

Photoionenspektroskopie an Schwefelchloridpentafluorid SF₅Cl, das Ionisationspotential von Schwefelpentafluorid SF₅

Photoion Spectroscopy of Sulfurchloridepentafluoride SF₅Cl,
the Ionization Potential of Sulfurpentafluoride SF₅

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

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Freien Universität Berlin,
D-1000 Berlin 33, Takustraße 3

O. Löscking und H. Willner

Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover

Z. Naturforsch. **44b**, 21–23 (1989); eingegangen am 31. August 1988

Ionization Potential, Sulfurhalogenides, Heat of Formation, Photoionization Mass Spectra

The appearance potentials of fragment ions from SF₅Cl have been measured in the energy range 12–20 eV by means of photoionization mass spectrometry. From these data, the ionization potential of SF₅ comes to 9.65 eV.

Einleitung

Zu den Schwefelhalogeniden, die eingehender mit verschiedenartigen spektroskopischen Methoden untersucht worden sind, gehört Schwefelhexafluorid SF₆ [1]. Infolge seiner hohen Symmetrie ist das Molekül instabil (Jahn-Teller-Effekt), was zum unmittelbaren Zerfall in SF₅⁺-Fragmentionen und Fluoratomen bereits beim Ionisierungspotential führt [2]. Bei höheren Energien können auch kleinere Bruchstücke, wie SF₄⁺- und SF₃⁺-Ionen, auftreten; auch die Ionenfragmentierung von SF₅Cl wurde untersucht, wobei lediglich nicht monochromatisierte Elektronen zur Anregung dienen [3].

Eine erneute massenspektroskopische Untersuchung mit der weitaus verlässlicheren Photoionisationsmethode bei kontinuierlich veränderbarer Anregungsenergie geringer Bandbreite erlaubt es, die Fragmentierungsreaktionen in SF₅Cl⁺ genauer zu studieren.

Experimentelles

Die Aufnahme der Photoionenspektren erfolgte am Berliner Elektronenspeicherring BESSY: Synchrotronstrahlung wurde mit Hilfe eines Vakuum-Monochromators spektral zerlegt (Auflösung: 0,2 nm) und dem Ionisationsraum eines Quadrupol-Massenfilters zugeführt [4]. Die flüssige Probe be-

fund sich in einem temperierten (–70 °C) Vorratsgefäß, ihre Dämpfe gelangten über ein Edelstahl-Dosierventil unmittelbar in den Ionisationsraum.

Die Darstellung von SF₅Cl erfolgte nach Literaturvorschrift [5] durch Umsetzung von SF₄ mit ClF in Gegenwart von CsF. Gereinigt wurde das Rohprodukt in einer Spaltrohr-Kolonnen (Bodenzahl: 50) bei 32 °C und 470 mbar, Restverunreinigungen in Form von S₂F₁₀, SF₆, SF₄, SOF₂, SO₂ und Cl₂ konnten nicht mehr UV- und massenspektroskopisch nachgewiesen werden. Bis zum Gebrauch wurde die Substanz in abgeschmolzenen, stickstoffgekühlten Glasampullen aufbewahrt.

Ergebnisse

Die relative Intensitätsverteilung der Fragmentionen von SF₅Cl ist in Tab. I zusammengefaßt. Zum Vergleich sind die Ionenausbeuten, die in einer früheren Untersuchung [3] gefunden wurden, ebenfalls eingetragen. Übereinstimmend erweisen sich in der Reihenfolge SF₅⁺, SF₃⁺ und SF₄Cl⁺ als intensivste Fragmentionen. Geringe Unterschiede in der relativen Ausbeute können durch apparative Gegebenheiten verursacht sein; auch die thermische Instabilität der Substanz könnte zu diesen Unterschieden beitragen. In beiden Untersuchungen ist SF₅Cl⁺ nicht nachweisbar gewesen.

