

CEA-R 3195

BLANCHARD S. .-

Spectre infrarouge du pentafluorure d'arsenic.-
Commissariat à l'énergie atomique, Centre d'études
nucléaires de Saclay (Essonne), 1967.-
27 cm, 10 p., 2 fig. h.-t.

CEA-R 3195 - BLANCHARD Simone

SPECTRE INFRAROUGE DU PENTAFLUORURE D'ARSENIC

Sommaire. - Après avoir passé en revue les données bibliographiques sur les fluorures d'arsenic, nous donnons plusieurs méthodes de fabrication permettant d'obtenir des échantillons de AsF_5 très purs, ce qui nous a conduit à définir avec certitude le spectre infrarouge de ce produit. Nous constatons que nos spectres sont très semblables à ceux de Akers et qu'ils sont compatibles avec une structure de bipyramide triangulaire pour AsF_5 dont les fréquences fondamentales de vibrations de valence de la liaison As-F se trouvent à 786 cm^{-1} et 811 cm^{-1} .

1967

15 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

CEA-R 3195 - BLANCHARD Simone

INFRA-RED SPECTRUM OF ARSENIC PENTAFLUORIDE

Summary. - After a literature review about arsenic fluorides, we give several methods of obtaining very pure AsF_5 in order to ascertain the right spectrum of this compound. Our spectra fit well with Akers's observations, and we note that AsF_5 structure can be explained in terms of C_{3v} molecular symmetry, with the As-F bond stretching lying at 786 cm^{-1} and 811 cm^{-1} .

1967

15 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

**SPECTRE INFRAROUGE DU PENTAFLUORURE
D'ARSENIC**

par

Simone BLANCHARD

Rapport CEA - R 3195

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay
Département de Physico-Chimie
Services d'Etudes sur la Séparation des Isotopes
de l'Uranium
Service d'Etude des Barrières et de l'Hexafluorure
d'Uranium

SPECTRE INFRAROUGE DU PENTAFLUORURE D'ARSENIC

par

Simone BLANCHARD

Les rapports du COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE sont, à partir du n° 2200, en vente à la Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire, PARIS VIIème.

The C.E.A. reports starting with n° 2200 are available at the Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire, PARIS VIIème.

SPECTRE INFRAROUGE DU PENTAFLUORURE D'ARSENIC

Le travail exposé dans cet article nous semble devoir apporter une solution au problème posé par le désaccord complet existant entre les spectres infra-rouge et les structures proposées jusqu'ici pour le pentafluorure d'arsenic. Les chercheurs qui ont publié leurs travaux sur ce sujet ont travaillé sans se connaître ou citer les publications antérieures*.

Nous complétons l'attribution des bandes du spectre infra-rouge proposé par AKERS qui nous paraît exact en première approximation, en y apportant quelques correctifs.

Dans la littérature, nous avons trouvé les données suivantes sur les spectres infra-rouge de AsF_5 : le résumé succinct [1] d'une thèse indique qu'à partir des spectres infra-rouge et Raman on peut attribuer à la molécule de pentafluorure d'arsenic la structure moléculaire d'une bipyramide triangulaire, cette information est donnée sans aucune autre précision sur la position ou la forme des bandes d'absorption; MITRA [2], étudiant la préparation et les propriétés de l'oxyfluorure d'arsenic : AsOF_3 , chauffe à 180 °C un mélange équimoléculaire de AsCl_3 et As_2O_3 dans un courant de fluor dilué avec de l'azote pour obtenir un mélange de AsF_5 , AsOF_3 , AsF_3 et quelques impuretés telles que SiF_4 et Cl_2 , les spectres infra-rouge observés avec ces produits gazeux sont considérés

comme ceux de AsOF_3 et AsF_5 , avec attribution de la vibration de valence As-F dans AsF_5 à 705 cm^{-1} et de celle de $\text{As} = \text{O}$ dans AsOF_3 à 811 cm^{-1} . Dans sa thèse [3] d'ailleurs assez difficile à se procurer, AKERS calcule théoriquement la forme des spectres infra-rouge et Raman des molécules à structure d'une bipyramide triangulaire régulière, structure qui lui semble être la seule possible après l'examen comparé des spectres infra-rouge et Raman de AsF_5 . Les spectres infra-rouge qui y figurent sont d'ailleurs totalement différents de celui que MITRA attribue à AsF_5 .

