NOTIZEN

Massenspektrometrische Untersuchung von gasförmigem Chrom(VI)-Oxid

HARALD SCHÄFER und KLAUS RINKE

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster
(Z. Naturforschg. **20 b**, 702–703 [1965]; eingegangen am 5. März 1965)

GLEMSE, MÜLLER und STÖCKER¹ haben kürzlich den Sättigungsdruck über festem Chrom(VI)-oxid mit der Mitführungsmethode gemessen. Die dort abgeleitete ungewöhnliche Sublimationsentropie (79 cl/Mol) verdient Interesse. Sie läßt eine komplexe Gaszusammensetzung oder Ungleichgewichte vermuten. Dies veranlaßt uns, eigene massenspektroskopische Beobachtungen mitzuteilen.

Das verwendete Chrom(VI)-oxid war analysenrein und gab das bekannte Debyeogramm². Es wurde im Massenspektrometer (Type CH 4, Atlas MAT Bremen) aus Graphit- und Quarztiegeln verdampft. Die Verdampfungstemperatur lag in der Nähe des Schmelzpunktes (197 °C). Bei einer Beschleunigungsspannung von 2000 V und einer Elektronenenergie von 50 eV wurden die aus Tab. 1 ersichtlichen Ionen beobachtet.

Die Registrierung erfolgte über einen Sekundärelektronen-Vervielfacher. Unterschiede in den Sekundärelektronen-Ausbeuten sind bei der Intensitätsangabe nicht berücksichtigt. Die Ionen wurden durch Zuordnen von Massenzahlen an Hand eines Eichspektrums und durch Vergleich von berechneten mit gemessenen Isotopenverteilungen identifiziert. Die *Auftrittsenergien* (unkorrigierte Werte) für die Ionen Cr_3O_7^+ , Cr_3O_9^+ , $\text{Cr}_4\text{O}_{10}^+$ und $\text{Cr}_4\text{O}_{12}^+$ liegen bei 12 eV. Die Auftrittsenergie der Cr_2O_4^+ -Ionen liegt dagegen um 19 eV. Der weitaus größte Teil der Cr_2O_x^+ -Ionen entsteht demnach durch Spaltung Cr-reicherer Molekeln. Schon hieraus ist zu schließen, daß primär ringförmige, d. h. Trimere und höhere Molekeln verdampfen, wie sie auch im Dampf von MoO_3 ³ und WO_3 ⁴ auftreten.

Zumindest ein Teil der beobachteten Cr_3O_7^+ -, $\text{Cr}_4\text{O}_{10}^+$ - und $\text{Cr}_5\text{O}_{13}^+$ -Ionen ist auf O-Abspaltung aus den Gasmolekeln bzw. -Ionen zurückzuführen. Dies wird dadurch deutlich, daß bei geringeren Elektronenenergien die Intensitätsverhältnisse

$$I(\text{Cr}_x\text{O}_y^+) : I(\text{Cr}_x\text{O}_{y-2}^+)$$

gegenüber denen bei 50 eV anwachsen (Zerfall als Folge des Elektronenstoßes).

Intensitätsverhältnis	Elektronenenergie	
	50 eV	16 eV
$I(\text{Cr}_3\text{O}_7^+) : I(\text{Cr}_3\text{O}_9^+)$	2,8:1	0,3:1
$I(\text{Cr}_4\text{O}_{10}^+) : I(\text{Cr}_4\text{O}_{12}^+)$	19,8:1	7,5:1
$I(\text{Cr}_5\text{O}_{13}^+) : I(\text{Cr}_5\text{O}_{15}^+)$	>7,4:1	6,5:1

Tab. 2. Intensitätsverhältnisse bei verschiedenen Elektronenenergien.

Gleichzeitig treten schon bei einer Elektronenenergie von 16 eV die *metastabilen* Ionen Cr_4O_9^+ , $\text{Cr}_4\text{O}_{12}^+$, $\text{Cr}_5\text{O}_{15}^+$ auf. Bei 50 eV können noch zusätzlich metastabile Cr_3O_7^+ - und $\text{Cr}_4\text{O}_{10}^+$ -Ionen nachgewiesen werden⁵.

