

Ein Pionier oder mehrere Pioniere? Die Entdeckung der Edelgas-Verbindungen

Von Pierre Laszlo* und Gary J. Schrobilgen*

Für die breite Öffentlichkeit haben Wissenschaftsgeschichte und Speisekarten eines gemeinsam: Wie Pfirsich Melba, Sauce Soubise oder Tournedos Rossini wird auch manche wissenschaftliche Entdeckung einem einzelnen zugeschrieben. Durch solch eine Über-Vereinfachung können wichtige oder entscheidende Beiträge anderer allzu leicht in Vergessenheit geraten. Die Entdeckungsgeschichte der Edelgas-Verbindungen paßt sich dieser stereotypen und mythischen Sichtweise an: Nach gängiger Sicht wurden sie von *Neil S. Bartlett*, seinerzeit an der University of British Columbia, vor etwa einem Vierteljahrhundert, am 23. März 1962, entdeckt. Eine umfassende und endgültige Entdeckungsgeschichte kann, schon aus Platzgründen, nicht geschrieben werden; dies wäre auch verfrüht. Stattdessen sollen die (theoretischen) Konzepte und die frühen Versuche zur Synthese von Edelgas-Verbindungen, die *Bartletts* Erfolg um drei Jahrzehnte vorausgingen, dokumentiert werden. Die Motivation hierzu ergibt sich aus den drei folgenden Fragen: 1. Welcher Art waren die Einsichten und Beiträge von *Linus Pauling*? 2. Welche Gründe können für den Fehlschlag der Versuche von *Yost* und *Kaye* zur Synthese von Edelgasfluoriden in den dreißiger Jahren vermutet werden? 3. Gibt es andere Forscher, die die Reaktivität der Edelgase vorausgesehen haben?

1. Die frühe Vorgeschichte

Wie stets gibt es eine bruchstückhafte Vorgeschichte. Gleich nach der Entdeckung des Argons im Jahre 1894 durch *William Ramsay* und *Lord Rayleigh (J. W. Strutt)*^[1] war es *Ramsay*, der *Moissan* 100 mL des Gases für die Umsetzung mit Fluor zur Verfügung stellte, das *Moissan* 1886 erstmals dargestellt hatte. *Moissan* versuchte, die beiden Gase bei Raumtemperatur oder durch Anregung mit einer Funkenentladung zur Reaktion zu bringen, jedoch ohne Erfolg^[2]. Im gleichen Jahr wie *Moissan* berichtete *Marcelin Berthelot* über die Vereinigung von Helium mit Benzol und mit Kohlenstoffdisulfid unter dem Einfluß einer stillen elektrischen Entladung^[3]. *R. J. Strutt* hatte bereits auf die faszinierenden Einschlüsse von Helium in Beryll in Abwesenheit jeglicher radioaktiver Strahlung aufmerksam gemacht^[4]. Er wiederholte *Berthelots* Experimente, konnte aber die Ergebnisse nicht reproduzieren^[5].

Es folgt ein briefliches anstelle eines experimentellen Zwischenspiels: 1902 vertrat *Giuseppe Oddo*, damals Professor in Cagliari, in einem Brief an *Sir William Ramsay* die Ansicht, daß aufgrund der generellen Zunahme der Valenz innerhalb einer Gruppe des Periodensystems bereits Krypton zur Verbindungsbildung neigen sollte. Mehr noch: Xenon sollte diese Tendenz in verstärktem Maße zeigen! *Ramsay* stimmte zwar mit ihm darin überein, daß Krypton und Xenon reaktiver als ihre niederen Homologen sein sollten, konnte aber die Begeisterung seines italienischen

Briefpartners nicht teilen. Er wies darauf hin, daß es äußerst schwierig sein dürfte, genügend von den beiden Gasen zu isolieren, um solche Experimente durchführen zu können. Damit ruhte die Angelegenheit, bis sich *Oddo* entschloß, seine dreißig Jahre alte Korrespondenz mit *Sir William Ramsay* zu veröffentlichen^[6], nachdem er 1932 den Bericht von *Antropoff* et al. über die Darstellung von Kryptonchlorid gelesen hatte. Hinzuweisen ist auch auf die Arbeit von *Boomer* über die Bildung von stabilem WHe_3 an einem Wolframdraht in Helium unter niedrigem Druck und dem Einfluß intensiver elektrischer Entladungen^[7]. Dies bringt uns nun zu *Antropoffs* „Darstellung“ von Kryptonchlorid im Jahre 1932 und den vorausgegangenen Ereignissen.

2. Die Vorgeschichte

Antropoffs Anteil an der Geschichte ist durchaus geeignet, unsere Zuneigung zu erwecken. Er begegnet uns als ein kenntnisreicher Visionär, der wußte, daß er auf der richtigen Spur war. *A. von Antropoff*, seinerzeit in Karlsruhe, veröffentlicht in der Ausgabe der Zeitschrift für angewandte Chemie vom 17. April 1924 einen Beitrag^[8], der auf einer halbtheoretischen Arbeit des Physikers *Kossel* aufbaute. *Kossel* hatte in Kenntnis der Ionisierungspotentiale vorausgesagt, daß es möglich sein sollte, Verbindungen der schweren Edelgase mit dem elektronegativsten Element zu gewinnen, und daß ein Xenon- und ein Kryptonfluorid existenzfähig seien^[9]. In *Antropoffs* Artikel wird die Stellung der Edelgase im Periodensystem diskutiert. Klar und überzeugend schlägt er vor, die Edelgase als Gruppe VIIIb in das Periodensystem einzuordnen. (Angesichts der gegenwärtigen Kontroversen um das Numerierungsschema der Gruppen sieht man die Bedeutung solcher Überlegungen sofort ein.) Folgerichtig, so führt *Antropoff* aus, sollten die Edelgase „potentiell“ reaktiv sein. Dieser Einordnung

[*] Prof. Dr. P. Laszlo
Institut de Chimie Organique, Université de Liège
Sart-Tilman par B-4000 Liège (Belgien)
und
Laboratoire de chimie fine, biomimétique et aux interfaces,
École Polytechnique, F-91128 Palaiseau (Frankreich)
Prof. Dr. G. J. Schrobilgen
Department of Chemistry, McMaster University
Hamilton, Ontario L8S 4M1 (Canada)

in das Periodensystem gemäß sollte ihnen die Maximalwertigkeit acht zukommen. Allerdings sollte man (in *Antropoffs* Worten) „beachten, daß die Zahl der Valenzen wohl mit jeder Gruppe zunimmt, gleichzeitig aber die Intensität der Valenzkräfte mit jeder Gruppe abnimmt“. Seine wesentliche Feststellung ist jedoch der Satz: „Die Stellung in der Gruppe VIIIb läßt aber die Möglichkeit der Bildung von Verbindungen mit negativen Elementen offen“^[8].