PREPARATIONS DU PENTAFLUORURE D'ARSENIC

Nous avons préparé AsF_5 de six façons différentes, afin de comparer les spectres des divers produits obtenus et déceler éventuellement les impuretés difficiles à séparer mais qui varient avec la méthode de préparation. Dans tous les cas nous avons opéré dans un appareillage en monel préalablement dégazé sous vide poussé.

- 1°) en chauffant à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ de l'arsenic pur avec un excès de fluor,
- 2°) en faisant arriver du ClF_3 en quantité juste suffisante sur de l'arsenic maintenu à la température ambiante,
- 3°) en chauffant à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ de l'anhydride arsénieux avec un excès de fluor,
- 4°) en faisant arriver en quantité juste suffisante du ClF_3 sur de l'anhydride arsénieux maintenu à la température ambiante,
- 5°) en chauffant à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ AsF_3 avec un excès de fluor,
- 6°) en faisant un mélange équimoléculaire de AsF_3 et ClF_3 maintenu à la température ambiante.

Nous purifions AsF_5 en condensant à l'azote liquide les produits volatils à la température de la carboglace (AsF_3 ne distille pas à cette température) puis en éliminant les produits les plus volatils à -115° (fluor, oxygène, ClF) jusqu'à obtention d'une tension de vapeur fixe de $1,4 \text{ mm}$; les seules impuretés qui restent dans ces conditions sont COF_2 et ClO_3F contenues dans le fluor que nous avons utilisé; ClF_3 que nous purifions avant l'emploi ne contient plus aucune de ces impuretés, nous permettant ainsi de préparer AsF_5 très pur.

SPECTRE INFRA-ROUGE DU PENTAFLUORURE D'ARSENIC

Les spectres ont été enregistrés sur un appareil Beckman IR_4 avec l'optique en ClNa de 3μ à 15μ et l'optique en KBr de 15μ à 24μ , pour des pressions variant entre 760 mm de Hg et 1 mm de Hg comme le montrent les figures 1 et 2; le gaz est contenu dans une cellule en téflon de 10 cm de longueur munie de fenêtres en ClAg préalablement polies par pression. Nous constatons que le spectre infra-rouge obtenu pour AsF_5 correspond en partie à celui que MITRA [2] attribue à AsOF_3 et qu'il n'y a aucune bande d'absorption visible à 705 cm^{-1} , cette dernière doit être due à l'attaque des fenêtres en ClNa par AsF_5 . Dans le tableau I, nous avons rassemblé, pour les comparer, les valeurs observées par AKERS et les nôtres; nous constatons que les spectres sont très voisins, toutes les bandes communes ont d'ailleurs les mêmes formes et les mêmes intensités relatives; les seules différences proviennent de la présence dans les spectres de AKERS de bandes dues à des impuretés telles que COF_2 , SiF_4 et peut-être PF_5 , et quelques autres à 629 , 648 , 666 , 1116 et 1154 cm^{-1} que nous n'avons pu identifier avec certitude mais que nous pensons être des dépôts de produits complexes formés avec AsF_5 et SiF_4 et des oxyfluorures.

L'attribution des fréquences fondamentales de vibration de AsF_5 peut se faire en supposant que la structure de la molécule à l'état gazeux est celle d'une bipyramide triangulaire, cette structure prévue par la théorie des valences pour les liaisons sp^3d [4] a été mise en évidence pour le PF_5 par BROCKWAY et BEACH [5] à l'aide de la diffraction électronique, et confirmé par GRIFFITHS [6] [7] en spectrométrie infra-rouge et Raman. Dans cette structure, de symétrie D_{3h} , As occupe le centre de gravité du triangle équilatéral formé par trois fluors, cet ensemble constitue la base de la bipyramide, les deux autres fluors situés sur l'axe ternaire de ce triangle forment les deux sommets de la bipyramide, à égale distance de As central. Une telle structure possède huit fréquences fondamentales de vibration dont cinq sont actives en I.R. et six en Raman. Des cinq vibrations actives en infra-rouge : ν_3 et ν_4 de symétrie A_2'' , ν_5 , ν_6 et ν_7 de symétrie E' , deux ν_3 et ν_5 représentent les vibrations antisymétriques de valence As - F. (ν_3 représentant la vibration des deux fluors situés aux sommets de la bipyramide par rapport à As). De ces deux vibrations qui seront celles que l'on trouvera aux fréquences les plus élevées et qui seront les plus intenses, seule ν_5 est active en Raman.

