

den seinen Höhepunkt erreicht hatte und die Metallkugel durchglüht war von den Schauern ihrer hoffnungslosen Leidenschaft, sie dem Weltenraum zu überantworten in nienendenwollender Qual.

So war denn die Metallkugel anstatt mit Blumen gefüllt, ein Gefängnis geworden für zwei unselige Menschenkinder.

Während nun der Hauptmann, der vor dem einzigen Fenster, das die Kugel enthielt, Wache halten mußte, sich für kurze Zeit entfernte, gelang es dem angeketteten Forscher, durch Kurzschluß das Eisen zu schmelzen und sich und hierauf auch die Königin von den Fesseln zu befreien. Besinnungslos im Taumel ihrer wiedergewonnenen Freiheit, stürzten sich die Liebenden in die Arme. In diesem Augenblick kehrte die Wache zurück, und erschrocken über das, was ihre Augen erblicken mußten, warf sie den Hebel herum, der die elektrische Kraft zum Fortschleudern der Kugel entfesselte. Mit

gewaltigen Getöse war in dem Bruchteil einer Sekunde die Kugel im Luftraum verschwunden, und ehe wenige Minuten verflossen waren, hatte sie Lichtgeschwindigkeit angenommen. Die Zeit war also, nach der Theorie des Forschers, zum Stillstand gebracht, und zugleich waren die Liebenden in einem ewigen Kuß vereint.

Man nimmt allgemein an, daß die Kugel, einem Kometen vergleichbar, ihren Weg in langgestrecktem Kreise durch das Weltall nimmt und von Zeit zu Zeit, aber nur für wenige Augenblicke und unsichtbar für die Erdbewohner wegen der großen Geschwindigkeit, auch in die Nähe unseres Planeten kommt. Wir spüren dann ihre Wirkung, wenn ein Menschenkind von den Strahlen eines Übermaßes an Liebesglück getroffen wird. Denn bis auf den heutigen Tag bleibt, nach den Berechnungen des Forschers, die Kugel mit unveränderter Zärtlichkeit erfüllt.

Eingegangen am 11. Mai 1964

[A 389]

Die Valenzverbindungen der Edelgase

VON PROF. DR. R. HOPPE

ANORGANISCH-CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT MÜNSTER/WESTF.

Einleitung

- I. Ältere Versuche
- II. Zur Entdeckung der ersten Edelgasfluoride
- III. Zur Darstellung von Edelgasverbindungen
- IV. Xenondifluorid
- V. Xenontetrafluorid

- VI. Höhere Fluoride und Oxydfluoride von Xenon
- VII. Fluorverbindungen des Kryptons
- VIII. Fluorverbindungen höherer Ordnung
- IX. Sauerstoffverbindungen des Xenons
- X. Thermochemie, Bindungsverhältnisse
- XI. Schlußbetrachtung

Einleitung

Seit der Entdeckung der Edelgase [1] in den Jahren 1892 bis 1897 [2] durch Ramsay und Lord Rayleigh [3] haben zahlreiche Autoren versucht, Verbindungen dieser Elemente darzustellen. Bis zum Jahre 1962 wurden jedoch echte Valenzverbindungen nicht erhalten. Es sind freilich schon seit längerem Stoffe bekannt, die man im weiteren Sinne des Wortes als „Verbindungen“ der Edelgase bezeichnen kann.

Von diesen ist He_2^+ thermodynamisch stabil gegen einen Zerfall in die Komponenten He und He^+ ; die Dissoziationsenergie beträgt 108,4 kcal/Mol [4], der Normalwert der freien Enthalpie des Zerfalls ist somit stark positiv. Molekeln wie HHe und He_2 sind zwar spektroskopisch in angeregten Elektronenzuständen bekannt, ihr Elektronengrundzustand ist jedoch, was auch theoretisch begründet wurde [5], instabil, d. h. stellt einen Abstoßungsterm dar [6].

[1] Vgl. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. 8. Auflage, Springer, Heidelberg 1926, System Nr. 1.

[2] Helium wurde bereits 1868 im Sonnenspektrum beobachtet; vgl. die Angaben in [1].

[3] Radon wurde zuerst von Rutherford und Soddy als Edelgas erkannt; die verschiedenen Emanationen wurden ab 1899 charakterisiert, vgl. [1].

[4] F. L. Arnot u. M. B. M. Ewen, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 171, 106 (1939).

[5] Vgl. z. B. C. A. Coulson: Valence. Clarendon Press Oxford 1952.

[6] Nähere Daten über solche Molekeln findet man z. B. in Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie,

„Verbindungen“ können ferner als flüchtige, nur über das Spektrum nachweisbare Molekeln durch Funkenentladung im Edelgas (praktisch ausschließlich Helium) in Gegenwart bestimmter Metalle (z. B. Hg [7]) entstehen. Im festen Zustand sind ferner Stoffe wie WHe_2 [8] oder $\text{Pt}_{3,3}\text{He}$ [9] erhalten worden. Offensichtlich ist hier jedoch Helium am dispersen Metall nur adsorbiert: Typisch ist der Befund, daß das Debyeogramm von $\text{Pt}_{3,3}\text{He}$ dem des kolloiden Platins weitgehend entspricht [9, 10].

Am ehesten sind noch die Clathrate [11] als chemische „Verbindungen“ anzusprechen. Hierher gehören die bereits seit 1896 bekannten Edelgashydrate [12, 13], deren auffällige Zusammensetzung $\text{E} \cdot 5,75\text{H}_2\text{O}$ ($\text{E} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}, \text{Rn}$; nicht aber He und Ne!) durch die

Astronomie, Geophysik und Technik. Springer, Berlin 1951, Bd. I, Teil 2 u. 3.

[7] J. J. Manley, Philos. Mag. [7] 4, 699 (1927).

[8] E. H. Boomer, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 109, 198 (1925).

[9] H. Damianovich, Proc. 8. Amer. Sci. Congr. 7, 137 (1942); zitiert nach [10].

[10] N. V. Sidgwick: The Chemical Elements. Clarendon Press, Oxford 1950, Bd. I.

[11] H. M. Powell, J. chem. Soc. (London) 1948, 61; eine gute Übersicht der Clathratverbindungen gibt L. Mandelcorn, Chem. Reviews 59, 827 (1959).

[12] P. Villard, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 123, 377 (1896).

[13] R. de Forcrand, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 176, 355 (1923); 181, 15 (1925).

Kristallstruktur [14] bedingt ist. Man kennt ferner die Doppelhydrate $R \cdot 2E \cdot 17H_2O$ [15] (z.B. mit $R = CH_3COOH, CH_2Cl_2, CHCl_3, CCl_4$) von Argon, Krypton und Xenon. Erwähnt seien noch die interessanten Einschlußverbindungen des Hydrochinons $E \cdot 3C_6H_4(OH)_2$ [$E = Ar, Kr, Xe$], die meist etwas weniger (z.B. 0,88 Xe) Edelgas enthalten [16].

Bei all diesen Clathraten sind aber nur van der Waalsche Kräfte für die „Verbindungsbildung“ maßgebend, und in den Hohlräumen der Käfigstrukturen liegen neutrale Edelgasatome vor.

I. Ältere Versuche

Von den zahlreichen Versuchen zur Darstellung echter Verbindungen der Edelgase [1], zu denen sicherlich viele nicht publizierte Arbeiten gehören, waren jene besonders ernst zu nehmen, bei denen Halogenide hätten entstehen können.

So reagiert Fluor mit Argon und Krypton nach *Ruff* [17] unter dem Einfluß einer elektrischen Entladung nicht, und nach *Yost* [18] verliefen Versuche, Chloride oder Fluoride von Xenon aus der Mischung beider Gase durch Anregung mit UV-Bestrahlung oder elektrischen Funken zu erhalten, ohne Erfolg. Vermutungen über die Existenz von Kryptonchlorid oder -bromid [19] bestätigten sich nicht.

Seit 1902 zeichnete sich mit der Entdeckung des JF_5 [20], stärker dann 1905/1906 durch die Synthese des BrF_3 [21] die Mannigfaltigkeit der mit JCl und JCl_3 seit 1814 [22] bekannten Interhalogenverbindungen ab. Spätestens 1931 war nach der Darstellung von JF_7 [23], BrF_5 [24] und ClF_3 [25] deutlich, daß – wenn überhaupt – Xenon und Radon, sowie allenfalls Krypton, Fluoride bilden können.

Es wird so verständlich, daß die oben angeführten Versuche gerade in die Zeit nach 1931 fallen. *Yost* weist denn auch [18] trotz seines Mißerfolges ausdrücklich darauf hin, daß damit die Nichtexistenz von Xenonfluoriden keineswegs gesichert sei.