Abb. 1 zeigt den Verlauf der Photoionenausbeute normiert auf gleichen Photonenfluß in Abhängigkeit von der Photonenenergie. Trotz der unterschiedlichen Anregungsenergien und -bedingungen erweist sich die SF₅⁺-Ionenproduktion auch hier als dominie-

* Sonderdruckerfordernisse an Prof. Dr. H. Baumgärtel.

	SF ₅ Cl ⁺	SF ₄ Cl ⁺	SF ₅ ⁺	SF ₃ Cl ⁺	SF ₄ ⁺	SF ₃ ⁺	SF ₂ ⁺	SF ⁺
a)	–	23	100	–	17	37	8	5
b)	–	11	100	–	5.25	36.8	6.77	6

Tab. I. SF₅Cl-Massenspektrum: a) Photoionisation mit $h \cdot \nu = 20$ eV; b) Elektronenstoßionisation [3] mit $E_{\text{kin}} = 70$ eV.

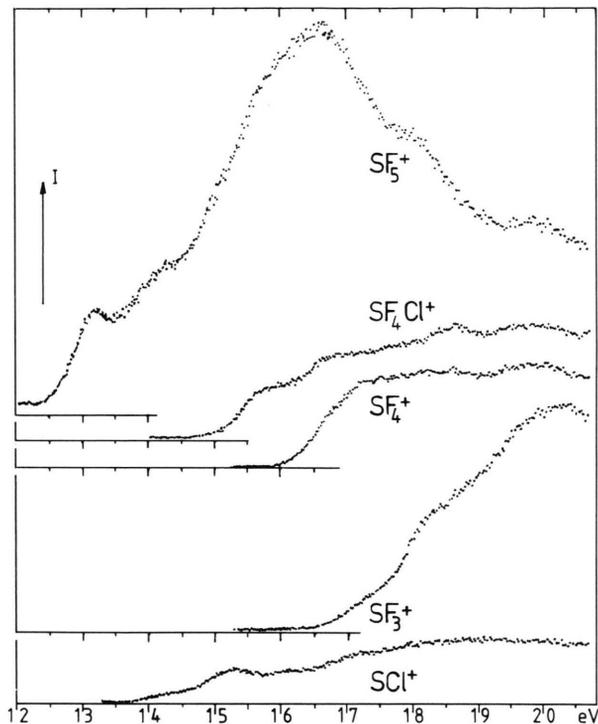


Abb. 1. Photoionenspektren von SF₅Cl in Abhängigkeit von der Photonenenergie (eV).

rend. Der Kurvenverlauf dieses Spektrums zeigt, daß Autoionisationsprozesse aus hochangeregten neutralen Zuständen die Bildung von SF₅⁺ stark beeinflussen. Die gemessenen Auftrittspotentiale sind für die jeweiligen Zerfallsreaktionen in Tab. II zusammengefaßt.

Ion	AP (eV)	Reaktionsprodukte	$\Delta H_f(\text{Ion})$ in kJ/mol
SF ₅ ⁺	12,32	SF ₅ ⁺ + Cl + e ⁻	18,9
SF ₄ Cl ⁺	14,76	SF ₄ Cl ⁺ + F + e ⁻	297,0
SF ₄ ⁺	15,87	SF ₄ ⁺ + ClF + e ⁻	537,6
SF ₃ ⁺	16,2	SF ₃ ⁺ + Cl + F ₂ + e ⁻	393,3
		SF ₃ ⁺ + ClF + F + e ⁻	490,0

Tab. II. Fragmentionen in SF₅Cl und ihre Zerfallsreaktionen.