Etant donné la concordance observée entre nos spectres infra-rouge et ceux de AKERS [3], tout du moins en ce qui concerne les bandes fondamentales et quelques bandes de combinaison, nous pouvons conclure que nos deux produits sont identiques et que par conséquent le spectre Raman observé par AKERS (que nous sommes dans l'impossibilité d'étudier) est bien celui de AsF_5 ; en effet, les impuretés (COF_2 , PF_5 ...) que nous avons identifiées dans son spectre infra-rouge ne s'y trouvent qu'à l'état de traces et ne peuvent être vues dans ces conditions en Raman. Le tableau II donne les valeurs des fréquences de vibrations observées en Raman par AKERS et leur attribution, ceci nous permet de fixer sans ambiguïté l'attribution des fréquences fondamentales observées en infra-rouge; ainsi la seule vibration active à la fois en Raman et en infra-rouge dans la région étudiée est ν_5 que nous trouvons donc à 811 cm^{-1} au lieu de 807 en Raman; la

vibration ν_3 inactive en Raman sera située à 786 cm^{-1} . Nous voyons d'après le tableau I que l'attribution des fréquences fondamentales de vibrations de AsF_5 faites par AKERS semble correcte à quelques détails près. C'est ainsi qu'il nous paraît bien difficile de fixer la position précise de ν_6 située vers 400 cm^{-1} dans les conditions opératoires utilisées: en effet, à cette longueur d'onde le chlorure d'argent est très peu transparent et le prisme de KBr très peu dispersif, la valeur de 389 cm^{-1} trouvée en Raman par AKERS est certainement beaucoup plus juste; nous pensons également que ν_4 se compose de trois bandes P Q R assez larges et d'intensité à peu près égale; nous pouvons également préciser que les bandes de vibrations ν_3 et ν_5 possèdent chacune une branche Q très intense et étroite, entourée des deux branches P et R. L'attribution des bandes de combinaison dans notre cas est beaucoup plus simple, étant donné leur petit nombre, et peuvent toutes être interprétées comme des combinaisons binaires, comme le montre le tableau I. Nous pouvons remarquer par ailleurs que toutes ces combinaisons se retrouvent dans le spectre infra-rouge de PF_5 [6] avec leur forme et leur intensité caractéristique. La connaissance du spectre infra-rouge lointain serait nécessaire pour fixer également sans ambiguïté ν_7 et ν_6 .

Le pouvoir de résolution de notre appareil étant insuffisant pour séparer les raies des bandes P R et Q, nous ne pouvons calculer de cette façon les moments d'inertie A et C de la molécule, cependant la forme de l'enveloppe de ces bandes, nous permet comme l'ont montré GERHARD et DENNISON [8] d'estimer l'ordre de grandeur du rapport $\frac{A}{C}$ qui dans ce cas doit être compris entre $\frac{2}{3}$ et $\frac{3}{2}$. Un calcul approché de $\frac{A}{C}$ fait, en admettant que la forme de la molécule de AsF_5 est une bipyramide triangulaire, que les cinq atomes de fluor sont équidistants de As, que la distance interatomique As-F est calculée à partir de la formule de SCHOMAKER et STEVENSON [9], nous donne pour la valeur $\frac{A}{C}$: 1,16, rapport qui est bien situé dans les limites prévues.

D'autre part, la connaissance des huit fréquences fondamentales de vibration de AsF_5 a permis à AKERS [3] de déterminer, en prenant comme base de calcul, la structure bipyramidale triangulaire, les forces de liaison As-F dans AsF_5 par la méthode de WILSON [10] et de les comparer d'une part à celles que l'on calcule par la méthode de BADGER [12] ou de GORDY [13] et à celles calculées à l'aide des spectres Infra-Rouge et Raman pour AsF_3 [11], et de constater que toutes ces valeurs étaient en bon accord.