Dieser Vorschlag blieb nicht unbeachtet. Kurz darauf erscheint eine Erwiderung von *H. Danneel*^[10] mit der allzuüblichen Forderung, die Dinge doch so zu belassen wie sie sind, bis direkte Beweise angeführt werden können. *Antropoff* erwidert umgehend^[11] und verwendet ausgerechnet Ergebnisse von *Danneel* sowie von *Paneth*^[12], um seine Ideen zu untermauern.

Antropoff stand nicht nur zu seinen Überzeugungen; einige Jahre später versucht er selbst, Halogenverbindungen der Edelgase darzustellen. Nimmt man dies zusammen mit seinen konzeptionellen Überlegungen^[8,11], so machen sie ihn zu einem wahren Pionier auf dem Wege zu den Edelgas-Verbindungen. *Antropoff* versucht mit seinen Mitarbeitern, Krypton sowohl mit Chlor als auch mit Brom unter intensiven elektrischen Entladungen zur Reaktion zu bringen. Der Abfall des Gasdrucks zeigt in der Tat eine Reaktion an, und es kann eine feste, dunkelrote Substanz isoliert werden^[13]. Mit seiner Erlaubnis führen *Otto Ruff* und *Walter Menzel* in Breslau ähnliche Experimente mit Argon/Fluor- und Krypton/Fluor-Gemischen durch, doch ohne Erfolg^[15]. *Antropoff* ließ sich von ihren Fehlschlägen nicht entmutigen. Er weist darauf hin, daß ihre und seine Reaktionsbedingungen hinreichend verschieden gewesen seien, um ihre Mißerfolge zu erklären^[14]. Dennoch, er muß wohl innere Zweifel verspürt haben, denn er beschließt, seine Experimente zu wiederholen. So mußte er dann 1933, inzwischen in Bonn, eingestehen, daß es sich bei dem dunkelroten Produkt seines Versuchs um eine bereits bekannte Verbindung aus NO und HCl handelte^[16].

Dieser Widerruf ist interessant zu lesen. Die Autoren beschreiben, daß sie sich noch immer gewisse Verluste an Krypton nicht erklären können. Vielleicht hatten sie noch immer Hoffnung. *Antropoff* jedenfalls stand unbeirrt zu seinen Überzeugungen. Man fragt sich, ob er wohl seinen Mitarbeitern und Studenten gegenüber auf seiner Voraussage beharrt hat, daß eine zukünftige Darstellung von Edelgas-Verbindungen seine Ideen bestätigen werde. Es wäre wohl typisch für ihn gewesen.

3. Linus Pauling betritt die Szene

In einer 1933 im Journal of the American Chemical Society erschienenen Arbeit beschäftigt sich *Linus Pauling* vordergründig mit der Formel der Antimonsäure^[17]. Er zeigt, daß man sich die „Moleküle“ von Oxosäuren aus einem zentralen Kation aufgebaut denken kann, das sich mit sovielen Sauerstoffatomen umgibt, wie es der Platz zuläßt. Einfache Überlegungen auf der Grundlage von Ionenradien genügen somit, um zuverlässig Koordinationszahlen vorauszusagen: So erscheint die Koordinationszahl drei für B, C und N durchaus angebracht, für deren Säuren man, in Übereinstimmung mit der Beobachtung, die Formeln H_3BO_3 , H_2CO_3 und HNO_3 erwartet^[17]. Aus solch ein-

fachen Überlegungen leitet *Pauling* Koordinationszahlen von vier und sechs für Krypton bzw. Xenon in Oxosäuren ab, schlägt die Formel H_4XeO_6 für Xenonsäure vor und folgert daraus ganz zwanglos, daß z.B. Xenon „should form salts such as Ag_4XeO_6 and AgH_3XeO_6 “^[17]. Am Ende der Arbeit widmet sich *Pauling* auch den Fluoriden. Mit den gleichen Packungsargumenten leitet er eine Reihe von Strukturen ab, wieder in Übereinstimmung mit der Beobachtung. Dies führt ihn auch zu den „predicted formulas KrF_6 and XeF_6 , with XeF_8 as an unstable compound which might be capable of existence“^[17].

Mehrere der vorausgesagten Verbindungen wurden in der Tat zu Beginn der sechziger Jahre im Argonne National Laboratory dargestellt. *Pauling* erzählte uns, daß er sich bei seinen Mutmaßungen über Antimonsäure und Edelgas-Verbindungen (Perxenosäure und ihre Salze) wesentlich von Analogien mit damals bekannten hochvalenten Spezies wie $\text{Te}(\text{OH})_6$ und $\text{IO}(\text{OH})_6$ leiten ließ. Für Antimonsäure gab *Pauling* die Formel $\text{HSb}(\text{OH})_6$ an. Ironischerweise hatte *Louis Hammett* diese Formel bereits einige Jahre zuvor veröffentlicht. Dies war *Pauling* allerdings unbekannt, worauf er einige Monate später in einer kurzen Notiz hinwies^[18].

