Meßdaten sind in Tab. 1 aufgeführt. Daß alle aufgeführten Banden tatsächlich zu einer Spezies gehören, ließ sich durch UV-Photolyse der Matrices mit Licht der Wellenlänge größer als 250 nm beweisen. Sämtliche Banden nahmen gleichmäßig ab, und neue Banden – vermutlich von CrF₄ – entstanden. Ohne sorgfältige Analyse der gemessenen Schwingungs-

frequenzen und ohne Messung zusätzlicher Eigenschaften dieser Spezies kann jedoch nicht zwischen CrF₅ und CrF₆ unterschieden werden.

Tab. 1. IR-Bandenlagen von CrF₅ in cm⁻¹

N ₂ -Matrix ⁶⁾	Ar-Matrix	Ne-Matrix	(rel. Int.)	Gas-phase	Zuordnung
	1457.1	1463.3	(0.003)	1466	
	1364.4	1370.5	(0.003)	1372	
765.3	769.5	774.2	(0.04)		⁵⁰ Cr
758.9	763.0	767.7	(1.00)	771	⁵² Cr
755.8	760.2	764.6	(0.10)		⁵³ Cr
753.0	757.0	761.6	(0.02)		⁵⁴ Cr
		333.4	(0.004)		⁵⁰ Cr
	331.5	332.2	(0.080)		⁵² Cr
		331.5	(0.009)		⁵³ Cr
		330.9	(0.002)		⁵⁴ Cr

Da mit zunehmender Oxidationsstufe in der Regel der Dampfdruck zunimmt, wurde das flüchtigste binäre Chromfluorid aus den Reaktionsprodukten von Fluor und Chrom umfassend charakterisiert, und zwar möglichst unter den Bedingungen, wie sie bei der Matrixisolierung herrschen. Im Verlaufe der Untersuchungen stellte sich heraus, daß die IR-Banden der matrixisolierten Spezies nur dem CrF₅ zuzuordnen sind. Deutlich wird dies bereits, wenn man die Schwingungsfrequenzen des gasförmigen CrF₅ mit den Matrixdaten vergleicht (s. Tab. 1). Die relativen Intensitäten und Lagen der Banden stimmen sehr gut überein, und die Verschiebungen zu niedrigen Wellenzahlen beim Übergang Gasphase, Ne-, Ar-, N₂-Matrix sind wie erwartet. Daß tatsächlich das Gasspektrum von CrF₅ gemessen wurde, konnte durch simultane Untersuchung der Gasphase unter anderem mittels Massenspektrometrie und Elektronenbeugung abgesichert werden.

Warum nun das IR-Spektrum des matrixisolierten CrF₅ dem Erwartungsspektrum von CrF₆ so sehr entspricht und warum es zu

der Fehlinterpretation der Meßdaten^{5,6)} kam, muß an dieser Stelle näher kommentiert werden.

Aufgrund der C_{2v} -Symmetrie von CrF_5 sind sämtliche fünf CrF -Valenzschwingungen infrarotaktiv (Schwingungsrassen $3 \times A_1, B_1, B_2$), von denen aber nur wenige eine hohe Intensität aufweisen sollten. Die unterschiedlichen Bindungsstärken und Bindungswinkel im CrF_5 -Molekül (vgl. Abb. 1) wirken sich wahrscheinlich gerade so auf sein Schwingungsverhalten aus, daß die Schwingungen in der Rasse B_1 und B_2 [$\nu_{as} CrF_{2(a)}$ und $\nu_{as} CrF_{2(e)}$] mit den höchsten zu erwartenden Intensitäten, nahezu frequenzgleich werden. Gestützt wird diese Annahme durch die unterschiedliche „Feinstruktur“ der Isotopomerenbanden in Ne- und Ar-Matrix und dem signifikanten Unterschied der Isotopenverschiebungen $^{50}Cr/^{52}Cr$ und $^{52}Cr/^{54}Cr$ (s. Tab. 1). Diese Erscheinung wird durch eine Überlagerung von Schwingungen mit unterschiedlichen Isotopenverschiebungen – also Schwingungen verschiedener Rassen – möglich. Die übrigen drei CrF -Valenzschwingungen sind neben den vielen Banden der in Matrix ebenfalls vorhandenen Verunreinigungen wie CrF_4 , $CrOF_4$, CrO_2F_2 , dimerem CrF_5 usw. wegen zu geringer Intensität nicht feststellbar. Auch im Deformationsschwingungsbereich wird nur eine Bande beobachtet, so daß CrF_5 – abgesehen von der „Feinstruktur“ der Bande im CrF -Valenzschwingungsbereich – nur zwei infrarotaktive Grundschiwingungen zeigt und sich somit spektroskopisch wie CrF_6 in der Rasse F_{1u} verhält. Dennoch läßt sich unter Berücksichtigung der gemessenen Isotopenverschiebungen zwischen CrF_5 und CrF_6 unterscheiden. Hierzu wurden Lösebereichsrechnungen in der Rasse F_{1u} unter der Annahme von Oktaedersymmetrie für CrF_6 und CrF_5 durchgeführt. Dabei wurde für CrF_5 in die entsprechenden G -Matrixelemente jeweils $5/6$ der Fluormasse eingesetzt. Das Ergebnis ist in Abb. 2 wiedergegeben, und man erkennt, daß die gemessenen Isotopenverschiebungen für das Modell CrF_5 einen kleineren Lösebereich ($0.02 \cdot 10^2 N/m$) ergibt als für CrF_6 ($0.13 \cdot 10^2 N/m$). Trotz des groben Modells für CrF_5 sind auf diesem Wege die Spektren in der Literatur^{5,6)} nicht dem CrF_6 , sondern dem CrF_5 zuzuschreiben.