CONCLUSION

Ce travail nous a permis, étant donné les divergences existant dans la littérature, de fixer sans ambiguïté, le spectre infra-rouge de AsF_5 . Nous avons également vu que le spectre infra-rouge d'une molécule gazeuse ayant la structure d'une bipyramide triangulaire, se réduit à un très petit nombre de bandes de combinaison, nous pensons que ce résultat est général pour toutes les molécules possédant cette symétrie, ce qui peut permettre le cas échéant, soit de conclure à une structure de bipyramide triangulaire par l'étude des bandes de combinaison lorsqu'il est impossible d'étudier le spectre Raman et le spectre Infra-rouge lointain, soit à la présence d'impuretés lorsque l'on trouve de nombreuses bandes d'absorption en infra-rouge pour un composé ayant cette structure.

* Il faut dire que la plus ancienne des publications concernant AsF_5 , celle de AKERS [3] n'est citée par aucune des monographies récentes concernant les composés du fluor ou les spectres Infra-rouge (tels que SIMONS, NAKAMOTO ...). Cette publication est d'ailleurs assez difficile à se procurer et nous n'en avons eu, enfin communication que lorsque ce travail était terminé.

Observations de AKERS		Observations personnelles		
Bandes en cm^{-1}	Attribution	Bandes en cm^{-1}	Attribution	Observations
409	ν_6			
421	$2\nu_7$	420		
488	ν_4	495 P		
503	$3\nu_8$	504 Q	ν_4	
521	$\nu_1 - \nu_7$	515 R		
615				Impuretés non identifiées
629				
648				
666				
786	ν_3	776 P		
		786 Q	ν_3	
		796 R		
811	ν_5	797 P		
		811 Q	ν_5	
		818 R		
866	$\nu_4 + \nu_7 + \nu_8$	855		
		865		
		870		
947				COF_2
959				PF_5
976				
1023				$SiF_4 ; PF_5$
1116				
1153				
1252				COF_2
1427	$\nu_2 + \nu_3$	1430	$\nu_2 + \nu_3$	
		1460	$\nu_2 + \nu_5$	
1529	$\nu_1 + \nu_3$	1520 à 1540	$\nu_1 + \nu_3$	
			$\nu_1 + \nu_5$	
1626	$2\nu_5$	1630	$2\nu_5$	
1953				COF_2

FREQUENCE DES VIBRATIONS RAMAN OBSERVEES PAR AKERS	
Bandes en cm^{-1}	Attribution
167	ν_8 (E')
216	ν_7 (E')
389	ν_6 (E')
640	ν_2 (A')
734	ν_1 (A')
807	ν_5 (E')

REFERENCES

- [1] AKERS (L.K.).-
Molecular spectra of the pentafluorides of antimony, arsenic and bromine.-
Dissertation Abstract, vol. 15, 1955, p. 1638.
- [2] MITRA (G.).-
Arsenyl fluoride.-
J. of the American Chemical Society, vol. 80, november 1958, pp. 5639 - 5640.
- [3] AKERS (L.K.).-
Molecular spectra of the pentafluorides of antimony, arsenic, and bromine.-
(Thèse . Ph. D. Vanderbilt University. 1955.)
- [4] KIMBALL (G.E.).-
Directed valence.-
J. of Chemical Physics, vol. 8, n°2, 1940, pp. 188 - 198.
- [5] BROCKWAY (L.O.), BEACH (J. Y.).-
The electron diffraction investigations of the molecular structures of (1) Phosphorus oxytrichloride, oxydichlorofluoride, oxychlorodifluoride, oxytrifluoride, fluorodichloride, pentafluoride...
J. of the American Chemical Society, vol. 60, 1938, pp. 1836-1846.
- [6] GRIFFITHS (J.E.) et alii.-
Molecular structures of PCl_4F , PCl_3F_2 , PCl_2F_3 , PF_5 :
Infrared and low-temperature raman vibrational spectra.-
J. of Chemical Physics, vol. 41, 1964, pp. 863-876.