Neben diesen experimentellen Ergebnissen hat wohl aber auch in starkem Maße der besondere Erfolg des noch immer bewährten Konzeptes der „abgeschlossenen Elektronenkonfiguration“ der Edelgase [26] dazu bei-

getragen, daß allgemein angenommen wurde, Verbindungen dieser Art existierten nicht.

Es ist auch versucht worden, die Bildungswärmen solcher Verbindungen zu berechnen. Mit Hilfe des Born-Haberschen Kreisprozesses ist z. B. gezeigt worden [27], daß ein im Kochsalztyp kristallisierendes, aus Ionen aufgebautes Neon(I)-chlorid, Ne^+Cl^- , thermodynamisch instabil sein muß gegen den Zerfall in die Elemente. Aber ganz sicher wäre $NeCl$ als Verbindung zweier Nichtmetalle nicht salzartig gebaut und auch nicht dem $NaCl$ isotyp. Neon sollte ferner – wenn überhaupt – ein Dichlorid $NeCl_2$, allenfalls $NeCl_4$, wahrscheinlicher noch NeF_2 oder NeF_4 geben; schließlich zeigen die erwähnten Interhalogenverbindungen, daß gerade mit der Existenz von Neonhalogeniden kaum zu rechnen ist.

Die Bildungswärmen der Halogenide der schweren Edelgase Xe und Rn lassen sich aber mit Hilfe des Born-Haberschen Kreisprozesses, der trotz grundsätzlicher Schwächen durchaus auch zur Berechnung von Bildungswärmen nichtsalzartig gebauter Halogenide leichter Elemente wie CCl_4 oder CF_4 benutzt werden kann [28], kaum sicher genug berechnen, um die Möglichkeit ihrer Existenz zu entscheiden.

II. Zur Entdeckung der ersten Edelgasfluoride

Als erstes Edelgasfluorid wurde XeF_2 , Xenondifluorid, in der letzten Juliwoche des Jahres 1962 in Deutschland dargestellt [29]. Der erste entsprechende Versuch in den USA wurde am 2. August [30] unternommen; man erhielt dort in den folgenden Tagen XeF_4 [31–31b], Xenontetrafluorid. Mit diesen unabhängig und praktisch gleichzeitig durchgeführten Arbeiten beginnt die moderne Entwicklung dieses Gebietes.

Es war *Bartlett* [32], durch dessen vortreffliche Untersuchungen die große Zahl US-amerikanischer Arbeiten ausgelöst wurde.

Bartlett hatte bei Versuchen zur Darstellung von PtF_5 ein zunächst als Oxydfluorid $PtOF_4$ [33] angesprochenes Nebenprodukt erhalten, das sich dann als Komplexverbindung des neuen Typs $O_2^+[PtF_6]^-$ erwies [34]. Da die Ionisierungsspannungen von O_2 (12,2 eV) und Xe (12,13 eV) sehr ähnlich sind, versuchte er – und sogleich erfolgreich – $Xe[PtF_6]$ darzustellen [32]. Erst durch die Veröffentlichung seiner Ergebnisse

[14] *M. v. Stackelberg* et al., Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physikal. Chem. 58, 25 (1954); *W. F. Claassen*, J. chem. Physics 19, 1425 (1951).

[15] Siehe auch *J. G. Waller*, Nature (London) 186, 429 (1960); *M. Godchot*, *G. Cauquil* u. *R. Calas*, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 202, 759 (1936); *B. A. Nikitin*, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 24, 562 (1939).

[16] *H. M. Powell*, J. chem. Soc. (London) 1950, 298, 300, 468.

[17] *O. Ruff* u. *W. Menzel*, Z. anorg. allg. Chem. 213, 206 (1933).

[18] *D. M. Yost* u. *A. L. Kaye*, J. Amer. chem. Soc. 55, 3890 (1933).

[19] *A. V. Antropoff*, *K. Weil* u. *H. Fraunhofer*, Naturwissenschaften 20, 688 (1932).

[20] *H. Moissan*, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 135, 563 (1902).

[21] *P. Lebeau*, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 141, 1018 (1905); *E. B. R. Prideaux*, J. chem. Soc. (London) 89, 316 (1906).

[22] *L. J. Gay-Lussac*, Ann. Chimie [1] 91, 48 (1814).

[23] *O. Ruff* u. *R. Keim*, Z. anorg. allg. Chem. 193, 176 (1930).

[24] *O. Ruff* u. *W. Menzel*, Z. anorg. allg. Chem. 202, 49 (1931).

[25] *O. Ruff* u. *H. Krug*, Z. anorg. allg. Chem. 190, 270 (1930).

[26] *W. Kossel*, Ann. Physik [4] 49, 229 (1916).

[27] *H. G. Grimm* u. *K. F. Herzfeld*, Z. Physik 19, 141 (1923); vgl. auch z. B. *Eucken-Wicke*: Grundriß der Physikalischen Chemie, 10. Aufl., Akad. Verlagsgesellschaft Leipzig 1959, S. 502.

[28] *W. Klemm*, Z. physik. Chem. B 12, 1 (1931).

[29] *R. Hoppe*, *W. Dähne*, *H. Matthauch* u. *K. M. Rödder*, Angew. Chem. 74, 903 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 599 (1962). Die Publikation der im Juli erhaltenen Ergebnisse über XeF_2 erfolgte am 8. Oktober 1962, weil zur Sicherung der chemischen Analyse noch die massenspektroskopische Untersuchung abgewartet werden sollte. Die amerikanischen Autoren haben die Darstellung von XeF_4 schon am 20. August 1962 mitgeteilt.

[30] Siehe *H. H. Claassen*, *J. G. Malm* u. *H. Selig* in: Noble-Gas Compounds. The University of Chicago Press, Chicago 1963, S. 31.

[31] Vgl. die Beiträge in dem von *H. H. Hyman* herausgegebenen Sammelbericht „Noble Gas Compounds“, The University of Chicago Press, 1963.

[31a] *C. L. Chernick*, *H. H. Claassen* et al., Science (Washington) 138, 136 (1962).

[31b] *H. H. Claassen*, *H. Selig* u. *J. G. Malm*, J. Amer. chem. Soc. 84, 3593 (1962).

[32] *N. Bartlett*, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 218.

[33] *N. Bartlett* u. *D. H. Lohmann*, Proc. chem. Soc. (London) 1960, 14.

[34] *N. Bartlett* u. *D. H. Lohmann*, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 115.

wurden dann die Versuche in den National Argonne Laboratories angeregt.

Die Arbeitsgruppe in Münster hatte seit 1949/1950 [35] die Bildungsmöglichkeiten und Eigenschaften von Xenonfluoriden eingehend diskutiert und war seit 1951 sicher, daß XeF_4 und XeF_2 gegen einen Zerfall in die Elemente thermodynamisch stabil sein dürften.

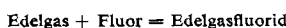
Die Bildungsenthalpie von JF_5 war 1951 von Woolf [36] bestimmt worden. Aus ihr und dem bereits länger bekannten Wert für TeF_6 [37] konnte die mittlere thermochemische „bond energy“ $\text{Te}^{\text{VI}}\text{—F}$ und $\text{J}^{\text{V}}\text{—F}$ berechnet und aus diesen Werten durch Extrapolation festgestellt werden, daß die „bond energy“ $\text{Xe}^{\text{IV}}\text{—F}$ sicher größer als 20 kcal/Val, damit aber größer als die halbe Dissoziationsenergie der F_2 -Molekel ist, womit die Stabilität von XeF_4 gesichert war [43].

Es war daher schon seit längerer Zeit geplant, gelegentlich Versuche zur Darstellung von Xenonfluoriden durchzuführen. Jedoch ergaben sich Schwierigkeiten einmal dadurch, daß anfangs Xenon nicht in ausreichender Reinheit zugänglich war. Zum anderen glaubte man nach den Versuchen von Ruff und Yost, nur die Drucksynthese, zu der man Stahlflaschen mit komprimiertem F_2 benötigte, erscheine aussichtsreich. Von befreundeter amerikanischer Seite war seit 1961 die Übersendung von F_2 -Druckflaschen zugesagt; sie scheiterte bis 1963 dann daran, daß die in USA zugelassenen Ventile in Deutschland nicht zugelassen waren und umgekehrt. — Auf Modellversuche zur Darstellung von Verbindungen mit anomalen Wertigkeiten wie $\text{K}_2\text{Au}^{\text{IV}}\text{F}_6$ [38, 39], $\text{K}_2\text{Ag}^{\text{IV}}\text{F}_6$ [39] und $\text{KHg}^{\text{III}}\text{F}_4$ [40, 41] kann hier nur verwiesen werden.