Diskussion

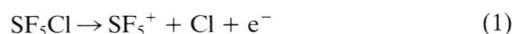
Für die Standardbildungsenthalpie der Ausgangsverbindung findet sich in Tabellenwerken [6] eine verlässlich erscheinende Angabe:

$$\Delta H_f(\text{SF}_5\text{Cl}) = -1048,1 \text{ kJ/mol}$$

Mit Hilfe des Hess'schen Wärmesatzes und unter Verwendung weiterer Referenzdaten kann aus den gemessenen Auftrittspotentialen eine Reihe neuer thermochemischer Daten für die Reaktionsprodukte abgeleitet werden:

Die SF₅⁺-Fragmentionenbildung setzt bei 12,32 eV ein, in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der adiabatischen Ionisierungsenergie von SF₅Cl (12,33 eV), die aus dem Photoelektronenspektrum [7] bestimmt wurde. Der Wert für das Auftreten von SF₅⁺-Fragmentionen (13,2 eV) [3] bei Elektronenstoßionisation erscheint dagegen überhöht. Die Übereinstimmung von Auftrittspotential für SF₅⁺-Ionen und der Ionisierungsenergie des Moleküls rührt von der Instabilität des SF₅Cl⁺-Mutterions her und ist, wie das Massenspektrum zeigt, zu erwarten.

Nach Einsetzen von $\Delta H_f(\text{SF}_5\text{Cl}) = -1048,1$ kJ/mol und $\Delta H_f(\text{Cl}) = 121,679$ kJ/mol aus Tabellenwerten [6] ergibt sich anhand der Reaktion



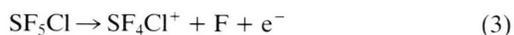
eine Bildungsenthalpie $\Delta H_f(\text{SF}_5^+) = 17,8$ kJ/mol deutlich unter dem Referenzwert von 172,6 kJ/mol [8], der aus der Reaktion



abgeleitet wurde [2]. Offensichtlich entstehen die Fragmente in Reaktion (2) mit erheblicher Überschußenergie, so daß der bisherige Referenzwert als viel zu hoch angesehen werden muß.

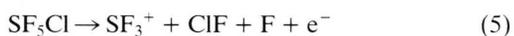
Obleich auch bei Reaktion (1) Überschußenergie in den Fragmenten nicht völlig ausgeschlossen werden kann, ist der Wert $\Delta H_f(\text{SF}_5^+) = 17,8$ kJ/mol vorzuziehen. Mit diesem Wert und dem Referenzwert $\Delta H_f(\text{SF}_5) = -912,5 \pm 13,4$ kJ/mol aus einem neueren Übersichtsartikel [9] ergibt sich eine Ionisierungsenergie für das SF₅-Radikal von 9,65 eV. Inwieweit dieser Wert dem adiabatischen Ionisierungspotential entspricht, könnte nur aus einer direkten Photoionisation freier SF₅-Radikale ermittelt werden.

Die Bildung von SF₄Cl⁺ wird ab 14,76 eV beobachtet. Ausgehend von der Reaktion



und unter Zuhilfenahme von $\Delta H_f(\text{F}) = 78,99$ kJ/mol [6] resultiert eine Bildungsenthalpie $\Delta H_f(\text{SF}_4\text{Cl}^+) = 297,0$ kJ/mol. Es ist nicht auszuschließen, daß in Analogie zur Fluorabspaltung aus SF₆⁺ in Reaktion (3) Überschußenergie auftreten kann, so daß der Wert 297,0 kJ/mol nur eine obere Grenze darstellt. Die Bildung von F⁻ aus SF₅Cl durch Elektronenanlagerung wird ab 0,5 eV beobachtet [10]. Mit $\Delta H_f(\text{F}^-) = -255$ kJ/mol [6] berechnet man $\Delta H_f(\text{SF}_4\text{Cl}) = -743$ kJ/mol. In Verbindung mit dem hier angegebenen Wert von $\Delta H_f(\text{SF}_4\text{Cl}^+)$ folgt daraus $\text{IP}(\text{SF}_4\text{Cl}) \leq 10,8$ eV. Dieser im Vergleich zu $\text{IP}(\text{SF}_5)$ zu hohe Wert bestätigt indirekt, daß beim Zerfall von SF₅Cl⁺ (Gl. (3)) erhebliche Überschußenergie in den Fragmenten auftreten muß. Die direkte Ionisation von SF₄Cl könnte eine Klärung herbeiführen.