4. Eine verpaßte Gelegenheit: Die Experimente von Yost und Kaye

Die nächste und vielleicht faszinierendste Episode ereignete sich in den Jahren 1932 und 1933 am Caltech (California Institute of Technology), mit *Linus Pauling* als höchst interessiertem Zuschauer. Der ältere Hauptakteur war Professor *Don M. L. Yost* (1893–1977), ein in jeder Hinsicht redlicher Wissenschaftler. Als *Albert L. Kaye*, der seinen B.S.- und M.S.-Grad in Ingenieurwissenschaften am MIT (Massachusetts Institute of Technology) erworben hatte, im Herbst 1932 an das Caltech kam, schloß er sich *Yosts* Gruppe an. *Yost* besaß eine sehr anziehende Persönlichkeit und verstand es, *Kaye* für sein Arbeitsgebiet zu interessieren. *Kaye* erhielt die Aufgabe, Edelgas-Verbindungen herzustellen. Dies entsprach der *Yostschen* Philosophie, daß man Hypothesen aller Art durch das Experiment überprüfen müsse. *Yost* machte *Kaye* natürlich auch auf *Antropoffs* Arbeiten aus dem Jahre 1924 aufmerksam. Als erstes sollte sich *Kaye* mit allen veröffentlichten Versuchen zur Umsetzung von Edelgasen befassen^[19]. Er sollte aber auch über alternative Wege zu ihrer Vereinigung mit anderen Elementen nachdenken. *Yost* muß in *Kaye* wohl den richtigen Mann für eine solche Aufgabe gesehen haben, denn dieser hatte sich vorher mit Elektrochemie beschäftigt. *Kayes* akademischer Lehrer am MIT, *Walter Schumb*, war stark an der Halogenchemie interessiert. So wurde also beschlossen, den Versuch zur Umsetzung von Edelgasen zu machen.

Einige Bedingungen erwiesen sich durchaus als günstig. Wie *Yost* später schrieb^[20], „there were no redundant administrators, safety officers, or editors to bother us or to suggest delicious sins that we might be tempted to commit“. Andere Bedingungen waren weniger vorteilhaft.

Die Laborräume am Caltech waren damals klein. *Kaye* war darauf erpicht anzufangen. Er brauchte aber eine gute Belüftung, um mit Fluor arbeiten zu können. *Yost* schlug

vor, daß man die Experimente in seinem Arbeitszimmer ausführen solle, das Büro und kleines Labor zugleich war und sich im Keller des Gates Chemical Laboratory befand. *Yost* und *Kaye* erreichten, daß ein Abzug eingebaut wurde. Schließlich konnte die eigentliche Arbeit im Spätherbst 1932 beginnen. Beide waren sehr optimistisch, mußten es sich aber gefallen lassen, daß man sie im Fachbereich auf den Arm nahm und sich erzählte, sie seien darauf aus, Xenon zu vergewaltigen.

Vor dieser Tat mußten die beiden jedoch einen eigenen Fluor-Generator bauen (Elektrolyse von geschmolzenen HF/KF-Gemischen). An diesen Generator schloß sich eine Serie von Kühlfallen zur Reinigung des Fluors an, die immer wieder Schwierigkeiten verursachten: *Yost* und *Kaye* waren nämlich ihre eigenen Glasbläser^[20]. Das eigentliche Reaktionsgefäß, in dem das Reaktionsgemisch der elektrischen Entladung ausgesetzt werden sollte (mit ausrangierte Ford-Induktionsspulen als Hochspannungsquelle^[20]), war aus einem einzigen Kupferblock gedreht. *Kaye* entwarf dieses Gefäß, das auch ein Fenster enthielt.

Er beschreibt das nun folgendermaßen: „Das Reaktionsgefäß wurde aus einem Kupferzylinder von 4" Durchmesser und 12" Länge hergestellt, der exzentrisch von beiden Enden angebohrt wurde. Die Bohrungen trafen sich im Zentrum des Zylinders und wurden dort und zu den Enden hin etwas vergrößert. Der zentrale Hohlraum war mit einem Stopfen zu verschließen, damit eine etwa entstehende Flüssigkeit gesammelt und abgezogen werden konnte. Darüber hinaus waren zwei Bohrungen für die Elektroden vorgesehen. Die Enden des Reaktionsgefäßes wurden mit Kupferkappen dicht verschlossen, die ihrerseits Durchführungen für den Gas-Einlaß enthielten. Ich erinnere mich nur noch deshalb so genau daran, weil es mich einige Zeit kostete, den Meister in der Werkstatt des Fachbereiches zum Bau dieses noch nie dagewesenen Apparats zu bewegen; er nahm den Auftrag mit einem Minimum an Begeisterung in Angriff!“ Abbildung 1 zeigt eine (verkleinerte) Skizze des Apparats, die Dr. A. L. *Kaye* für diesen Beitrag aus dem Gedächtnis anfertigte. Da sich *Yost* und

Kaye nicht darüber im klaren waren, in welchem Aggregatzustand die erhofften Produkte vorlägen, hatten sie Vorkehrungen getroffen, sowohl Flüssigkeiten als auch Feststoffe untersuchen zu können. *Kaye* ließ in der Werkstatt außerdem eine Kupferkugel anfertigen, die in dem Kupferreaktor unter Ausnutzung der Schwerkraft für die Durchmischung der Gase Xenon und Fluor sorgen sollte. Er erinnert sich an die Probleme, den Entladungsapparat gasdicht zu bekommen. Die meisten Schwierigkeiten machten jedoch Kupfer-Glas-Verbindungen, ein Problem, das schließlich durch etwas Kitt gelöst wurde. *Kaye* beschreibt sein Verhältnis zu *Yost* in dieser Zeit als das zwischen Geselle und Lehrling. Was *Kaye* nicht wußte, war, daß *Pauling* das nötige Xenon besorgte: Es kam von Professor *Fredrick J. Allen* von der *Purdue University*. *Linus Pauling* hatte ihm am 13. September 1932 geschrieben: „Ich möchte (mit Professor *Yost*) den Versuch unternehmen, bestimmte Verbindungen des Xenons darzustellen, die nach theoretischen Überlegungen eigentlich existieren sollten. Zweifellos ist Ihr Xenon sehr wertvoll; wenn Sie uns allerdings etwa 10 cc. (...) leihen könnten, würden wir versuchen, es Ihnen entweder als solches oder (hoffentlich) in Form einer Verbindung zurückzugeben, und wir würden Ihnen in angemessener Weise danken“. Der Originalbrief ist in Abbildung 2, oben links, wiedergegeben. *Fred Allen* kam diesem Wunsche nach und schickte etwa 200 mL unter weniger als einer halben Atmosphäre Druck. *Linus Pauling* bestätigte den Empfang und schrieb am 12. Oktober 1932 an *Fred Allen*: „Wir werden sofort versuchen, XeF_8 oder XeF_6 zu machen. Die Aufregung hat, seit ich Ihnen schrieb, ein wenig nachgelassen, da inzwischen eine Notiz von *Antropoff et al.* in *Die Naturw.* erschienen ist, nach der sie ein Chlorid + Bromid von Kr haben“ (Originalbrief siehe Abb. 2, oben rechts).