Als erstes Kryptonfluorid wurde durch v. Grosse, ebenfalls noch im Jahr 1962, KrF_4 dargestellt, eine unter Normalbedingungen instabile Verbindung [42].

III. Zur Darstellung von Edelgasverbindungen

Man kann mehrere Grenzfälle unterscheiden: Einmal handelt es sich um Verbindungen, die unter Normalbedingungen thermodynamisch stabil sind gegen einen Zerfall in die Komponenten oder in andere Verbindungen. Hiervon sind bislang nur Fluoride bekannt geworden. Die Reaktion



ist dann, grob gesagt, „exotherm“ und findet statt, wenn der Mischung der Elemente Anregungsenergie thermisch, durch elektrische Entladungen, Bestrahlung mit ultravioletem Licht oder von γ - oder Elektronenstrahlen zugeführt wird. In einigen Fällen erhält man so auch instabile Fluoride (z.B. KrF_4).

Eine zweite Gruppe von Edelgasverbindungen kann aus diesen Fluoriden durch mehr oder weniger schonende Umsetzungen erhalten werden. Meist, aber nicht immer (z.B. XeOF_4), handelt es sich bei den bislang be-

kannt gewordenen Beispielen dieser Darstellungsart um Verbindungen, die thermodynamisch instabil sind gegen einen Zerfall in die Komponenten oder in andere Stoffe.

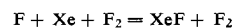
Besonderes Interesse beanspruchen naturgemäß Darstellungsmethoden, bei denen man vom Edelgas und einer Fluorverbindung ausgeht, also kein elementares Fluor verwendet. Auch hier sind bereits einige, wenn auch nur wenige, Beispiele bekannt.

IV. Xenondifluorid, XeF_2

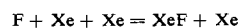
Xenondifluorid, XeF_2 , wurde zuerst durch Einwirkung elektrischer Funkenentladung auf Xenon-Fluor-Mischungen ($\text{Xe}:\text{F}_2 = 1:1$ bis $1:3$, meist $1:2$; $p_{\text{ges}} = 700\text{--}800$ mm, Raumtemperatur, Kühlfinger: -78°C) erhalten [43]. Es entsteht ferner als Primärprodukt bei der „Druck-Synthese“ von XeF_4 [44], beim Umpumpen einer Xe/F_2 -Mischung ($\text{Xe}:\text{F}_2 = 1:4$) durch eine auf 400°C geheizte Strecke [45], sowie beim Bestrahlen von Xenon und Fluor mit γ -Strahlen [45a] (unterhalb -35°C ; oberhalb dieser Temperatur entsteht auch XeF_4).

Die Photo-Synthese von XeF_2 [46] gelang in Ni-Gefäßen mit Saphir-Fenstern, da Quarzglas bei der Reaktion angegriffen wird ($\lambda = 2500$ bis 3500 Å; Maximum der kontinuierlichen Absorption von F_2 -Gas im UV: bei 2900 Å).

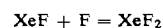
Man hat anzunehmen, daß hierbei zunächst die F_2 -Molekel in F-Atome aufgespalten wird [47]. Diese bilden dann nach



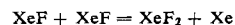
oder



als Zwischenprodukt XeF , das auch von anderen Autoren nachgewiesen wurde [47a]. Für die Bildung von XeF_2 sind dann die Reaktionen



sowie



anzunehmen [47].

Von besonderem Interesse erscheint, daß man XeF_2 auch ohne elementares Fluor darstellen kann. Es entsteht nämlich (neben organischen Produkten) bei der Einwirkung elektrischer Entladungen auf Gemische von Xenon mit Kohlenstofftetrafluorid [48], $\text{Xe}:\text{CF}_4 = 1:1$, sowie beim Erhitzen von Xenon in Gegenwart von CF_3OF ($\text{CF}_3\text{OF}:\text{Xe} = 2,2:1$; $p = 250$ atm, 500°C) und SO_3F_2 ($\text{SO}_3\text{F}_2:\text{Xe} = 2,2:1$; $p = 150$ atm; 450°C) [49].

[43] R. Hoppe, H. Mattauch, K. M. Rödder u. W. Dähne, Z. anorg. allg. Chem. 324, 214 (1963).

[44] M. H. Studier u. E. N. Sloth, J. physical Chem. 67, 925 (1963).

[45] D. F. Smith, J. chem. Physics 38, 270 (1963).

[45a] D. R. MacKenzie u. R. H. Wiswall [31], S. 81; vgl. auch D. R. MacKenzie u. R. H. Wiswall, Inorg. Chem. 2, 1064 (1963).

[46] J. L. Weeks, C. L. Cherrick u. M. S. Matheson, J. Amer. chem. Soc. 84, 4612 (1962).

[47] J. L. Weeks u. M. S. Matheson [31], S. 89.

[47a] W. E. Falconer u. J. R. Morton [31], S. 245.

[48] D. E. Milligan u. D. R. Sears, J. Amer. chem. Soc. 85, 823 (1963).

[49] G. L. Gard, F. B. Dudley u. G. H. Cady [31], S. 109.

[35] Vgl. R. Hoppe et al. [31], S. 98.

[36] A. A. Woolf, J. chem. Soc. (London) 1951, 231.

[37] D. M. Yost u. W. H. Claussen, J. Amer. chem. Soc. 55, 885 (1933).

[38] R. Hoppe, Angew. Chem. 62, 339 (1950); R. Hoppe u. W. Klemm, Z. anorg. allg. Chem. 268, 364 (1952).

[39] R. Hoppe, Z. anorg. allg. Chem. 292, 28 (1957).

[40] R. Hoppe, Diplomarbeit, Universität Kiel, 1950.

[41] R. Hoppe u. H. Mattauch, unveröffentlicht (Münster 1961).

[42] A. v. Grosse, A. D. Kirshenbaum, A. G. Streng u. L. V. Streng, Science (Washington) 139, 1047 (1963).

Xenondifluorid ist eine farblose, in prachtvoll glitzernen Kristallen [29] anfallende Substanz von charakteristischem Geruch [43]. Es kristallisiert tetragonal mit $a = 4,315 \text{ \AA}$ und $c = 6,990 \text{ \AA}$ mit zwei linearen Baugruppen $\text{F}-\text{Xe}-\text{F}$ ($\text{Xe}-\text{F} = 2,00 \text{ \AA}$) pro Elementarzelle [50–53].

Nach Neutronenbeugung [52] und Röntgenstrukturanalyse [51] liegt die Raumgruppe $D_{4h}^{17} - 14/mmm$ vor, mit 2 Xe in 2(a), 4 F in 4(c) mit $z_F = 0,2837$ [Neutronenbeugung] bzw. $z_F = 0,306$ [Röntgenstrukturanalyse, ungenauerer Wert]. Mit den angegebenen Parametern erhält man für den Abstand $\text{Xe}-\text{F}$ $1,98_3 \text{ \AA}$ [bzw. $2,14 \text{ \AA}$, im folgenden nicht berücksichtigt]. Wegen der Präzession der starren XeF_2 -Hanteln um $[001]$ (7°) oder Schwingungen senkrecht zur Molekelachse dürfte der tatsächliche Abstand $\text{Xe}-\text{F}$ $2,00 \pm 0,01 \text{ \AA}$ betragen. – Dieser Abstand entspricht auch dem Wert, den man nach dem Abstand $\text{J}-\text{Cl}$ in der isoelektronischen JCl_2 -Gruppe ($\text{J}-\text{Cl} = 2,36 \text{ \AA}$) unter Berücksichtigung der Verschiedenheit von Cl und F usw. erwarten sollte, obwohl nach Smith [45] die Bindungsverhältnisse im XeF_2 doch merklich von denen in der Baugruppe JCl_2 verschieden sind.

Im IR-Spektrum des XeF_2 [52a] zeigt die asymmetrische Streck-Schwingungsbande keinen Q-Zweig, auch die XeF_2 -Molekel ist also linear.

Bemerkenswert ist der unerwartet hohe Schmelzpunkt [54] des Xenondifluorids (140°C) und auffallend der niedrige Dampfdruck ($p = 3,8 \text{ mm Hg}$ bei 25°C [54]) sowie die große Sublimationswärme von $\Delta H_{\text{subl}} = 12,3 \text{ kcal/Mol}$ [55].

Nach Berechnungen von Jortner [56] entfallen nur etwa 2 kcal/Mol der Sublimationswärme auf Dispersionskräfte. Etwa 11 kcal/Mol sind durch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen benachbarten Molekeln bedingt. Die linearen Baugruppen XeF_2 besitzen nämlich nach Jortner eine erhebliche Polarität, und die effektive Ladung der F-Teilchen [57] dürfte, was mit den Ergebnissen spektroskopischer Untersuchungen übereinstimmt [45], $-0,5$ bis $-0,7$ Einheiten betragen.