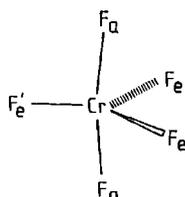


Abb. 1. Strukturparameter¹⁷⁾ von gasförmigem CrF_5 ;
 $r(Cr-F_e)$: 168.9(5) pm, $\angle(F_e-Cr-F_e)$: 129.6(11)°
 $r(Cr-F_a)$: 173.2(8) pm, $\angle(F_e-Cr-F_a)$: 95.2(4)°

Im Rahmen dieser Untersuchung konnten ferner die in der Literatur beschriebenen spektroskopischen, strukturellen und physikalischen Eigenschaften des CrF_5 bestätigt, verbessert oder ergänzt werden. Nachfolgen sind die Ergebnisse kurz mitgeteilt:

Chrompentafluorid ist ein blutroter, in dünnen Schichten gelber Feststoff von klebriger Konsistenz, der bei 29–30°C schmilzt (Literaturwert⁷⁾ 30°C) und bei 20°C einen Dampfdruck von 3.3 mbar aufweist. Im Temperaturbereich 0 bis 21°C lautet die Dampfdruckgleichung

$$\log_{10}(p/1013) = -(A/T) + B \quad \text{mit } A = 2950 \text{ K}, B = 7.58$$

(T in K, p in mbar; die Literaturdaten⁸⁾ konnten nicht bestätigt werden.)

Gasförmiges CrF_5 ist gelb und zeigt zwischen Raumtemperatur und 100°C keinerlei Tendenz zur Disproportionierung in CrF_4 und CrF_6 . Auch bei der Expansion im Vakuum zerfällt CrF_5 nicht, wie

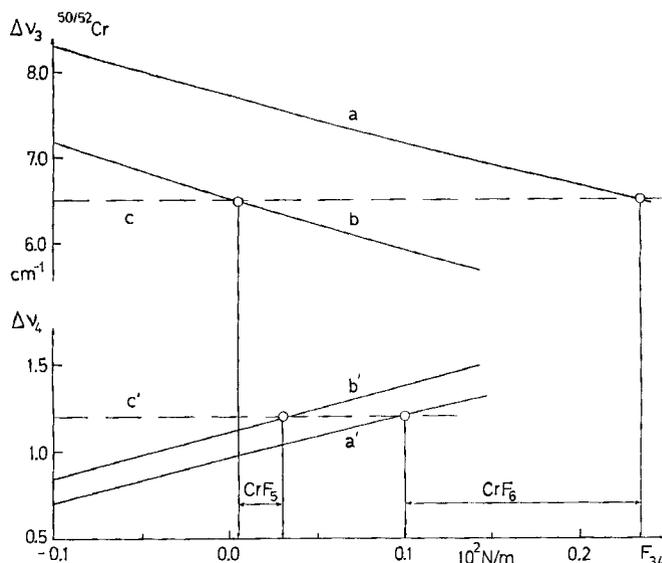


Abb. 2. $^{50}Cr/^{52}Cr$ -Isotopenverschiebungen als Funktion der Wechselwirkungskraftkonstante F_{34} in der Rasse F_{1u} mit $\nu_3 = 767.7$ und $\nu_4 = 332.2 \text{ cm}^{-1}$ unter der Annahme (a) CrF_6 und (b) CrF_5

Die Meßwerte (c) ergeben für das Modell CrF_5 einen engeren Lösebereich.

