

im Hochvakuum oberhalb -35°C unter Zersetzung. Das IR-Spektrum eines dünnen Films dieses Salzes zeigt die Grundschwingungen von Kation und Anion^[7].

Arbeitsvorschrift:

3.1 g (24 mmol) BrO_2F (aus einem auf -7°C gekühlten Vorratsbehälter) und 28.3 g (130 mmol) SbF_5 werden gleichzeitig über zwei konzentrische Rohre in den unteren, mit flüssigem Stickstoff gekühlten Teil eines 2l-Edelstahlgefäßes einkondensiert. Während des Kokondensierens (1 h), des Aufwärmens (3 h) sowie des Abpumpens von überschüssigem SbF_5 bei Raumtemperatur bis zur Gewichtskonstanz wird bestmögliches Vakuum aufrechterhalten. Das Reaktionsprodukt wird unter Feuchtigkeitsausschluß gesammelt; Ausbeute: 8.6 g (13 mmol) $[\text{BrO}_2]^+[\text{SbF}_6(\text{SbF}_5)_{1.24}]^-$.

Eingegangen am 20. Oktober 1975 [Z 354a]
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

(1): 22585-64-4 / (2a): 58409-46-4 / (2b): 58409-47-5 /
 SbF_5 : 7783-70-2 / $[\text{Br}^{18}\text{O}_2]^+$: 58384-59-1.

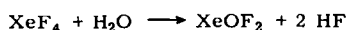
- [1] Kokondensationsreaktionen sind bisher durch Synthesen mit Hochtemperaturspezies, insbesondere Metallatomen, bekannt geworden. Übersicht: Angew. Chem. 87, 213–244, 295–345 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 193–222, 273–321 (1975).
- [2] M. Schmeisser u. E. Pummer, Angew. Chem. 67, 156 (1955); 69, 781 (1957).
- [3] Vorsicht! Bei getrennter Abscheidung von (1) und SbF_5 kann sich beim Auftauen (1) explosionsartig zersetzen.
- [4] K. O. Christe u. W. Sawodny, Inorg. Chem. 12, 2879 (1973); A. I. Kargin, Z. K. Nikitina, Y. Y. Kharitonov u. V. Y. Rosolovskii, Russ. J. Inorg. Chem. 15, 480 (1970).
- [5] G. Herzberg: Molecular Spectra and Molecular Structure II. Van Nostrand, New York 1945, S. 228, 229.
- [6] D. Boal, G. Briggs, H. Huber, G. A. Ozin, E. A. Robinson u. A. Vander Voet, Chem. Commun. 1971, 686; S. Nunziante Cesaro, M. Spoliti, A. J. Hinchcliffe u. J. S. Odgen, J. Chem. Phys. 55, 5834 (1971).
- [7] K. O. Christe, C. J. Schack, D. Philipovich u. W. Sawodny, Inorg. Chem. 8, 2489 (1969).

Xenonoxiddifluorid, XeOF_2 ^[**]

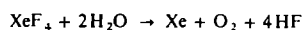
Von Eberhard Jacob und Robert Opferkuch^[*]

Professor Josef Goubeau zum 75. Geburtstag gewidmet

Durch Tieftemperaturkokondensation ist uns die Synthese und Isolierung eines bisher nur spektroskopisch nachgewiesenen Xenonoxiddifluorids^[2] gelungen: Ein festes Mischkondensat aus Xenontetrafluorid und Wasser (Molverhältnis 1:1.1) setzt sich zwischen -80 und -50°C zu Xenonoxiddifluorid um.



Zur Vermeidung der Nebenreaktion^[3]



wird der bei der Hydrolyse freiwerdende Fluorwasserstoff kontinuierlich abgepumpt.

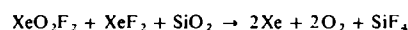
XeOF_2 ist ein hellgelber, nichtflüchtiger Festkörper, stabil bis -25°C . Er zersetzt sich bei langsamem Erwärmen ($\approx 20^{\circ}/\text{h}$) auf -15°C unter Entfärbung nach^[4]



[*] Dr. E. Jacob und Dipl.-Chem. R. Opferkuch
Institut für Kernverfahrenstechnik des Kernforschungszentrums
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1
Abteilung für Anorganische Chemie der Universität
Oberer Eselsberg O 26, 7900 Ulm

[**] Tieftemperaturkokondensation von Fluorverbindungen. 2. Mitteilung. – I. Mitteilung: [1].