XeF_2 ist diamagnetisch [43]. Man findet $\chi_{\text{Mol}} = -50 \times 10^{-6}$, also etwa die zu erwartende Suszeptibilität, die hier – im Gegensatz zum XeF_4 – jedoch keine besondere Temperaturabhängigkeit aufweist [43]. Auch die Kernresonanz der F-Teilchen im XeF_2 wurde gemessen (vgl. hierzu S. 462).

Durch Wasser wird XeF_2 zersetzt; bei 0°C entsteht zunächst eine an der Oberfläche gelb aussehende Lösung, die Farbe verschwindet jedoch beim Auftauen des Eises, und Xenon wird dann bei etwas erhöhter Temperatur vollständig entbunden [55a]. Bei tieferen Temperaturen wurde Xenon nicht immer vollständig freigesetzt [43]. Ähnlich verläuft die Zersetzung mit Alkohol und Wasser, das Ammoniak oder Hydraziniumhydroxyd

enthält. Heftig und unter Entflammung reagiert XeF_2 mit Methanol [43].

In wasserfreier Flußsäure zeigt XeF_2 eine bemerkenswert hohe Löslichkeit (z. B. bei $12,25^\circ\text{C}$: $7,82 \text{ Mol XeF}_2$ in 1000 g HF). Die Lösung leitet den Strom nicht stärker als reines HF, und anscheinend findet weder Dissoziation noch eine andere Reaktion statt [55b].

Die aus spektroskopischen Daten abgeschätzte Bildungswärme beträgt $\Delta H_{550}^\circ(\text{XeF}_2, \text{ gas}) = -19,4 \text{ kcal/Mol}$ [69]; XeF_2 ist thermodynamisch stabil gegen einen Zerfall in die Elemente. Es kann auch in Glas- oder Quarzgefäßen bei Ausschluß von Feuchtigkeit unzersetzt aufbewahrt werden.

Bezüglich der Doppelfluoride mit SbF_5 und TaF_5 vgl. S. 460.

V. Xenontetrafluorid

Xenontetrafluorid, XeF_4 , wurde zuerst durch Erhitzen einer Mischung der ungefähren Zusammensetzung $\text{Xe} + 5 \text{ F}_2$ unter Druck im Nickelgefäß in Form farbloser Kristalle erhalten [31, 31a].

Es entsteht auch, wenn Xenon einem F_2 -Strom beigemischt wird und die Mischung ein rotglühendes Ni-Rohr passiert [58], sowie unter dem Einfluß elektrischer Entladungen auf derartige Gasmischungen bei -78°C [59].

Die Verbindung ist thermodynamisch stabil (vgl. S. 461) und kann in Glasgefäßen bei Raumtemperatur aufbewahrt werden; bei -25°C gehaltene Proben zeigten auch nach langer Zeit keine Zersetzung oder Reaktion mit dem Glas [58]. Die spezifische Wärme ist als Funktion der Temperatur gemessen worden. Man fand $c_p = 28,334 \text{ cal/Mol}$ bei 298°K . Für ein Molekelgitter (5 Atome, 6 Freiheitsgrade) sind $30 \text{ cal/Grad}\cdot\text{Mol}$ zu erwarten [60a]. Erstaunlich hoch ist der Schmelzpunkt: 114°C [61]. Der niedrige Dampfdruck ($p = 3 \text{ mm Hg}$ bei 25°C [61]) und die große Sublimationswärme ($\Delta H_{\text{subl}} = 15,3 \text{ kcal/Mol}$ [55]) haben ihre Ursache (wie die entsprechenden Eigenschaften des XeF_2) in einer deutlichen Polarität der Bindung, etwa gemäß $\text{Xe}^{+2,0}(\text{F}^{-0,5})_2$. XeF_4 kristallisiert monoklin [50, 51, 62–66] in der Raumgruppe $C_{2h}^5 - P2_1/n$.

Bezüglich der Strukturparameter muß auf die zitierte Originalliteratur verwiesen werden. Es sind 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle vorhanden. Deutlich heben sich in der Struktur planare, praktisch quadratische Baugruppen XeF_4 heraus mit einem Abstand $\text{Xe}-\text{F} = 1,965 \pm 0,022 \text{ \AA}$, der etwas

[50] S. Siegel u. E. Gebert, J. Amer. chem. Soc. 85, 240 (1963).

[51] S. Siegel u. E. Gebert [31], S. 193.

[52] H. A. Levy u. P. A. Agron [31], S. 221.

[52a] D. F. Smith [31], S. 295.

[53] H. A. Levy u. P. A. Agron, J. Amer. chem. Soc. 85, 241 (1963).

[54] P. A. Agron et al., Science (Washington) 139, 842 (1963).

[55] J. Jortner, E. G. Wilsin u. St. A. Rice, J. Amer. chem. Soc. 85, 814 (1963).

[55a] J. G. Malm, B. D. Holt u. R. W. Bane [31], S. 167.

[55b] H. H. Hyman u. L. A. Quartermann [31], S. 275.

[55c] S. M. Williamson u. C. W. Koch [31], S. 158.

[56] J. Jortner, E. G. Wilson u. St. A. Rice [31], S. 358.

[57] J. C. Hindman u. A. Svirnickas [31], S. 251.

[58] J. H. Holloway u. R. D. Peacock, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 389.

[59] A. D. Kirshenbaum, L. V. Streng, A. G. Streng u. A. v. Grosse, J. Amer. chem. Soc. 85, 360 (1963).

[60] A. G. Streng, A. D. Kirshenbaum, L. V. Streng u. A. v. Grosse [31], S. 73.

[60a] W. V. Johnston, D. Pilipovich u. D. E. Sheehan [31], S. 139.

[61] C. L. Chernick [31], S. 35.

[62] J. A. Ibers u. W. C. Hamilton, Science (Washington) 139, 106 (1963).

[63] W. C. Hamilton u. J. A. Ibers, [31], S. 195.

[64] D. H. Templeton, A. Zalkin, J. D. Forrester u. S. M. Williamson, J. Amer. chem. Soc. 85, 242 (1963).

[65] D. H. Templeton, A. Zalkin, J. D. Forrester u. S. M. Williamson [31], S. 203.

[66] J. H. Burns, P. A. Agron u. H. A. Levy [31], S. 211.

kleiner ist als der entsprechende Abstand im XeF_2 . Auch die Gasmolekel ist quadratisch gebaut [67].

XeF_4 ist diamagnetisch; unterhalb 0°C ist die Suszeptibilität – in Übereinstimmung mit Messungen der F-Kernresonanz – temperaturabhängig [68].

Bei der Reaktion von XeF_4 mit Wasser tritt Hydrolyse ein, und man erhält durch Disproportionierung XeO_3 oder entsprechende Oxoxenate (vgl. S. 460) [55c].

XeF_4 ist in wasserfreiem HF etwas löslich [bei 20°C : 0,18; bei 60°C : 0,73 Mol XeF_4 in 1000 g HF]. Wie beim XeF_2 ändert sich die Leitfähigkeit von HF hierbei nicht, und auch sonst fanden sich keine Hinweise auf irgendeine Reaktion zwischen Lösungsmittel und Gelöstem [55b].

XeF_4 reagiert mit SF_4 unter Bildung von SF_6 und vollständiger Reduktion zu Xe; mit O_2F_2 entsteht XeF_6 [60]. Bemerkenswert ist, daß XeF_4 bis zu 200°C [68a, 81] weder mit BF_3 noch mit NaF oder KF reagiert.

VI. Höhere Fluoride und Oxydfluoride von Xenon

Xenonhexafluorid, XeF_6 , unter Gleichgewichtsbedingungen im System Xe/F_2 bei 250°C das höchste stabile Fluorid des Xenons [69], wurde durch Erhitzen von Mischungen Xe/F_2 ($\text{Xe}:\text{F}_2 = 1:4$ bis $1:20$; $p_{\text{ges}} = 25\text{--}250$ atm; $t = 250\text{--}500^\circ\text{C}$ und höher) [70–73], aber auch durch Einwirkung von elektrischen Entladungen [60] auf solche Gemische ($\text{Xe}:\text{F}_2 = 1:3$; $t = -78^\circ\text{C}$) dargestellt. Es entsteht auch bei der Reaktion von XeF_4 mit O_2F_2 [60].

XeF_6 bildet bei Raumtemperatur farblose Kristalle und schmilzt bei 46°C zu einer hellgelben Flüssigkeit, die bei 87°C siedet. Das Gas sieht gelbgrün aus.

Für den Dampfdruck des festen XeF_6 wird bei 0°C angegeben: $p = 6\text{--}7$ mm Hg [60, 70, 71], und $p = 30$ mm Hg bei 25°C [70]. Die Sublimationswärme beträgt etwa 9,1 kcal/Mol [60, 61].