durch Ausfrieren der Substanz bei $-196^\circ C$ und Aufnahme von IR- und Raman-Spektren gezeigt werden konnte. In Gegenwart von Spuren Feuchtigkeit oder Metalloxiden disproportioniert CrF_5 jedoch schnell und bildet unter anderem leicht flüchtiges $CrOF_4$ und CrO_2F_2 . Im UV/VIS-Spektrum zeigt gasförmiges CrF_5 Absorptionen bei $\lambda_{max} < 200, 249$ und 380 nm mit den Extinktionen $E_{max} > 2500, 2200$ und $1350 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Die Absorption bei 380 nm hat eine Halbwertsbreite von etwa 60 nm ; sie erstreckt sich weit in den sichtbaren Bereich und verursacht so die gelbe Farbe. Das Massenspektrum [(70 eV) CrF_5^+ (0.07), CrF_4^+ (1.00), CrF_3^+ (0.73), CrF_2^+ (0.41), CrF^+ (0.39), Cr (0.37)] stimmt sehr gut mit den Literaturangaben überein¹⁴⁾. Auch die Strukturparameter (s. Abb. 1) konnten durch erneute Messung der Elektronenbeugung bestätigt werden^{15,17)}. Das IR-Spektrum des gasförmigen CrF_5 weist bei 771 cm^{-1} eine sehr intensive Bande mit einer eigentümlichen Kontur auf (Abb. 3), die sich deutlich von den Bandenkonturen der Ku-

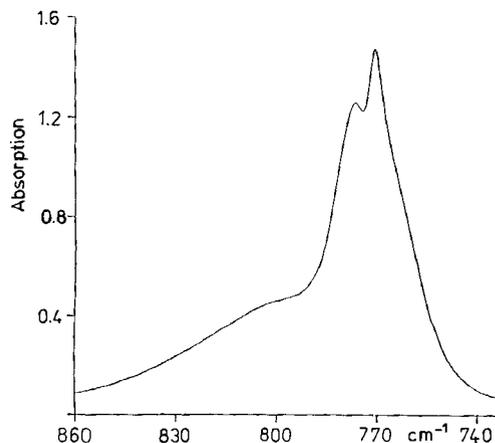


Abb. 3. IR Spektrum von gasförmigem CrF_5 , $p = 2.6 \text{ mbar}$, optische Weglänge: 20 cm , Auflösung: 2 cm^{-1}

Eine Rotationsfeinstruktur ist auch bei einer Auflösung von 0.003 cm^{-1} und isotopenreinem $^{52}CrF_5$ nicht zu erkennen.

gelkreisel SF₆, SeF₆, MoF₆, WF₆ usw. unterscheidet. Die Schwingungsspektren des festen CrF₅ bei -196°C (Angaben in cm⁻¹) sind mit dem Ramanspektrum des bei -130°C gemessenen festen CrF₅ (Lit.¹³) und mit dem Infrarotspektrum des flüssigen CrF₅ (Lit.^{12,13}) gut vergleichbar:

Raman: 765 (vs), 730 (s), 670 (vs), 353 (w), 302 (m), 252 (s), 220 (w);
IR: 809 (s), 753 (s), 730 (vs), 675 (m), 495 (m), 420 (m), 1482 (vw), 1250 (vw).

Durch Tempern auf -100°C ändert sich das Spektrum, da CrF₅ im festen Zustand Fluorbrücken ausbildet.

IR: 795 (s), 735 (vs), 683 (m), 495 (s), 455 (sh), 1470 (w), 1250 (w)

Bei unseren Untersuchungen wurde mehrfach versucht, die beschriebene Synthese³⁾ von CrF₆ zu reproduzieren. Bei Temperaturen um 400°C und einem Fluordruck von ca. 300 bar ließen sich jedoch außer Spuren CrOF₄, CrO₂F₂ und HF keine weiteren bei -78°C flüchtigen Produktanteile nachweisen.

Außerdem wurde aus den Nickel-Reaktoren die sich einstellenden Gleichgewichtsmischungen aus höheren Chromfluoriden und Fluor (*p/T*-Bedingungen: *p* = 10–300 bar F₂, *T* = 250–400°C) durch rasches Öffnen des Ventils in wenigen Sekunden in eine auf -196°C gekühlte Falle übergeführt. Als flüchtiges binäres Chromfluorid fiel auch hierbei immer nur CrF₅ an.

Die Ausbeute an CrF₅ ist bei einer Reaktionstemperatur von 400°C wesentlich geringer als bei 250°C. Daher ist bei der Fluorverbrennungsanalyse wegen der hohen Reaktionstemperatur von 500–600°C eine Bildung von CrF₅ nicht mehr nachweisbar. Bei den von uns gewählten Synthesebedingungen und den beschriebenen Versuchen zur Thermolyse von NF₄⁺CrF₆⁻ und Umsetzung von CrF₅ mit KrF⁺SbF₆⁻ bei tiefen Temperaturen¹³⁾ ergab sich kein Hinweis auf CrF₆. Sieht man von Fehlinterpretationen^{3–6)} ab, so scheint die Existenz von CrF₆ grundsätzlich fraglich.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn M. Cullmann und Herrn M. Schrader wird für die experimentelle Mitarbeit gedankt.