Als *Kaye* bereits an dem Projekt arbeitete, bat man ihn, einen der regelmäßigen Kolloquiumsvorträge des Fachbereiches zu übernehmen. Damals war Professor *Arthur A. Noyes* Vorsitzender. Die Vorträge fanden jeweils donnerstags statt, üblicherweise hielt einer der Doktoranden ei-

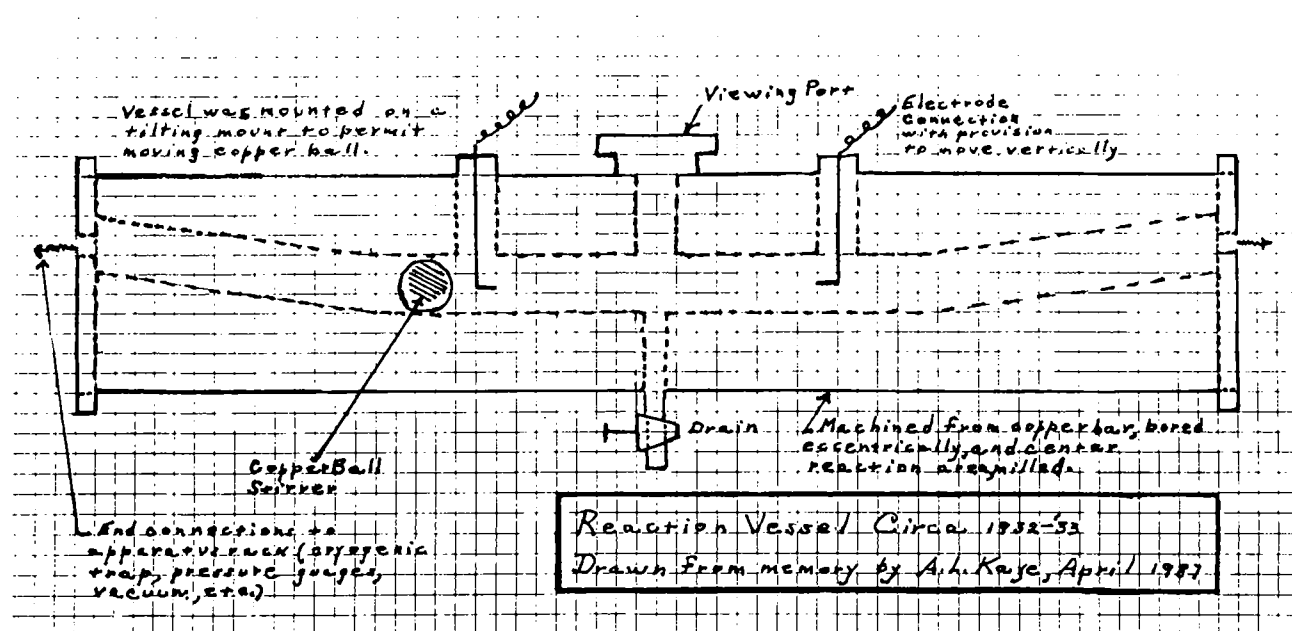


Abb. 1. Skizze des Reaktionsgefäßes von *Yost* und *Kaye* zur Umsetzung von Xenon mit Fluor (siehe Text).

September 13, 1932

Dear Fred:

I should like to do some work (with Professor Yost) in an attempt to prepare certain compounds of Xenon suggested by theoretical arguments. No doubt your xenon is precious; if, however, you could lend us 10cc. or so (of not necessarily pure stuff), we would try to return it to you either as such or in some compound (I hope), and we would be properly grateful. If this is asking too much, or if you can't lend it, could you give us advice as to where we might possibly obtain some?

We were pleased to get your letter & pictures sometime ago, and hope our card also arrived. Next Christmas we'll need a larger card, with room for Linda, now 13 weeks old.

We hope you are getting along well.

Sincerely,
Linus Pauling

CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY
PASADENA

Nov. 16, 1933

Dear Fred:

The 70 mm of xenon was the pressure in mm of mercury, the volume of the system being 300 or 400 cc. Hence there was plenty of xenon present. Yost should have mentioned the volume. We still have the xenon, but Yost would like to make another try at preparing a compound, (unless you want the xenon returned soon). I still think XeF_6 should be stable.

I wish to offer my congratulations and best wishes on the impending event. We are still satisfied with three little roughnecks.

My work is going on as usual. We are doing a good bit of electron diffraction work. If you prepare any new or unusual compounds, I hope you will remember that we are on the lookout for substances to study with x-rays or electrons.

I hope to be able to stop at Purdue sometime. At present I have no plans for a trip East, except possibly to the Nat. Acad. next April.

Sincerely,
Linus Pauling

October 12, 1932.

Dear Fred:

Thanks immensely for the xenon, which arrived safely. We are going to try to make XeF_2 or XeF_4 at once. Some of the excitement is removed by the appearance since I wrote you of a note by von Antropoff et al. in *Die Natur.* saying that they have a chloride & bromide of Xe .

I'll let you know if we have any luck.

Yours sincerely,
Linus

This was later retracted
but it got an AP from page item
in Lafayette Jour Cour

CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY
PASADENA

1201 - E - California

July 12, 1933

Dr. F. J. Allen,
Chemistry Department,
Purdue University,
Lafayette, Ind.

Dear Fred:

At last I can send you some information regarding the xenon experiments, which Dr. Yost has been carrying on, inasmuch as he is thoroughly experienced in the chemistry of the halogens. He found that he could not prepare a compound of xenon with either chlorine or fluorine by any of the means that he tried, and he has now given up the investigation. He and his student, Kaye, have sent a note on the experiments to the *Journal of the American Chemical Society*, in which they thank you for providing the xenon. I am sorry that the experiments have turned out in this way since I felt confident that xenon would combine with fluorine, at any rate. Yost obtained some red crystals, which he at one time thought contained xenon, but which he later decided were the pink form of hydrogen chloride.

My wife and I have just visited Oregon, where we saw Prof. Fulton, Gilbert, and a lot of other people. We had such a good time that we are thinking of spending our vacation there next year.

With best wishes to you and Mrs. Allen, I am

Very sincerely yours,

Linus Pauling

LP:M

P.S. I want to thank you very much for providing the xenon. If there is anything that I can do for you, let me know and I shall try to do it.