Die stärkste, ungewöhnlich breite Absorptionsbande im IR-Spektrum des XeF_6 liegt bei 610 cm^{-1} ; eine zweite, schwächere von normaler Breite liegt bei 520 cm^{-1} [75].

XeF_6 ist eine stabile Verbindung ($\Delta H_{298}^\circ(\text{XeF}_6, \text{gas}) = -79$ kcal/Mol [74]). Bei Raumtemperatur greift sie Glas und Quarz kaum an, reagiert aber geschmolzen mit beiden schnell. Dabei bildet sich zunächst XeOF_4 , und schließlich eine explosive, feste Substanz, vermutlich XeO_3 [76].

[67] R. K. Bohn, K. Katada, J. V. Martinez u. S. H. Bauer [31], S. 238.

[68] J. Slivnik, B. Brčić, B. Volavšek, A. Šmalc, B. Frlec, R. Zemljič, A. Anžur u. Z. Veksli, Croat. chem. Acta 34, 188 (1962).

[68a] N. Bartlett, Chem. Engng. News 41, Heft 5, S. 36 (1963).

[69] B. Weinstock, E. E. Weaver u. C. P. Knop [31], S. 50.

[70] J. G. Malm, I. Sheft u. C. L. Chernick, J. Amer. chem. Soc. 85, 110 (1963).

[71] E. E. Weaver, B. Weinstock u. C. P. Knop, J. Amer. chem. Soc. 85, 111 (1963).

[72] F. B. Dudley, G. Gard u. G. H. Cady, Inorg. Chem. 2, 228 (1963).

[73] J. Slivnik et al., Croat. chem. Acta 34, 253 (1962).

[74] L. Stein u. P. L. Plurien [31], S. 144.

[75] D. F. Smith [31], S. 39.

[76] C. L. Chernick, H. H. Claassen, J. G. Malm u. P. L. Plurien [31], S. 106.

Die Löslichkeit in wasserfreier Flußsäure ist groß (bei $15,8^\circ\text{C}$: 3,16 und bei $30,2^\circ\text{C}$: 19,4 Mol $\text{XeF}_6/1000$ g HF). Die Lösungen zeigen eine erhebliche molare Leitfähigkeit [$0,024$ Mol XeF_6/l : $147\text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^2$] und sehen – wie flüssiges XeF_6 – hellgelb aus; beim Abkühlen werden sie farblos. Auch Kernresonanzuntersuchungen sprechen für starke Veränderungen des gelösten XeF_6 , z. B. im Sinne einer Dissoziation [55b].

Die jugoslawische Arbeitsgruppe hat ferner über XeF_8 berichtet, das sich als Nebenprodukt bei der Hochdrucksynthese von XeF_6 ($\text{Xe}:\text{F}_2 = 1:16$; 620°C ; $p = 200$ atm) als nur bei sehr tiefen Temperaturen (77°K) unzersetzte, gelbe Substanz neben viel XeF_6 bilden soll. Nähere Angaben fehlen noch [77, 78].

Es sind drei Oxydfluoride bekannt, nämlich XeOF_4 , XeO_2F_2 und XeOF_2 .

XeOF_4 entsteht als Primärprodukt bei der Reaktion von XeF_6 (bei 50°C) mit Quarzgefäßen, aber auch bei der Hydrolyse von XeF_6 mit der für die Bildung von XeOF_4 berechneten Wassermenge [76]. Es ist eine farblose, bei -28°C [76, 79] erstarrende Flüssigkeit, deren Dampfdruck etwa dem des XeF_6 entspricht ($p = 8$ mm Hg bei 0°C , $p = 29$ mm Hg bei 23°C) [76].

Die stärkste Absorptionsbande des XeOF_4 im IR-Spektrum liegt bei 608 cm^{-1} , überlappt also mit der stärksten des XeF_6 . Jedoch absorbiert XeOF_4 – im Gegensatz zum XeF_6 – bei 520 cm^{-1} praktisch nicht [75].

XeO_2F_2 tritt als weiteres Zwischenprodukt bei der Hydrolyse von XeF_6 zu XeO_3 auf [80], und als XeOF_2 wird eine farblose, bei 90°C schmelzende und bei etwa 115°C siedende Verbindung angesehen, die nach Peacock aus Xe und F_2 bei Gegenwart von O_2 oder auch Luft entsteht [81]. Oxydfluoride bilden sich ferner bei der Reaktion von Xe mit O_2F_2 in der Hitze ($300\text{--}400^\circ\text{C}$) als stabile, farblose Produkte der Bruttozusammensetzung $\text{Xe}_{1,2}\text{O}_{1,1}\text{F}_{3,0}$ oder unter dem Einfluß elektrischer Entladungen (XeOF_2) [60].

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß die Existenz von XeF_5 vermutet wurde [69] (was erstaunlich wäre), und daß an der sogenannten „dichten“ Modifikation von XeF_4 eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt wurde, nach der nicht XeF_4 , sondern ein Addukt $\text{XeF}_2\cdot\text{XeF}_4$ vorliegen soll [82–84]. Da jedoch noch keine Beleganalysen vorliegen, muß wohl abgewartet werden, ob diese Deutung voll zutrifft.

VII. Fluorverbindungen des Kryptons

Als erstes Fluorid wurde Kryptontetrafluorid, KrF_4 , in Form farbloser, durchsichtiger Kristalle aus den Elementen ($p_{\text{ges}} = 7\text{--}12$ mm Hg) unter dem Einfluß elektrischer Entladungen bei $84\text{--}86^\circ\text{K}$ dargestellt [42, 60].

[77] J. Slivnik, B. Volavšek, J. Marsel, V. Vrščaj, A. Šmalc, B. Frlec u. A. Zemljič [31], S. 64.

[78] J. Slivnik, B. Volavšek, J. Marsel, V. Vrščaj, A. Šmalc, B. Frlec u. A. Zemljič, Croat. chem. Acta 35, 81 (1963).

[79] D. F. Smith, Science (Washington) 140, 899 (1963).

[80] M. H. Studier u. E. N. Sloth [31], S. 47.

[81] A. J. Edwards, J. H. Holloway u. R. D. Peacock, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 275.

[82] J. H. Burns, J. physical Chem. 67, 536 (1963).

[83] J. H. Burns, R. D. Ellison u. H. A. Levy, J. physical Chem. 69, 1569 (1963).

[84] J. H. Burns, R. D. Ellison u. H. A. Levy [31], S. 226.

KrF₄, eine bei Raumtemperatur gegen den Zerfall in die Elemente instabile Verbindung, kann bei -40 bis -30 °C (schnell aber auch noch bei 0 °C) umsublimiert werden. Durch Extrapolation wurde der Sublimationspunkt zu etwa 70 °C bestimmt; die Sublimationswärme beträgt 8,8 kcal/Mol [60].

Die Mischung der Elemente Kr und F₂ reagiert bei Anregung durch UV-Bestrahlung, beim Erhitzen auf 400–500 °C (Ni-Gefäße) und im Elektronenstrahl bei -130 °C nicht [45a, 46, 60].

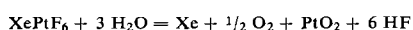
Kürzlich hat man jedoch Kryptondifluorid, KrF₂, dessen Bildung in winzigen Mengen schon vorher aus spektroskopischen Beobachtungen gefolgert worden war [85, 86], aus Kr/F₂-Mischungen bei -150 °C im Elektronenstrahl als farblose, bei tieferen Temperaturen unzersetzt sublimierbare (p = 2 mm Hg bei -40 °C), bei Raumtemperatur jedoch in die Elemente zerfallende Verbindung dargestellt [87].

Vermutlich besteht die farblose, bei Raumtemperatur sich schnell zersetzende, bei 77 °K unzersetzt haltbare Substanz, die aus Kr/F₂-Mischungen unter dem Einflusse elektrischer Entladungen bei -130 °C in geringer Menge entsteht, ebenfalls aus KrF₂ [43, 88].

Definierte Fluoride anderer Edelgase wurden noch nicht dargestellt. Die Bildung von Radonfluoriden ist jedoch belegt [31a, 89].