Experimenteller Teil

Die Darstellung höherer Chromfluoride erfolgte aus den Elementen in fluorpasivierten Nickel- und Monelreaktoren verschiedener Größe, die mit Metallbalgventilen aus Monel (für Einsatz bis 400°C, Autoklave Engineers, modifiziert) oder Edelstahl (max. 120°C, Nupro) versehen waren. Die Umsetzung von Chromgries (0,04–0,15 mm, 99,99%, Cerac) mit Fluor (99,99%, MAN Technologie AG) wurde zweistufig durchgeführt. Zunächst ließ man Chrom mit Fluor im Molverhältnis 1:3 durch Erhitzen auf etwa 400°C zu einem Chromfluorid-Gemisch verbrennen (Vorsicht, stark exotherme Reaktion), das mit überschüssigem Fluor bei 260°C innerhalb von drei Tagen quantitativ zu CrF₅ umgesetzt wurde. Nach

dem Abpumpen des überschüssigen Fluors bei -196°C und nach Erwärmen des Nickelreaktors auf Raumtemperatur wurde CrF₅ im dynamischen Hochvakuum bei -78°C in einer U-Rohr-Falle kondensiert.

Die Handhabung von CrF₅ erfolgte in Hochvakuum-Apparaturen aus Edelstahl, versehen mit einem Kapazitätsmanometer Typ 239 E (Setra) oder Typ 221 (MKS Baratron) und Federbalgventilen SS-4H TW (Nupro). Die Vakuum-Apparaturen waren direkt mit den Meßküvetten (IR, UV) und einem Massenspektrometer über Edelstahlrohre verbunden. Nach der Vorbehandlung des gesamten Systems mit ClF₃ und KrF₂ und Konditionierung mit CrF₅-Dampf blieb schließlich CrF₅ tagelang in der Gasphase unzersetzt. Als Fenster für IR- bzw. UV-Messungen dienten Silberchlorid-Scheiben (K. Korth) bzw. Saphir-Scheiben (Saphikon).

Verwendete Spektrometer: FTIR: MX-1 und 60 SXB (Nicolet), IFS 113 v (Bruker); Raman: T 800 (Coderg), Kr⁺-Ionen Laser (Spectra-Physics, Modell 164); UV/VIS: DU-7 (Beckman); Massen-Spektrometer: QMG 420 (Balzers).

CAS-Registry-Nummern

CrF₆: 13843-28-2 / CrF₅: 14884-42-5 / Cr: 7440-47-3 / F: 7782-41-4 / ⁵⁰Cr: 14304-94-0 / ⁵²Cr: 14092-98-9 / ⁵³Cr: 13981-78-7 / ⁵⁴Cr: 14304-97-3

- 1) H. v. Wartenberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **247** (1941) 135.
- 2) E. Jacob, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **333** (1989) 761.
- 3) O. Glemser, H. Roesky, K. H. Hellberg, *Angew. Chem.* **75** (1963) 346.
- 4) K. H. Hellberg, A. Müller, O. Glemser, *Z. Naturforsch., Teil B*, **21** (1966) 118.
- 5) E. G. Hope, P. J. Jones, W. Levason, J. S. Ogden, M. Tajik, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1355.
- 6) E. G. Hope, P. J. Jones, W. Levason, J. S. Ogden, M. Tajik, J. W. Turff, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1443.
- 7) A. J. Edwards, *Proc. Chem. Soc.* **1963**, 205.
- 8) R. D. Peacock, *Adv. Fluorine Chem.* **7** (1973) 113.
- 9) T. A. O'Donnell, D. F. Stewart, *Inorg. Chem.* **5** (1966) 1434.
- 10) J. Slivnik, B. Zemva, J. Zupan, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **385** (1971) 137.
- 11) J. Slivnik, B. Zemva, J. Zupan, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, 3941.
- 12) S. D. Brown, T. M. Loehr, G. L. Gard, *J. Chem. Phys.* **64** (1976) 260.
- 13) R. Bougon, W. W. Wilson, K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 2286.
- 14) W. E. Falconer, G. R. Jones, W. A. Sunder, M. J. Vasile, A. A. Muentner T. R. Dyke, W. Klemperer, *J. Fluorine Chem.* **4** (1974) 213.
- 15) E. J. Jacob, L. Hedberg, K. Hedberg, H. Davis, G. L. Gard, *J. Phys. Chem.* **88** (1984) 1935.
- 16) L. Hedberg, K. Hedberg, G. L. Gard, J. O. Udejaja, *Acta Chem. Scand., Sect. A*, **42** (1989) 318.
- 17) H. Oberhammer (Universität Tübingen) stellte die unveröffentlichten Ergebnisse freundlicherweise zur Verfügung.

[6/90]