Diese Thermolyse von XeOF_2 im Vakuum läßt sich zur Synthese des schwer zugänglichen XeO_2F_2 benutzen, da das zugleich entstehende XeF_2 bei -15°C absublimiert. Bei 25°C zerfällt XeO_2F_2 langsam in XeF_2 und O_2 . – Schnelleres Erwärmen ($> 20^{\circ}/\text{h}$) von XeOF_2 führt zur Explosion. Aufkondensieren von SbF_5 oder AsF_5 initiiert selbst bei -196°C explosionsartige Zersetzung. Dies gilt auch für den Kontakt mit festem Quecksilber. Zur indirekten Analyse von XeOF_2 wurden deshalb die Produkte der kontrollierten Thermolyse mit Quarzwolle umgesetzt:



Der Fluorgehalt (ber. 20.5 %, gef. 20.6 %) ergab sich übereinstimmend aus dem Verbrauch an SiO_2 und aus der Fluoridbestimmung nach Hydrolyse des SiF_4 .

Die IR-Spektren von XeOF_2 und $\text{Xe}^{18}\text{OF}_2$ (99 %) wurden an dünnen Filmen (-30°C) gemessen^[5]: 751 (705) m, 715 (668) ss, 510 (515) sst, 498, 490 (496, 488) st, 210 st. Die Raman-Spektren (Pulveraufnahmen bei -196°C) zeigen die Linien^[5]: 751 (714), 1.2–1.9; 738 (700), 10; 497.5 (497.5), 6.2–6.5; 469.5 (469.5), 6.3–6.4; 299.5 (291), 0.8–0.9; 288 (278.5), 0.6; 171.5 (161.5), 1.5–1.6; 154 (–), 0.9; 135 (137), 1.0; 111.5 (104), 2.2. Die für eine Xe–O-Valenzschwingung sehr niedrige Frequenz von $715\text{--}750\text{cm}^{-1}$ spricht gegen das Vorliegen von monomerem XeOF_2 der Symmetrie C_{2v} ^[2], vielmehr weist sie auf eine koordinative Beanspruchung des Sauerstoffs hin.

Arbeitsvorschrift:

1.53 g (7.4 mmol) XeF_4 und 144 mg (8 mmol) H_2O werden aus gekühlten Vorratsbehältern (0 bzw. -22°C) über zwei konzentrische Rohre gleichzeitig in ein auf -196°C gekühltes Gefäß (100 ml, Teflon PFA⁺) bei dynamischem Vakuum einkondensiert. Durch Temperaturerhöhung auf zunächst -80°C wird die Reaktion eingeleitet (Gelbfärbung!). Die Umsetzung verläuft schneller bei -63°C (2 h) und wird bei -47°C (1 h) vervollständigt (Ende der HF-Entwicklung). Das Produkt, 1.3 g (7 mmol) XeOF_2 , ist unterhalb -40°C in wasserfreier Atmosphäre (Glovebox) gefahrlos handhabbar.

Eingegangen am 7. November 1975 [Z 354b]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

XeOF_2 : 13780-64-8 / $\text{Xe}^{18}\text{OF}_2$: 58384-58-0 /
 XeO_2F_2 : 13875-06-4 / XeF_4 : 13709-61-0.

- [1] E. Jacob, Angew. Chem. 88, 189 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 3 (1976).
- [2] J. S. Ogden u. J. J. Turner, Chem. Commun. 1966, 693.
- [3] Die Hydrolyse von XeF_4 in wasserfreiem HF bei -80°C (Molverhältnis 1:1) verläuft ausschließlich unter Xe- und O_2 -Entwicklung, da die Löslichkeitsverhältnisse permanenten Wasserüberschuß bedingen.
- [4] Die Zersetzungsprodukte wurden IR-spektroskopisch identifiziert.
- [5] Angaben in cm^{-1} , in Klammern die Werte für $\text{Xe}^{18}\text{OF}_2$.

Hexafluororhenium(VII), $[\text{ReF}_6]^+$

Von Eberhard Jacob und Manfred Föhnle^[*]

Professor Josef Goubeau zum 75. Geburtstag gewidmet

Rheniumhexafluorid und Rheniumheptafluorid zeigen – entgegen bisheriger Kenntnis^[1] – deutlich unterschiedliches Reaktionsverhalten. ReF_7 , nicht aber ReF_6 , reagiert mit photoche-

[*] Dr. E. Jacob und cand. chem. M. Föhnle
Institut für Kernverfahrenstechnik des Kernforschungszentrums
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1
Abteilung für Anorganische Chemie der Universität
Oberer Eselsberg O 26, 7900 Ulm