VIII. Fluorverbindungen höherer Ordnung

Als erste Edelgasverbindung im engeren Sinne des Wortes wurde Xe[PtF₆] von Bartlett im Sommer 1962 erhalten [32]. Es entsteht bei der Reaktion von gasförmigem PtF₆ und Xe als feste, orange-gelbe, in Tetrachlorkohlenstoff unlösliche Verbindung. Der Dampfdruck ist bei Raumtemperatur vernachlässigbar, doch kann man im Vakuum umsublimieren. Mit Wasser findet Zersetzung statt:



Diese Verbindung ist dem zuvor [34] dargestellten O₂⁺[PtF₆]⁻ an die Seite zu stellen. Die weitere Untersuchung dieser Stoffklasse durch Bartlett et al. hat freilich bislang noch eher kompliziertere Verhältnisse ausgewiesen als Klarheit über den Aufbau gebracht [90]:

Xe und PtF₆ reagieren nämlich bei Raumtemperatur unter Bildung von roten Produkten, deren Zusammensetzung zwischen den Grenzformen Xe[PtF₆] und Xe[PtF₆]₂ liegt. Beim Erhitzen der Pt-reichen Produkte, z. B. Xe[PtF₆]_{1,8}, entweicht Xenontetrafluorid. Der ziegelrote, diamagnetische (!) Rückstand der thermischen Zersetzung hat die Zusammensetzung XePt₂F₁₀. — Mit Rhodium erhält man analog tiefroter Präparate, deren Zusammensetzung dicht bei XeRhF₆ liegt. Krypton bildet weder mit PtF₆ noch mit RhF₆ Verbindungen.

[85] J. J. Turner u. G. C. Pimentel [31], S. 101.

[86] J. J. Turner u. G. C. Pimentel, Science (Washington) 140, 974 (1963).

[87] D. R. MacKenzie, Science (Washington) 141, 1171 (1964).

[88] R. Hoppe, K. M. Rödder, Ch. Hebecker u. I. Siddiqi, unveröffentlicht (1963–1964), vgl. [43].

[89] P. R. Fields, L. Stein u. M. H. Zirin [31], S. 113; J. Amer. chem. Soc. 84, 4164 (1962).

[90] N. Bartlett u. N. K. Jha [31], S. 23.

Nach Peacock reagiert Xenontetrafluorid mit Tantalpentafluorid wie auch mit Antimonpentafluorid unter Reduktion und Bildung von Additionsverbindungen des XeF₂ [81]: XeF₂·2SbF₅ schmilzt bei 63 °C, sieht strohgelb aus und kann im Hochvakuum unzersetzt sublimiert werden.

IX. Sauerstoffverbindungen des Xenons

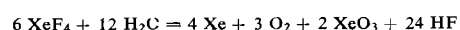
Oxyde des Xenons wurden bislang aus den Elementen noch nicht erhalten. Sie oder ihre Derivate entstehen jedoch, wenn Xenonfluoride mit Wasser oder alkalischen bzw. sauren Lösungen reagieren:

a) Xenondifluorid reagiert mit Wasser [55c] oder wäßrigen Lösungen oberhalb 0 °C unter Zersetzung. Dabei entsteht Sauerstoff und elementares Xenon. Intermediär wird bei 0 °C an der Oberfläche eine Gelbfärbung beobachtet. Derivate der „Unterxenigen Säure“, Xe(OH)₂, sind noch nicht bekannt.

b) Xenontetrafluorid reagiert mit Wasser, wobei sich die farblosen XeF₄-Kristalle zunächst an der Oberfläche leuchtend kanariengelb färben [55c].

Die so entstehende gelbe, feste Substanz noch unbekannter Zusammensetzung zersetzt sich schnell (zwischen -5 und +5 °C), wenn NaOH-Lösung, etwas langsamer, wenn reines Wasser oder 9 M H₂SO₄, und erst nach 20 Minuten, wenn 3 M H₂SO₄ verwendet wird. Bei der Zersetzung entstehen Gasblasen, die überstehende Lösung bleibt farblos.

Die Gesamtreaktion verläuft nach der Gleichung:



In welcher Form XeO₃ in Lösung vorliegt, ist noch nicht bekannt. Diskutiert wurde Xe(OH)₆ [91] und H₄XeO₆ [55c], aber auch H₂XeO₄ u. a. [92].

Nach einer anderen Angabe [55a] bildet sich bei der Hydrolyse von XeF₄ mit NaOH nicht nur vorübergehend ein gelber Stoff, sondern es entsteht auch eine schwachgelbe Lösung, die tagelang ihre Farbe behält.

Aus dieser Lösung kann jedenfalls, wie auch immer die Zusammensetzung der gelben Substanz sein mag, durch Eindampfen farbloses Xenontrioxyd, XeO₃, erhalten werden [93–96]. Die stark endotherme Verbindung (ΔH₂₉₈⁰(XeO₃, fest) = +96 kcal/Mol [97]) detoniert sehr leicht.

Die Kristallstruktur von XeO₃ wurde röntgenographisch an Einkristallen aufgeklärt [98]. XeO₃ kristallisiert rhombisch mit a = 6,163, b = 8,115 und c = 5,234 Å in der Raumgruppe D₂^h–P 2₁2₁2 mit 4 Formeleinheiten pro Elementar-

[91] F. B. Dudley, G. Gard u. G. H. Cady, Inorg. Chem. 2, 228 (1963).

[92] M. Kilpatrick [31], S. 155.

[93] S. M. Williamson u. C. W. Koch, Science (Washington) 139, 1046 (1963).

[94] D. H. Templeton, A. Zalkin, J. D. Forrester u. S. M. Williamson, J. Amer. chem. Soc. 85, 817 (1963).

[95] D. F. Smith, J. Amer. chem. Soc. 85, 816 (1963).

[96] N. Bartlett u. P. R. Rao, Science (Washington) 139, 506 (1963). Als Zusammensetzung ihrer Substanz, die bei 40 °C heftig explodierte, geben die Verfasser XeO₂·2 H₂O an.

[97] St. R. Gunn [31], S. 149.

[98] D. H. Templeton, A. Zalkin, J. D. Forrester u. S. M. Williamson [31], S. 229.

zelle. Die Struktur ist der von HJO_3 eng verwandt [99–101]. Die Baugruppe XeO_3 liegt im Kristall als abgeschlossene „flach“ pyramidal gebaute Gruppe vor, die Abstände $\text{Xe}-\text{O}$ betragen 1,74–1,77 Å, die Winkel $\text{O}-\text{Xe}-\text{O}$ liegen zwischen 100 und 108°. (Die entsprechenden Abstände bei HJO_3 betragen 1,78 bis 1,90 Å, die korrespondierenden Winkel liegen zwischen 94 und 100°). Bezüglich der einzelnen Parameter der besetzten Punktlagen sei auf die Originalliteratur verwiesen [98].

Oxoxenate(VI) der Alkalimetalle sind zwar bereits beschrieben worden, ihre Zusammensetzung ist aber noch nicht belegt [102]. Bariumxenat, Ba_3XeO_6 , wurde kürzlich als weißer, in Wasser schwerlöslicher Niederschlag erhalten, dessen thermische Zersetzung zu BaO , Xe und O_2 bei 125°C beginnt und bei 250°C vollständig ist [102].

Die thermische Stabilität der Alkalimetallsalze dieser Säure soll größer sein [102]. Xe(VI) -Lösungen oxydieren saure Bromid- und Jodidlösungen zu Br_2 bzw. J_2 [103].

c) Xenonhexafluorid bildet bei der Reaktion mit alkalischen Lösungen, ebenfalls unter Disproportionierung, Perxenate, denen man die allgemeine Formel $\text{M}_{2n}^I \text{XeO}_{4+n}$ gibt. Sie enthalten meist noch Kristallwasser [92, 55a]. Die Analysenwerte der aus NaOH -Lösung erhaltenen Substanzen liegen z.B. zwischen den Grenzformeln $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_6\text{XeO}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [55a]. Auch Schwermetallperxenate sollen existieren [104].

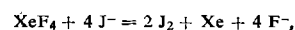
Xe(VIII) -Lösungen, die langsam in Xe(VI) -Lösungen und O_2 zerfallen, wurden bereits etwas näher untersucht [105]. Kürzlich wurde $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ isoliert und die Struktur bestimmt: Das Perxenat-Anion $[\text{XeO}_6]^{4-}$ liegt als fast reguläres Oktaeder vor. Der Abstand $\text{Xe}-\text{O} = 1,875$ Å ist um 0,12 Å länger als im XeO_3 . Entsprechend ist im $[\text{JO}_5]^{5-}$ -Anion der $\text{J}-\text{O}$ -Abstand mit 1,93 Å um 0,11 Å größer als der im Anion JO_3^- (1,81 Å). Das Anion $[\text{XeO}_6]^{4-}$ ist dem lange bekannten JO_5^{5-} -Ion isoelektronisch, und in beiden Anionen sind sicherlich alle 5s- und 5p- wie wohl auch die 5d-Eigenfunktionen an der Bindung beteiligt [105a].