Der zugehörige Zerfallsprozeß lautet:

Cr_xO_y^+ metastabiles Ion	$\text{Cr}_x\text{O}_{y-2}^+$	
	gefundene „effektive“ Massenzahl	berechnete „effektive“ Massenzahl
Cr_3O_7^+	208	207,8
Cr_3O_9^+	240	239,4
$\text{Cr}_4\text{O}_{10}^+$	307	306,8
$\text{Cr}_4\text{O}_{12}^+$	339	338,6
$\text{Cr}_5\text{O}_{15}^+$	(436)	438,0

Tab. 3. Metastabile Ionen im Massenspektrum des Chrom(VI)-oxids.

Ion	rel. Inten- sität	Ion	rel. Inten- sität	Ion	rel. Inten- sität	Ion	rel. Inten- sität	Ion	rel. Inten- sität
Cr^+	20	Cr_2O_2^+	3	Cr_3O_4^+	1	Cr_4O_7^+	0,5	$\text{Cr}_5\text{O}_{13}^+$	1
CrO^+	14	Cr_2O_3^+	25	Cr_3O_5^+	11	Cr_4O_8^+	8	$\text{Cr}_5\text{O}_{15}^+$	0,1
CrO_2^+	5	Cr_2O_4^+	61	Cr_3O_6^+	24	Cr_4O_9^+	5		
		Cr_2O_5^+	5	Cr_3O_7^+	100	$\text{Cr}_4\text{O}_{10}^+$	97		
				Cr_3O_8^+	2	$\text{Cr}_4\text{O}_{11}^+$	1		
				Cr_3O_9^+	35	$\text{Cr}_4\text{O}_{12}^+$	5		

Tab. 1. Ionen im Massenspektrum des Chrom(VI)-oxids und relative Intensitäten. Elektronenenergie 50 eV.

¹ O. GLEMSE, A. MÜLLER u. U. STÖCKER, Z. anorg. allg. Chem. **333**, 25 [1964].

² A. BYSTRÖM u. K. A. WILHELM, Acta chem. scand. **4**, 1131 [1950].

³ J. BERKOWITZ, M. G. INGRAM u. W. A. CHUPKA, J. chem. Physics **26**, 842 [1957].

⁴ J. BERKOWITZ, W. A. CHUPKA u. M. G. INGRAM, J. chem. Physics **27**, 85 [1957].

⁵ Zur Methode vgl. C. BRUNNEE u. H. VOSHAGE: Massenspektrometrie, S. 71, Verlag K. Thieme, München 1964.

Die Massenzahlen sind auf das häufigste Isotop bezogen. Im Massenbereich des Pentameren stand kein Eichspektrum zur Verfügung.

Die Instabilität dieser Ionen (mittlere Lebensdauer $\sim 10^{-5}$ sec) kann sowohl durch den Elektronenstoß als auch durch thermische Energie verursacht sein.

Berücksichtigt man, daß das Gitter des CrO_3 aus Ketten von CrO_4 -Tetraedern aufgebaut ist² und daß zwischen den Ketten nur schwache Bindekräfte wirksam sind, so kann man sich folgendes Bild machen:

Bei hinreichender thermischer Energie heben sich die Endglieder einer Kette von ihrer Unterlage. Diese beweglichen Kettenenden können im Sinne des Formelbildes einen Ring zum Sauerstoffatom A oder B schließen, wobei die freiwerdende Ringschlußenergie von der gleichen Größenordnung ist wie die zur Spaltung einer Cr-O-Bindung aufzuwendende Energie. Durch diesen wiederholbaren Vorgang wird der Übergang vom

⁶ R. T. GRIMLEY, R. P. BURNS u. M. G. INGRAM, J. chem. Physics **34**, 664 [1961].