- [7] GRIFFITHS (J.E.).-
 ν_7 (e') fundamental of PF_5 .-
J. of Chemical Physics ; vol. 42, 1964, pp. 2632-2633.
- [8] GERHARD (S.L.) et DENNISON (D.M.).-
The envelopes of infrared absorption bands.-
Physical Review, vol. 43, 1933, pp. 197-204.
- [9] SCHOMAKER (V.) et STEVENSON (R.P.).-
Some revisions of the covalent radii and the additivity rule for
the lengths of partially ionic single covalent bonds.-
J. of the American Chemical Society, vol. 63, 1941, pp. 37-40.
- [10] WILSON (E.B.).-
A method of obtaining the expanded secular equation for the vibration
frequencies of a molecule.-
J. of Chemical Physics, vol. 7, n° 11, 1939, pp. 1047-1052.
- [10] WILSON (E.B.).-
Some mathematical methods for the study of molecular vibrations.
J. of Chemical Physics, vol. 9, 1941, pp. 76-84.
- [11] HERZBERG (G.).-
Molecular spectra and molecular structure.
vol. 2 : Infrared and raman spectra of polyatomic molecules.-
NEW-YORK.- VAN NOSTRAND COMPANY 1945.
- [12] BADGER (R.M.).-
A relation between internuclear distances and bond force constants
J. of Chemical Physics, vol. 2, 1934, pp. 128-131.
- [13] GORDY (W.).-
A relation between characteristic bond constants and electronegati-
vities of the bonded atoms.-
Physical Review, vol. 69, 1946, pp. 130-131.