Abb. 2. Vier Briefe (Faksimile, verkleinert) von Linus Pauling, die er im Zusammenhang mit Versuchen zur Synthese von Edelgas-Verbindungen an Fred J. Allen schrieb. Die handschriftlichen Zusätze auf dem Brief oben rechts stammen wahrscheinlich von F. J. Allen. Beim Brief unten rechts ist die Zeile „Gates Chemical Laboratory“ im Briefkopf aus Platzgründen abgedeckt.

nen Vortrag. *Kaye* trug im Herbst (November) 1932 vor. *Pauling* war anwesend, und aus seinen Bemerkungen ging klar hervor, daß er mit *Kayes* Thema bereits sehr vertraut war. *Kaye* erinnert sich deutlich an eine Begebenheit: Er hatte sich einen Spickzettel mit *Antropoffs* frühen Voraussagen angefertigt. In seiner Begeisterung aber, mit der er über seine Experimente berichtete, vergaß er, diese zu erwähnen. *Pauling* wies in der anschließenden Diskussion darauf hin, daß *Kaye* über eine wichtige Arbeit, *Antropoffs* Beitrag von 1924, nicht berichtet habe. *Kaye* war in der Tat sehr beeindruckt von *Paulings* gründlicher Kenntnis der Materie. Vor seinem Vortrag hatte *Kaye* keine Ahnung, daß auch *Pauling* über die Möglichkeit, Edelgas-Verbindungen darzustellen, nachgedacht hatte. *Yost* muß natürlich von *Paulings* Interessen gewußt und wahrscheinlich öfter darüber mit ihm diskutiert haben, woraus sich dann die Bitte an *Fred Allen* (Purdue) um eine Xenon-Probe ergab. Sehr wahrscheinlich war dies einige Wochen vor *Kayes* Vortrag geschehen.

Kaye kann sich nicht daran erinnern, wie sie die Spannung bei ihren Entladungsexperimenten gemessen haben. Der tatsächliche Wert muß wohl um ein kV betragen haben. *Yost* und *Kaye* wiederholten ihr Experiment zwanzigmal eine Woche lang. Es war ein Fehlschlag. *Yost* meinte aber zu *Kaye*, daß er dennoch eine Mitteilung an das Journal of the American Chemical Society schicken wolle, um zu dokumentieren, daß sie es zumindest versucht hätten. *Linus Pauling* schrieb am 12. Juli 1933 an *Fred Allen* in Purdue (die Mitteilung von *Yost* und *Kaye* war beim J. Am. Chem. Soc. am 7. Juli eingegangen): „Zu guter Letzt kann ich Ihnen einige Informationen über die Experimente mit Xenon geben, die Dr. *Yost* ausführt, da er sehr erfahren in der Chemie der Halogene ist. Er fand, daß er weder mit Chlor noch mit Fluor eine Verbindung des Xenons darstellen kann, wie er es auch anstellt, und er hat die Versuche nun aufgegeben. (...) Es tut mir leid, daß die Experimente so verlaufen sind, obwohl ich fest damit rechnete, daß Xenon sich mit Fluor vereinigen würde. *Yost* erhielt einige rote Kristalle, von denen er anfangs annahm, daß sie Xenon enthielten, die er aber später als die rosa Form des Chlorwasserstoffs erklärte“ (Originalbrief siehe Abb. 2, unten rechts). Das Xenon wurde einstweilen noch nicht an Professor *Allen* zurückgegeben.

In der Mitteilung an das Journal of the American Chemical Society^[21] ist zu lesen, daß „the side tube was appreciably attacked after some time, and this might be due to the action of a reactive xenon fluoride (...) It cannot be said that definitive evidence for compound formation was found. It does not follow, of course, that xenon fluoride is incapable of existing“. *Yost* glaubte immer noch, daß er eine Chance hätte, eine solche Verbindung darzustellen. Wie *Pauling* am 16. November 1933 an *Fred Allen* schrieb, handelte es sich „bei den 70 mm Xenon^[21] um den Druck in mm Quecksilber bei einem Volumen des Systems von 300 oder 400 cc. Es war also ausreichend Xenon vorhanden. *Yost* hätte das Volumen angeben sollen. Wir haben das Xenon noch, *Yost* möchte noch einmal versuchen, eine Verbindung darzustellen (es sei denn, Sie möchten das Xenon bald zurückhaben). Ich meine noch immer, daß XeF_6 stabil sein sollte“ (Originalbrief siehe Abb. 2, unten links). Schließlich wurde das Xenon doch an *Fred Allen* zurückgegeben. Dem einen von uns (*G. S.*) hat es Professor *Derek*

Davenport bei einem Besuch in Purdue im Jahre 1978 gezeigt. Ihm zufolge wurde die Probe vor einigen Jahren massenspektrometrisch untersucht; demnach hatten *Yost* und *Kaye* reines Xenon aus ihren anscheinend erfolglosen Experimenten wiedergewonnen.

Angeichts des Erfolges späterer Experimente unter ähnlichen Bedingungen ist man im nachhinein versucht, über einleuchtende Gründe für das Fehlschlagen der Experimente von *Yost* und *Kaye* zu spekulieren. Zunächst aber: War das Problem damit erledigt? *Kaye* meint nun, daß die Gründe für den Fehlschlag gleichermaßen bei ihm und bei *Yost* zu suchen seien. Er erinnert sich daran, daß sie andere Möglichkeiten überlegt hätten, verschiedene Arten von Strahlungen, ja sogar Katalyse. Das zeigt, daß sie nicht leichten Herzens aufgehört haben. In der Zwischenzeit hatte sich *Kaye* allerdings entschlossen, an das MIT zurückzukehren, um dort sein Ingenieurstudium fortzusetzen. Ihm ist nicht bekannt, warum *Yost* das Problem nach seinem Weggang nicht weiter verfolgt hat. Vielleicht konnte er einfach keinen so fähigen Mitarbeiter wie *Kaye* mehr finden und/oder er verlor den Glauben an die Sache.