X. Thermochemie, Bindungsverhältnisse

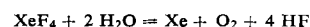
Exotherme Verbindungen sind nach den bislang vorliegenden Untersuchungen:

Xenondifluorid, XeF_2 . Hier wurde die Bildungsenthalpie aus spektroskopischen Messungen zu $\Delta H_{298}^\circ(\text{XeF}_2, \text{fest}) = -20$ kcal/Mol abgeschätzt [69].

Xenontetrafluorid, XeF_4 . Hier liegen zwei erste kalorimetrische Bestimmungen vor. Benutzt wurde einmal die Reaktion



wobei freilich ein kleiner Teil des XeF_4 gemäß



reagiert [107]. Zum anderen wurde gasförmiges XeF_4 mit H_2 reduziert, wobei neben HF(gas) Xe entstand [74]. Man erhielt $\Delta H_{298}^\circ(\text{XeF}_4, \text{fest}) = -60$ kcal/Mol [107]; daraus folgt $\Delta H_{298}^\circ(\text{XeF}_4, \text{gas}) = -48$ kcal/Mol mit $\Delta H_{\text{subl}}(\text{XeF}_4) = 12$ kcal/Mol; und zum anderen $\Delta H_{298}^\circ(\text{XeF}_4, \text{gas}) = -55$ kcal/Mol [74].

Die Entropie beträgt bei 298,16°K $35,0 \pm 1,0$ cl. Damit erhält man für die freie Bildungsenthalpie $\Delta G^\circ = -29,4$ kcal/Mol, mit $\Delta H_{298}^\circ(\text{XeF}_4, \text{fest}) = -60$ kcal/Mol.

Xenonhexafluorid, XeF_6 . Hier wurde ebenfalls die Reduktion von XeF_6 -Gas mit H_2 zu Xe und HF -Gas benutzt; man fand kalorimetrisch $\Delta H_{298}^\circ(\text{XeF}_6, \text{gas}) = -79$ kcal/Mol [74].

Dieses thermochemische Verhalten der Xenonfluoride war zu erwarten [43]. Berechnet man aus den Bildungsenthalpien die mittlere thermochemische „bond energy“ $E(\text{Xe}-\text{F})$ in diesen Verbindungen und vergleicht sie mit den entsprechenden Werten für die Halogenfluoride [108, 109], so erhält man die in Tabelle 1 angegebenen Zahlen.

Tabelle 1. Mittlere thermochemische „bond energies“ für die Halogenfluoride, Halogenchloride und Edelgasfluoride.

Halogenfluoride					Halogenchloride			Edelgasfluoride			
	I	III	V	VII		I	III		II	IV	VI
F	36,7										
Cl	60,7	40,9			Cl	58,0		Ar			
Br	63,4	49,6	48,4		Br	55,9		Kr	≈16	≈16	
J	73,9	(69)	63,9	55,1	J	57,9	(40?)	Xe	≈30 (46?)	30— ≈32	31,5

Kürzlich wurde aus KrF_4 Bariumkryptat, anscheinend BaKrO_4 , als farblose Verbindung dargestellt [106], die bei 0°C keine thermische Zersetzung zeigte.

[99] A. F. Wells, Acta crystallogr. 2, 128 (1949).

[100] M. T. Rogers u. L. Helmholtz, J. Amer. chem. Soc. 63, 278 (1941).

[101] J. A. Ibers, Acta crystallogr. 9, 225 (1956).

[102] A. D. Kirshenbaum u. A. v. Grosse, Science (Washington) 142, 580 (1963).

[103] C. W. Koch u. S. M. Williamson [31], S. 181.

[104] D. M. Gruen [31], S. 174.

[105] E. H. Appelmann [31], S. 185.

[105a] W. C. Hamilton, J. A. Ibers u. D. R. MacKenzie, Science (Washington) 141, 532 (1963).

[106] A. G. Streng u. A. v. Grosse, Science (Washington) 143, 242 (1964).

Man erkennt aus dieser Tabelle:

1. XeF_4 und XeF_6 schließen sich thermochemisch eng an die entsprechenden Bromverbindungen BrF_3 und BrF_5 (Schrägbeziehung) an insofern, als die Bindungsenergien jeweils etwa gleich sind; die der Br-Verbindungen liegen etwa 16 kcal/Mol höher als die der Xe-Verbindungen.

2. Die Bindungsenergie von XeF_2 sollte größer sein, als der Abschätzung der Bildungsenthalpie aus spektroskopischen Beobachtungen entspricht. Man würde 40 bis 45 kcal/Mol erwarten.

[107] St. R. Gunn u. S. M. Williamson [31], S. 133.

[108] Benutzt wurden die Zahlenwerte von E. H. Wiebenga et al., Advances inorg. Chem. Radiochem. 3, 133 (1961).

[109] National Bureau of Standards Circular Nr. 50.

Verknüpft man nun KrF_2 analog mit ClF und KrF_4 mit ClF_3 , so kann man – mit allem Vorbehalt – abschätzen, daß die Bindungsenergien im KrF_2 und im KrF_4 bei etwa 16 kcal/Mol liegen. Da aber pro F-Teilchen mindestens 18,3 kcal [= $\frac{1}{2} D_0(\text{F}_2)$] notwendig sind, um eine „exotherme“ Verbindung zu erhalten, dürften beide Verbindungen an der Grenze der thermodynamischen Stabilität stehen, was ja der Erfahrung entspricht.

Ein Vergleich der Bindungsenergien von JCl und JCl_3 mit denen von JF und JF_3 einerseits sowie von XeF_2 und XeF_4 andererseits zeigt, daß wohl alle Xenonchloride instabil sein dürften, wobei XeCl_2 , das bislang noch nicht erhalten wurde, analog KrF_2 und KrF_4 , noch am ehesten „darstellbar“ sein wird.

Schließlich wurde die Bildungsenthalpie von festem Xenontrioxyd, XeO_3 , zu $\Delta H_{298}^\circ(\text{XeO}_3, \text{fest}) = 96 \pm 2$ kcal/Mol bestimmt [97]. Dieser Wert schließt sich denen der Reihe Sb_2O_3 , TeO_2 , J_2O_5 gut an, wenn man auf die Bildung aus den gasförmigen Atomen umrechnet.

Über die Bindungsverhältnisse in den Edelgasverbindungen ist bereits viel diskutiert worden. Zunächst sei daran erinnert, daß Te^0 , J^{I} , Xe^{II} und Te^{II} , J^{III} , Xe^{IV} isoelektronische Reihen sind. Die Bindung in den Xenonfluoriden (z. B. im XeF_2) ist ferner sicherlich weder rein covalent (gemäß $\text{F}-\text{Xe}-\text{F}$) noch eine reine Ionenbindung (gemäß $\text{F}^- \text{Xe}^{2+} \text{F}^-$). Geht man etwa von dem Bilde einer aus Ionen (z. B. $\text{J}^{3+}\text{Cl}_3^-$) aufgebauten Verbindung aus und nähert dann durch zusätzliche kovalente Bindungen die wahren Bindungsverhältnisse an, so wird verständlich, daß seit der Entdeckung von Verbindungen wie JCl , JCl_3 , JF_5 oder JF_7 grundsätzlich keine Einwände (wie man sie bis in die letzte Zeit wegen der „abgeschlossenen“ Elektronenkonfiguration der Edelgase erhoben hat) gegen die Existenz von Edelgasverbindungen vorzubringen waren.

Trotz zahlreicher theoretischer Berechnungen [75, 110 bis 121], spektroskopischer Untersuchungen und Messungen etwa der F-Kernresonanz oder des Mössbauer-Effektes ist jedoch die quantitative Beschreibung der Bindungsverhältnisse, etwa in den Xenonfluoriden, durchaus noch nicht ganz geklärt: Man darf als gesichert annehmen, daß [nach theoretischen Berechnungen, auf Grund der ungewöhnlich hohen Sublimationswärme von XeF_2 , XeF_4 und XeF_6 sowie nach dem Ausmaß der chemischen Verschiebung bei der F-Kernresonanz, die zwischen den Grenzwerten für F_2 (rein kovalente Bindung) und für F^- im HF (weitgehend Ionenbindung) liegt] die effektive Ladung der F-Teilchen im XeF_2 und XeF_4 etwa $-0,5$ beträgt. Die effektive Ladung

des Xenons ist also etwa $+1$ (im XeF_2) oder $+2$ (im XeF_4). Es wird so auch verständlich, daß man die Molekel XeF_2 nicht ganz mit dem ebenfalls linear gebauten Ion JCl_2^- vergleichen darf, dessen Bindungsverhältnisse recht gut durch eine Mesomerie zwischen den beiden Grenzformen $\text{Cl}-\text{J}-\text{Cl}^-$ und $\text{Cl}^- \text{J}-\text{Cl}$ beschrieben werden können.