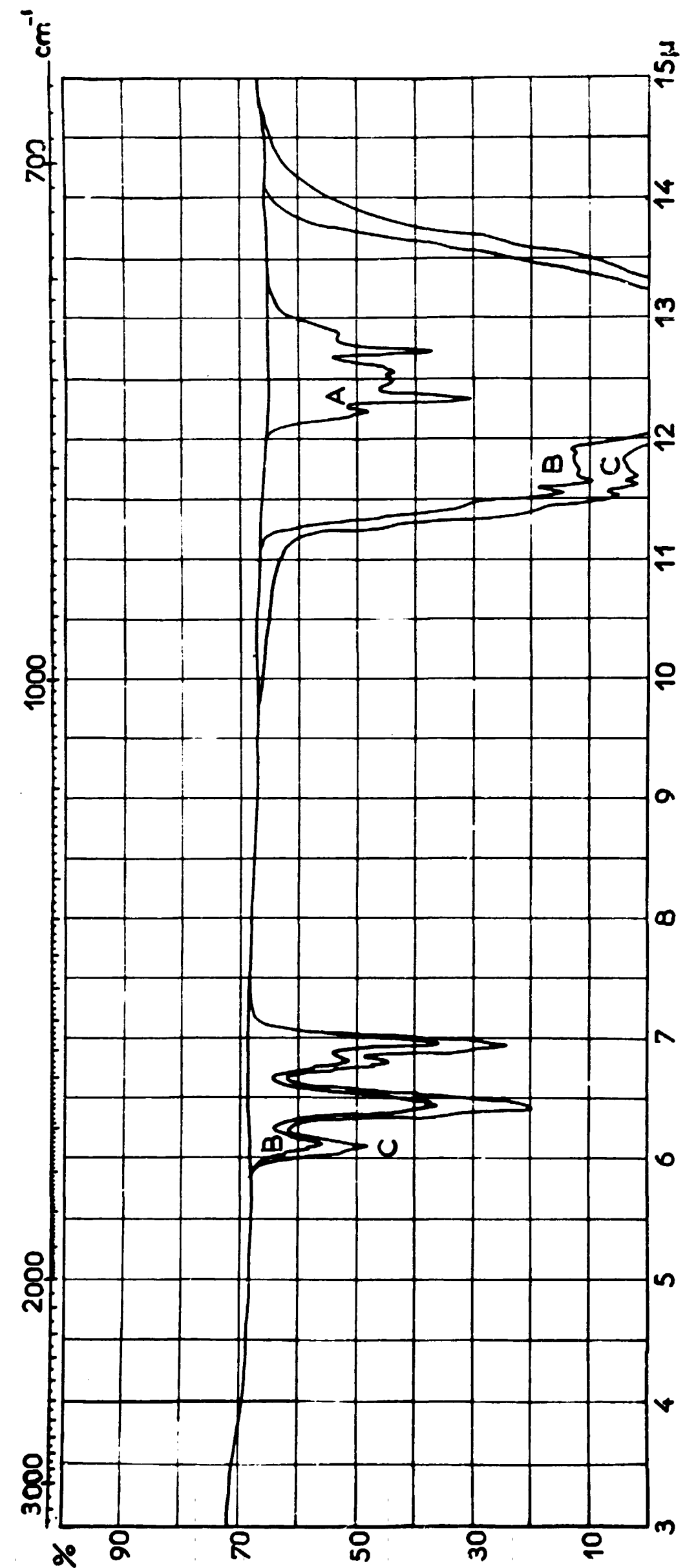


FIGURE 1.- SPECTRE de 3 à 15μ
PRESSION: A- 0,8 mm hg
B- 400 mm hg
C- 700 mm hg

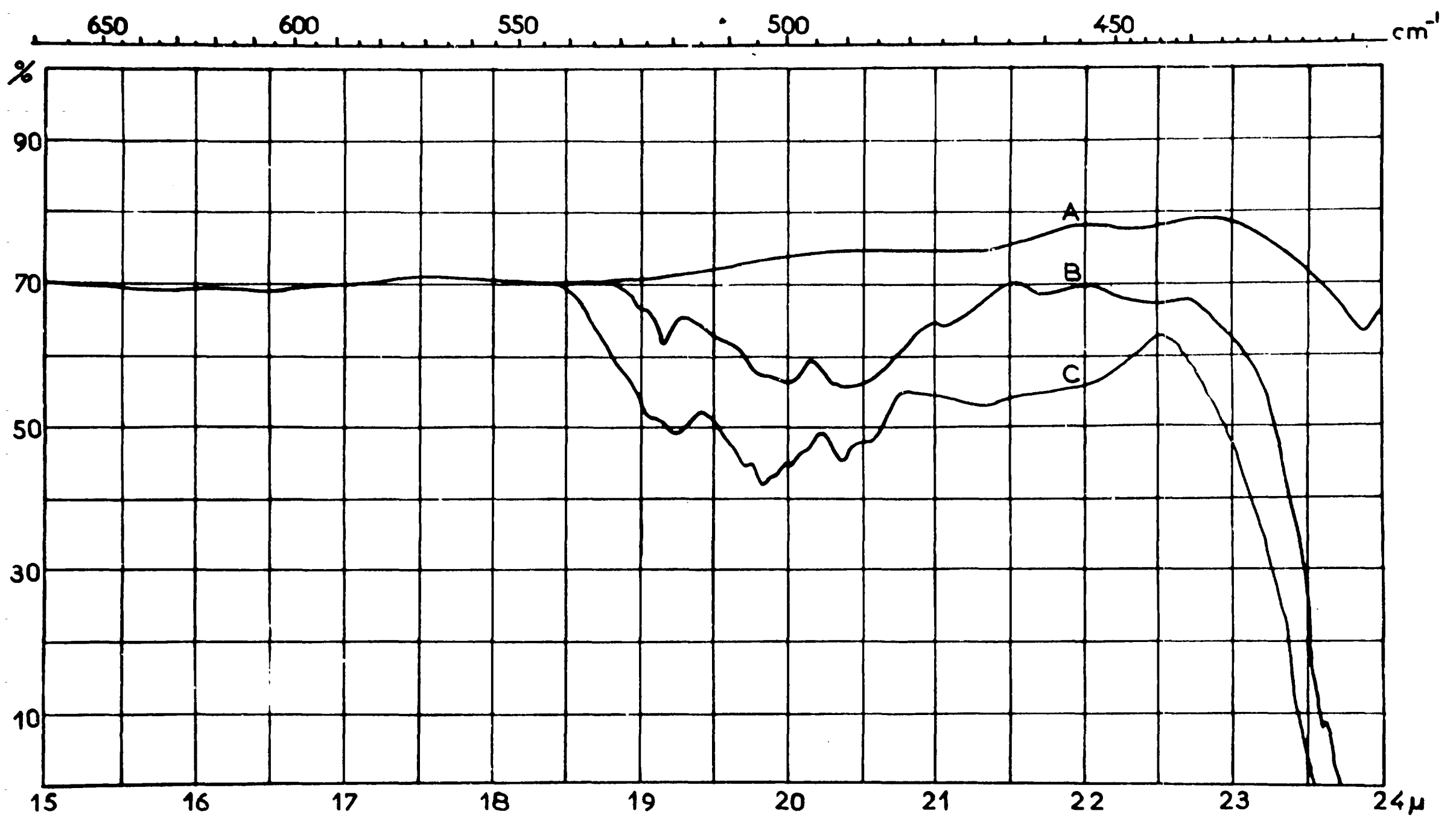


FIGURE.2 - SPECTRE de 15 à 24 μ

PRESSION : A - CELLULE VIDE
B - 400 mm hg
C - 760 mm hg

FIN