5. Gründe für den Fehlschlag?

Der hohe Anfangsdruck in *Yost* und *Kayes* Experimenten (600 Torr Fluor und 30 Torr Xenon) schloß offenbar niedrige Spannungen aus (eine nominale Spannung von 30 kV wird angegeben^[21]), wodurch es unmöglich wurde, eine „stille Entladung“ zu erreichen. Die resultierende Funkenbildung und die damit verknüpften hohen Temperaturen könnten die Bildung von Xenondifluorid verhindert haben, insbesondere wenn kein Kühlfinger zur Kondensation des Produktes vorhanden war.

Die andere Möglichkeit ist, daß das F_2/Xe -Verhältnis (20 : 1), das *Yost* und *Kaye* angewendet haben, zur Bildung von XeF_6 hätte führen müssen. Hätte die Entladung in einem Gemisch unter einem solch hohen Druck erst einmal eingesetzt, wäre die Spannung abgesackt, vielleicht auf einige kV. Man weiß heute, daß bei solch niedrigen Spannungen Xenonfluoride entstehen. *Yost* und *Kaye* erwähnen^[21], daß ein Seitenarm ihrer Apparatur, der zum Einkondensieren von Xenon und Fluor in die „Ganz-Quarz“-Entladungsapparatur diente, angeätzt wurde. Dieser Seitenarm war während einer Entladung wohl die kälteste Stelle der Apparatur. Dies könnte die Stelle sein, an der sich ein vergleichsweise wenig flüchtiges Fluorid (wie XeF_6) niedergeschlagen haben könnte. XeF_6 würde sich dann allmählich mit der Quarzwand zum flüchtigeren XeOF_4 umgesetzt haben. Nach einem solchen Szenario könnte XeOF_4 weiter mit der Quarzapparatur reagiert haben, wobei schließlich die gesamte Oberfläche gleichmäßig und kaum wahrnehmbar angeätzt worden wäre. Die Zersetzung der dünnen Schichten der dabei entstehenden thermisch unbeständigen Produkte XeO_2F_2 (sofern dies nicht weiter mit der Quarzwand reagiert) und XeO_3 wäre vermutlich ebenso *Yost* und *Kayes* visueller Betrachtung entgangen.

Es wäre auch denkbar, daß sich XeOF_4 unter dem Einfluß der elektrischen Entladung zu XeF_6 , O_2 und/oder OF_2 umgesetzt. Sogar eine nennenswerte Ansammlung von

Sauerstoffdifluorid, blaßgelb als Flüssigkeit, wäre durch die intensivere grüngelbe Farbe des gasförmigen Fluors maskiert worden.

Wie dem auch sei, nach den Erfahrungen des einen von uns (G. S.) ist es wahrscheinlich, daß sich eine Verbindung gebildet hat, vermutlich im wesentlichen XeF_6 , daß sie unverzüglich mit der Quarzwand reagiert hat und daß ihre einzigen Spuren die Verätzungen an den kühleren Stellen (nahe Raumtemperatur) des Reaktors sind.

Dieser Reaktor bestand aus Quarz und Kupfer. Die Mitteilung im Journal of the American Chemical Society^[21] erwähnt zwar eine Ganz-Quarz-Apparatur, aber *Pauling* und *Kaye* erinnern sich beide an die Verwendung von Metall. Borosilicatglas war damals in Nordamerika eine Rarität; es wurde fast ausschließlich in Frankreich verwendet. (Borosilicatglas war zwar vor dem Ersten Weltkrieg bei Schott in Deutschland entwickelt worden, doch wurde das Patent als Teil der Reparationszahlungen an Frankreich übertragen.) Dies wird der Grund sein, warum *Yost* und *Kaye* in ihrer Apparatur Quarz verwendeten – zugleich ein Beweis für die hohen technischen Fertigkeiten in *Yosts* Laboratorium. *Pauling* glaubt sich daran zu erinnern, daß die gesamte Apparatur aus Metall bestand, mit Ausnahme des kälteren Teils ininigem Abstand vom Entladungsraum sowie der zugehörigen Verbindungen und Vorratskolben. Er bleibt dabei, daß die Entladungszone aus Metall war (Nickel?, Kupfer?), und ein eventuell gebildetes Produkt daher wegen der Undurchsichtigkeit unbemerkt geblieben sein könnte.

Welcher Art waren die Konsequenzen des Fehlschlages von *Yost* und *Kayes* Versuch? *Yost* schreibt hierzu^[20]: „Mr. Kaye and I will have to rest content with the fringe virtue of having said in print that we hadn't proved by our experiments that a xenon fluoride was incapable of existing“. Und wie steht es mit *Linus Pauling*, der dieses Experiment nach Kräften gefördert hat und der an seinem Ausgang außerordentlich interessiert sein mußte, hatte er doch die Existenz mehrerer Xenonfluoride vorausgesagt?

6. Paulings Sinneswandel als Folge der Experimente von Yost und Kaye

Es sieht so aus, als ob *Pauling* eine Kehrtwendung gemacht habe. In „The Nature of the Chemical Bond“^[22] geht er weder in der zweiten (1940) noch in der dritten Auflage (1960) auf die Bildung von Edelgas-Verbindungen ein. Auch in anderen Büchern *Paulings*, der zweiten Auflage (1953) von „General Chemistry“^[23] und „College Chemistry“^[24] (1952) oder in „The Chemical Bond“^[25] (1967), kann man hierauf keinen Hinweis finden. Offenbar stehen seine Voraussagen lediglich in einer 1933 erschienenen Publikation im Journal of the American Chemical Society^[17]. Interessanterweise macht *Pauling* einen Fast-Rückzieher in einem Artikel über Allgemeine Anästhesie, wo er 1961 schreibt^[26]: „Xenon is completely unreactive chemically. It has no ability whatever to form ordinary chemical compounds, involving covalent or ionic bonds. The only property it has is that of taking part in the formation of clathrate crystals“.