Die SF₃⁺-Fragmentenbildung setzt bei etwa 16,2 eV allmählich ein; bei dieser hohen Anregungsenergie kann das SF₅Cl⁺-Ion in mehr als zwei Bruchstücke zerfallen, denkbar wären die Reaktionen



Für die erste Reaktion (5) ergäbe sich $\Delta H_f(\text{SF}_3^+) = 490,0$ kJ/mol, bei der zweiten (6) betrüge dieser Wert nur 393,3 kJ/mol. Daß beide Werte über der zu erwartenden Schwelle liegen, beweist folgende Vergleichsreaktion:



Das Auftrittspotential für SF₃⁺-Fragmenten aus SF₄ ist mittels Photoionisation gemessen worden [11], es beträgt 12,40 eV. Demnach hat die Bildungsenthalpie $\Delta H_f(\text{SF}_3^+)$ einen Wert von 354,2 kJ/mol (bei Benutzung obiger Referenzdaten). Folglich wären 1,4 eV in Reaktion (5) und 0,4 eV in Reaktion (6) als Überschußenergie zu berücksichtigen.

Zusammenfassung

Die Untersuchung von SF₅Cl durch Photoionisations-Massenspektrometrie hat gezeigt, daß nicht nur das Mutterion SF₅Cl⁺ sofort nach seiner Entstehung wieder zerfällt, wobei SF₅⁺-Kationen und Chloratome entstehen, sondern daß mit zunehmender Anregungsenergie die Zerfallsreaktionen zunehmend mit Überschußenergie behaftet sind. Dies zeigt sich ausgeprägt bei Fluorabspaltungsreaktionen. Dagegen scheint die Chlorabspaltung unter geringer Überschußenergie zu erfolgen, so daß die für das SF₅⁺-Kation abgeleiteten thermochemischen Daten gegenüber bisher bekannten Referenzwerten weitaus verlässlicher erscheinen. Dies schließt auch SF₅Cl⁺ ein, dessen Bildungsenthalpie bislang auf einem unsicheren Elektronenstoß-Auftrittspotential beruhte.

Die Autoren danken dem Bundesministerium für Forschung und Technologie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Gewährung von Forschungsmittel sowie BESSY, Berlin, und dem FhI, Hannover (Prof. Levsen), für instrumentelle Unterstützung.

- [1] L. Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, Schwefel-Ergänzungsband Nr. 2, Springer-Verlag, Berlin (1978).
 [2] V. H. Dibeler und J. A. Walker, J. Chem. Phys. **44**, 4405 (1966).
 [3] P. Harland und J. C. J. Thynne, J. Phys. Chem. **73**, 4031 (1969).
 [4] K. Rademann, H.-W. Jochims und H. Baumgärtel, J. Phys. Chem. **89**, 3459 (1985).
 [5] C. J. Schack, R. D. Wilson und M. G. Warner, Chem. Commun. **1969**, 1110.
 [6] D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney und

- R. L. Nuttal, J. Phys. Chem. Ref. Data **11**, Suppl. 2 (1982).
 [7] R. L. DeKock, B. R. Higginson und D. R. Lloyd, Faraday Diss. Chem. Soc. **54**, 84 (1972).
 [8] M. W. Chase, J. L. Curnutt, J. R. Downey, R. A. McDonald, A. N. Syverud und E. A. Valenzuela, J. Phys. Chem. Ref. Data **11**, 695 (1982).
 [9] J. T. Herron, J. Phys. Chem. Ref. Data **16**, 1 (1987).
 [10] M. Fenzlaff, R. Gerhard und E. Illenberger, J. Chem. Phys. **88**, 149 (1988).
 [11] H.-W. Jochims, E. Rühl und H. Baumgärtel, Z. Naturforsch. **43b**, 144 (1988).