Höchstdruckreaktionen I Entwicklung von Reaktionsgefäßen aus Kunststoff für Drucke > 20 000 atm und Temperaturen von 150–250 °C

F. KORTE, W. GLET und H. LECHNER

Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

(Z. Naturforschg. **20 b**, 703–705 [1965]; eingegangen am 7. Mai 1965)

Im Rahmen unserer Arbeiten über chemische Reaktionen unter höchsten Drucken war es für uns von Interesse, Reaktionsgefäße zu entwickeln, die in einer Preßform von 16 mm Durchmesser wenigstens 20 000 atm bis ca. 150 °C aushielten. Der Druck wurde durch zwei bewegliche Stempel hydraulisch erzeugt. Stempel und Preßform wurden von BALLHAUSEN¹ für uns konstruiert und gebaut.

1956 beschrieben DAVID und HAMANN² eine Druckkapsel aus Polyäthylen mit Teflonverschluß, die bei Zimmertemperatur bis zu 45 000 atm in einer zylindrischen Druckform mühelos aushielt. Da unsere Preßformen eine Heizung von außen nicht zuließen, mußten wir Gefäße bauen, die von innen her geheizt werden konnten. Dabei wurden drei verschiedene Arten von Reaktionsgefäßen entwickelt:

¹ C. BALLHAUSEN, freischaffender Ing. und freier Mitarbeiter des Mineralog. Inst. d. Universität Bonn, VDI Zeitschr. **105**, Nr. 15, 617 [1963].

² H. G. DAVID, S. D. HAMANN, Discuss. Faraday Soc. **22**, 119 [1956].

festen in den gasförmigen Zustand sehr erleichtert und die erhebliche Flüchtigkeit des Chrom(VI)-oxids erklärt.

Im Prinzip gilt eine solche Überlegung auch für den Übergang fest → flüssig → gasförmig.

Diese Vorstellung macht verständlich, daß in der Gasphase vorwiegend Trimere und Tetramere auftreten. Die Abtrennung kleinerer Molekeln aus der kondensierten Phase unterbleibt, weil dabei keine Ringschlußenergie gewonnen würde.

Interessant ist, daß auch Dimere fehlen, obwohl für diese eine koordinative Absättigung durch Kanten-Verknüpfung zweier Tetraeder möglich wäre.

Beim Zusammenstoß der Molekeln mit Elektronen (12 eV) entstehen primär die Ionen $(\text{CrO}_3)_n^+$ mit $n=3, 4, 5$. Ein erheblicher Anteil hiervon zerfällt – z. T. erst nach der Beschleunigung – nach

Erst bei einer Elektronenenergie ≥ 19 eV werden ringförmige Molekeln gespalten. Nun treten auch Cr_4O_{12} - und Cr_2O_6 -Teilchen auf. Als Bestandteil einer Gleichgewichtsgasphase wird monomolekulares CrO_3 bei $\sim 1600^\circ\text{C}$ beobachtet, wenn O_2 auf festes Cr_2O_3 einwirkt⁶.

Herrn H. RABENECK sei für die Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit herzlich gedankt.

1. Die Wand besteht aus drei Schichten (Abb. 1). Die äußere ist ein 1 mm dicker Isolierzylinder (A) aus Polyäthylen*, die mittlere ist ein Heizmantel (M), 0,5 mm dick, und besteht aus Teflon mit 20% Kohlenstoffgehalt**, der oben im Winkel 60° abgeschrägt ist, um fest an dem entsprechend geformten Deckel (D) anzuliegen. Das eigentliche Reaktionsgefäß bildet den dritten Zylinder (G). Er ist ebenfalls aus RCH 1000

Abb. 1. Reaktionsgefäß.

* Ziegler-Polyäthylen RCH 1000, Firma Ruhrchemie, Oberhausen.

** TFE AL 5, Firma Pampus, Deutsche Gummi- und Asbest-Ges., Buderich bei Düsseldorf.