Ein weiterer Hinweis ergibt sich aus dem Erscheinungsbild des Periodensystems in *Paulings* Büchern: *Antropoff* hatte ja darauf hingewiesen^[8], daß Stellung und Numerierung der Gruppe der Edelgase direkt mit dem Glauben oder Nicht-Glauben an ihre mögliche Reaktionsfähigkeit verknüpft sind. In all seinen oben genannten Büchern weist *Pauling* den Edelgasen die Gruppe 0 im Periodensystem zu – sogar in der 1970 erschienenen Auflage von „General Chemistry“, lange nachdem die Reaktionsfähigkeit der Edelgase tatsächlich entdeckt worden war. Hier wird die Gruppe der Edelgase sogar zweimal eingetragen, zur linken der Alkalimetalle und zur rechten der Halogene (siehe Abb. 3). *Pauling* hat uns dazu gesagt, daß er diese recht frühe (*Moseleys*) Version des Periodensystems bevorzugte, weil in ihr kein Bruch zwischen Metallen und Nichtmetallen besteht. Dieselbe Ausgabe enthält auch einen Abschnitt über seine Vorhersagen von 1933^[17] und eine Diskussion der 1970 bekannten Edelgas-Verbindungen. In der

THE PERIODIC SYSTEM OF THE ELEMENTS

																<div>H 1</div> <div>He 2</div>												
O	I	II	III	IV	V	VI	VII	0																				
He 2	Li 3	Be 4	B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10																				
Ne 10	Na 11	Mg 12	Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	A 18																				
O	I	II	III	IV a	V a	VI a	VII a	VIII		I b	II b	III b	IV b	V	VI	VII	0											
A 18	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36										
Kr 36	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54										
Xe 54	Cs 55	Ba 56	La 57	* Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86										
Rn 86	Fr 87	Ra 88	Ac 89	♦ Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94																				

vor 1962 erschienenen Auflage beschreibt *Pauling* die Edelgase als inert. So stellt er 1952 in seinem Buch „College Chemistry“ fest, diese Elemente seien „completely unreactive chemically; they do not form any chemical compounds“ und „the failure of these inert elements to form chemical compounds is similarly due to the great stability of their electronic structures“.

Pauling zitierte jedoch seine Voraussagen von 1933 ex post facto in der 1964 erschienenen dritten Auflage von „College Chemistry“^[24b], zwei Jahre nach der Entdeckung der Reaktivität der Edelgase: „The possibility of synthesizing fluorides and oxygen compounds of xenon (XeF_6 , XeF_8 , KrF_6 , H_4XeO_6 , and others) was predicted long ago from structural arguments [Linus Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* 55, 1895 (1933)]. An early effort to make xenon fluoride was unsuccessful [D. M. Yost and A. L. Kaye, *ibid.* 55, 3890 (1933)].“

Zur Frage, warum er das Problem nicht weiter verfolgt habe, meint *Pauling*, daß dies wohl auf seinem nun aufkommenden Interesse an Bio-Molekülen in den frühen dreißiger Jahren beruhe. In einem Brief vom 25. Oktober 1924 schreibt er indessen an *Fred Allen*, um ihn vor einer eventuellen Übersiedlung an das Caltech über mögliche Forschungsgebiete zu informieren: „The only graduate work in chemistry is in physical, inorganic, and biochemistry. The last is interesting, but I wouldn't want to do it“^[27]. Seine heutigen Gefühle (1986) sind im großen und ganzen dieselben, wie er sagt; er mache sich noch immer nicht viel aus der Biochemie.

Wie auch immer, *Paulings* Sinneswandel bezüglich der Reaktivität der Edelgase und sein großer Einfluß mögen die Friedhofsruhe auf diesem Gebiet seit 1933 erklären^[19,28]. Dieses Jahr war der Wendepunkt: Es erlebte *Antropoffs*^[16] Widerruf, *Paulings* Voraussagen^[17] und den Bericht über den Fehlschlag der Experimente von *Yost* und *Kaye*^[21].

7. Andere Versuche

Auf der Grundlage eines Born-Haberschen Kreisprozesses haben *Grimm* und *Herzfeld* 1923 die Bildungsenthalpie für Ne^+Cl^- zu 246 kcal mol⁻¹ abgeschätzt^[29]. *Booth* und *Willson* führten Anfang der dreißiger Jahre gleichzeitig mit *Paulings* Voraussagen und *Yost* und *Kayes* Experimenten eigene Versuche durch. Ihre Veröffentlichung von 1935^[30] enthält eine Fußnote, die darüber aufklärt, daß sie auf Anraten der Redaktion eine vorläufige Mitteilung vom 17. Juli 1932 zurückgehalten hätten. *Booth* und *Willson* gründen ihre Untersuchungen auf einer soliden und wohl durchdachten Analogie: Da Bortrifluorid als Elektronen-acceptor gegenüber einem Oktett in Komplexen wie Dimethylether-Bortrifluorid fungieren kann, sollte es gleichermaßen möglich sein, Verbindungen zwischen BF_3 und Edelgasen darzustellen. *Booth* und *Willson* unternahmen thermische Analysen von Argon-Bortrifluorid-Mischungen und schlossen daraus auf die Bildung von $\text{Ar}\cdot\text{BF}_3$, $\text{Ar}\cdot 2\text{BF}_3$, $\text{Ar}\cdot 3\text{BF}_3$, $\text{Ar}\cdot 6\text{BF}_3$, $\text{Ar}\cdot 8\text{BF}_3$ und $\text{Ar}\cdot 16\text{BF}_3$ im Temperaturbereich -127 bis -133°C ^[30]. *Wiberg* und *Karke* zeigten, daß diese Beobachtungen falsch waren^[31].

1951 gab *George C. Pimentel* eine hübsche MO-Beschreibung der Bindungsverhältnisse in den Trihalogeniden^[32]. Die Überlappung der drei p-Atomorbitale führt zu je ei-

nem bindenden, einem nicht-bindenden und einem anti-bindenden MO. Zwei Elektronen besetzen das bindende, zwei weitere das nicht-bindende MO. Dies führt zu zwei Ein-Elektronen-Bindungen. *Pimentel* besaß den Weitblick, darauf hinzuweisen, daß eine ähnliche Beschreibung auch auf Moleküle aus Edelgasen und Halogenen angewendet werden könnte. Er war der Meinung, daß *Boomer*^[7] und *Antropoff*^[13] früher bereits solche Verbindungen erhalten hatten. Offenbar war ihm *Antropoffs* Widerruf von 1933^[16] nicht bekannt. Er zitiert nur den „Erfolg“ von *Antropoff*, *Weil* und *Frauenhof*^[13] von 1932 und geht auch auf *Yost* und *Kaye*^[21] nicht ein. Voller Zuversicht sagt er die Bildung von Edelgas-Verbindungen aus Mischungen von Helium-Iod, Argon-Chlor, Krypton-Chlor und Krypton-Brom voraus^[32].