Es ist ferner wohl sicher, daß keine reinen σ -Bindungen vorliegen, sondern ein gewisser π -Bindungsanteil vorhanden ist. Darüber hinaus wird von mehreren Seiten und in zunehmendem Maße angenommen, daß auch die 5d-Orbitale des Xenons an der Bindung beteiligt sind.

Im übrigen sei daran erinnert, daß die genaue Interpretation der chemischen Verschiebung bei Kernresonanzmessungen schwierig ist und Unsicherheiten bezüglich der Deutung noch immer bestehen.

XI. Schlußbetrachtung

Vom heutigen Stande unserer Kenntnisse aus betrachtet kann man verschiedene Gründe dafür anführen, daß frühere Versuche, Edelgasverbindungen darzustellen, nicht gelangen, und weit verbreitet angenommen wurde, Verbindungen dieser Art existierten nicht:

a) Zunächst sind experimentelle Schwierigkeiten zu nennen.

Es ist wohl vor allem die Tatsache anzuführen, daß fluorfeste „Fette“ (z. B. Hostaflon entsprechenden Erweichungspunktes) erst ab 1950 allgemeiner zugänglich wurden. Alle älteren Autoren hatten in dieser Hinsicht unter erheblichen Schwierigkeiten zu leiden.

b) Es kommt hinzu, daß die erfolgreiche Anwendung des Konzeptes der besonderen Stabilität der „abgeschlossenen“ Elektronenkonfiguration (z. B. bei Carbonyl- und Komplexverbindungen der Übergangsmetalle, besonders für die Deutung ihres magnetischen Verhaltens) die Tatsache übersehen ließ, daß in den Interhalogenverbindungen schon seit langem gut bekannte Verbindungen vorlagen, die in enger Nachbarschaft zu den Valenzverbindungen der Edelgase stehen mußten.

c) Und schließlich war wohl ebenso weit die Ansicht verbreitet, daß eventuell darstellbare Edelgasverbindungen thermodynamisch instabil sein müßten gegenüber einem Zerfall in die Elemente, daß also nur „mit letzter experimenteller“ Kunst ihre Darstellung und Handhabung möglich sei.

Nachdem einerseits die konsequente Verfolgung einer Zufallsbeobachtung *Bartlett* in so bewunderungswürdiger Weise zur Darstellung von XePtF_6 führte (durch welche ja die „Drucksynthese“ von XeF_4 angeregt wurde), andererseits die Bestimmung der Bildungswärme von JF_5 (im Arbeitskreis von *Emeléus*) die Arbeitsgruppe in Münster gewiss werden ließ, daß XeF_4 und XeF_2 exotherme Verbindungen sein müssen (und dann – mit freilich erheblicher Verzögerung – entsprechende Versuche durchgeführt wurden, deren Ergebnis die Darstellung von XeF_2 war), wurde der Zugang zu einem Teilgebiet der anorganischen Chemie geöffnet, das experimentell keineswegs besondere Schwierigkeiten aufweist. Es fügt sich (mit den Edelgasen als Elementen der 8. Hauptgruppe) auf das beste ins Periodensystem

[110] L. C. Allen [31], S. 317.

[111] H. H. Michels [31], S. 329.

[112] R. J. Gillespie [31], S. 333.

[113] J. Hinze u. K. S. Pitzer [31], S. 340.

[114] L. L. Lohr u. W. N. Lipscomb [31], S. 347.

[115] E. A. Boudreaux [31], S. 354.

[116] J. Jortner, E. G. Wilson u. St. A. Rice [31], S. 358.

[117] J. H. Waters u. H. B. Gray, J. Amer. chem. Soc. 85, 825 (1963).

[118] J. Jortner, St. A. Rice u. E. G. Wilson, J. chem. Physics 38, 2302 (1963).

[119] G. C. Pimentel u. R. D. Spratley, J. Amer. chem. Soc. 85, 826 (1963).

[120] R. Bersohn, J. chem. Physics 38, 2913 (1963).

[121] R. Blinc, I. Zupančič, S. Maričič u. Z. Vekšli, J. chem. Physics 39, 2109 (1963).

der Elemente ein und ist gewiß im Umfang der thermodynamisch stabilen Verbindungen allein dadurch stark eingeschränkt, daß kein anderes Nichtmetall eine so geringe Dissoziationsenergie und zugleich eine so erhebliche mittlere thermochemische Bindungsenergie besitzt wie das Element Fluor.

Die Bildung von XeO_3 , von Salzen entsprechender Säuren und auch von Doppelfluoriden läßt indes erkennen,

daß aus den sicher nicht zahlreichen stabilen binären Verbindungen der Edelgase durch hinreichend schonende Umsetzungen, z. B. in Lösung, eine ganze Reihe weiterer Verbindungen zugänglich sein wird.

Verbindungen von Helium, Neon und wohl auch Argon dürften jedoch kaum darstellbar sein.

Eingegangen am 26. März 1964

[A 376]

Über Phototropie [*]

VON DR. W. LUCK UND DR. H. SAND

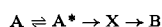
HAUPTLABORATORIUM DER BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK LUDWIGSHAFEN/RHEIN

Herrn Professor Gustav Kortüm zum 60. Geburtstag gewidmet

Es wird ein kurzer Überblick über unsere Kenntnisse zum Thema „Phototropie“ gegeben. Die Gesetzmäßigkeiten der Phototropie werden an den Beispielen Parafuchsin und N,N'-Dimethyl-1.4-diaminoanthrachinon erläutert. Zwischen Phototropie und Thermotropie bestehen Zusammenhänge. Die beschleunigte Rückbildung phototrop induzierter Zustände durch Lichteinstrahlung wird näher besprochen. Die Phototropie verspricht, Einblicke in photochemische Reaktionsmechanismen und in die Voraussetzungen zur Herstellung lichtechter Farbstoffe zu geben.

I. Einleitung

Für Photoreaktionen wird allgemein Schema (a) angenommen [1].



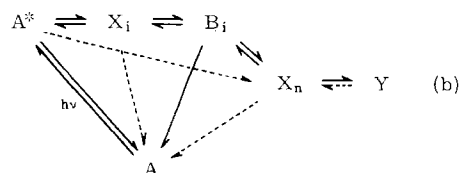
A = Ausgangsprodukt;

A^* = optisch angeregtes A;

X = nicht faßbares Zwischenprodukt;

B = erstes definiertes, meßtechnisch faßbares Produkt.

Marckwaldt beobachtete an einigen Substanzen beim Belichten reversible Farbänderungen [2]. Er bezeichnete diese als Phototropie. Für diesen Fall ist Schema (a) zu Schema (b) zu erweitern.



Y = photochemisches Endprodukt

(die Indices i und n weisen darauf hin, daß verschiedene phototrope Zustände B und verschiedene Zwischenzustände X auftreten können).

[*] Auszugsweise vorgetragen auf dem II. Internationalen Farbensymposium, Schloß Elmau, April 1964.

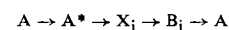
[1] O. Kling, E. Nikolaiski u. H. L. Schläfer, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 883 (1963).

[2] W. Marckwaldt, Z. physik. Chem. 30, 140 (1899).

Der Begriff Phototropie[**] kann nach unseren Kenntnissen wie folgt definiert werden:

Unter Phototropie versteht man durch Lichtabsorption erzeugte reversible Übergänge in quantenmechanisch stabile, thermodynamisch instabile Zustände.

Die Einschränkung „quantenmechanisch stabil“ soll andeuten, daß, wegen der kurzen Lebensdauer angeregter Zustände A^* , der im ursprünglichen Sinn einfachste Fall der Phototropie, der optische Übergang $A \rightleftharpoons A^*$ auszuschließen ist. Ebenso sollen Übergänge in quantenmechanisch metastabile Zustände mit längerer Lebensdauer ausgeschlossen werden. Das heißt also, Fluoreszenz und Phosphoreszenz werden nicht zu den Phototropie-Erscheinungen gezählt. Die Einschränkung „thermodynamisch instabil“ wurde gewählt, um die Phototropie gegen allgemeine photochemische Reaktionen abzugrenzen. Ein phototroper Prozeß wird im Schema (b) durch die Übergänge



[**] In der Biologie werden unter „Phototropismus“ Wachstumsbewegungen unter Lichteinfluß verstanden. Es wäre daher günstiger – wie im deutschen Sprachgebrauch oft üblich – die reversiblen photochemischen Vorgänge als Photochromie zu bezeichnen. In der vorliegenden Darstellung schließen wir uns der angelsächsischen Bezeichnung „Phototropie“ an. Phototropie und Photochromie werden gleichrangig nebeneinander gebraucht. Man könnte daran denken, „Phototropie“ als Oberbegriff zu verwenden und „Photochromie“ als Unterbegriff für Fälle sichtbaren Farbwechsels zu reservieren.