8. Die Geschichte: Eine Mehrfach-Entdeckung

Der Rest ist Geschichte und ist wohl-dokumentiert^[19,28]. Deswegen wollen wir uns auf eine kurze Erinnerung an die Hauptpersonen beschränken, hier und da durch ein paar Anmerkungen ergänzt.

Rudolf Hoppe stieß 1949 zur Gruppe von Professor *W. Klemm*, die sich mit Anorganischer Chemie beschäftigte. Er schlug seinem Mentor vor, XeF_4 durch direkte Fluorierung von Xenon darzustellen^[33]. Die Bestimmung der Bildungswärme von IF_5 durch *A. A. Woolf* im Jahre 1951 bestärkte ihn in seiner Vision der Edelgas-Reaktivität, denn er konnte mit ihrer Hilfe durch Extrapolation die Bindungsenergien von XeF_4 und XeF_2 zu wenigstens 20–40 kcal mol⁻¹ abschätzen. Ebenfalls durch Extrapolation erhielt er für den Siedepunkt von XeF_4 einen abgeschätzten Wert von 90°C (1949), der 1960–1961 zu 120°C revidiert wurde. 1961 brachte *Hoppe* zu einer Gordon Research Conference Dias mit, auf denen dieser Siedepunkt sowie vorausgesagte Werte für die Bildungswärmen von XeF_2 und XeF_4 angegeben waren. Er zeigte diese Dias Professor *R. D. Peacock* (jetzt an der Leicester University, England), der es aber für dringend geboten hielt, eine solche Information nicht preiszugeben. Im August 1961 entschloß sich *Hoppe* (entgegen den Einwänden von *Klemm*), die Synthese zu versuchen. 1962 gelang *Hoppes* Gruppe in Münster die Darstellung von Xenondifluorid durch elektrische Entladungen in einem Gemisch von Xenon und Fluor (1:2) in einem abgeschlossenen Quarzglas-Gefäß^[34] (vgl. Abb. 4). Sie verfehlten die Veröffentlichung von *Bartletts* Entdeckung um einige wenige Wochen. Dies entbehrt nicht einer gewissen Ironie, da die gewonnene Verbindung, XeF_2 , von *Hoppes* Gruppe gut und richtig charakterisiert worden war^[33,35], *Bartletts* Verbindung jedoch nach über 25 Jahren noch immer nicht genau charakterisiert ist. Abbildung 5 zeigt die ersten XeF_2 -Einkristalle, die *Hoppe* et al. erhielten.

Die andere Ironie des Schicksals liegt darin, daß *Hoppe* mit einer ganz ähnlichen Methode erfolgreich war, mit der *Yost* und *Kaye* das Ziel nicht erreichten; hieraus kann man einmal mehr den Schluß ziehen, daß *Yost* und *Kaye* doch eine gewisse Menge an Xenonfluoriden erhalten hatten (siehe Abschnitt 4).

In Argonne hatte der inzwischen verstorbene *Herbert H. Hyman* den organisatorischen Boden bereitet, der es

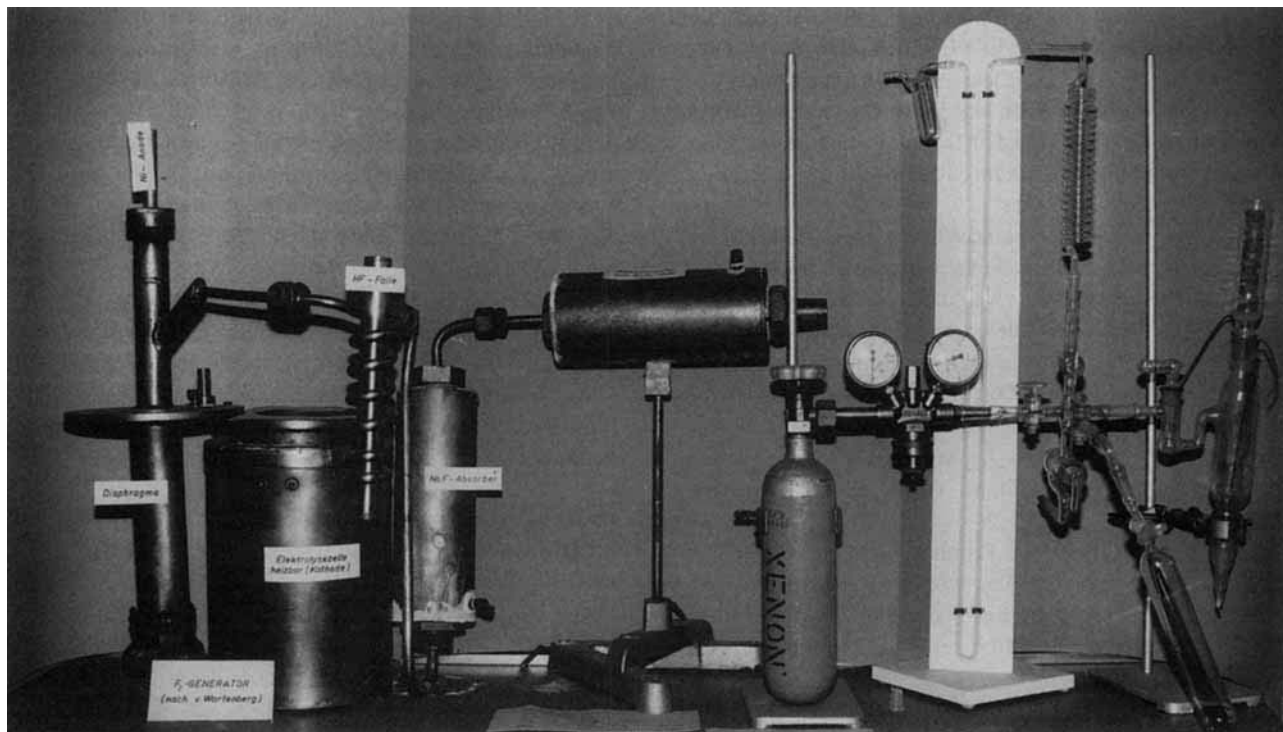


Abb. 4. Apparatur zur Darstellung von XeF_2 , die Hoppe et al. 1962 benutzt hatten (vgl. [34]). Die Apparatur ist teilweise auseinandergebaut.



Abb. 5. XeF_2 -Einkristalle (vergrößert), von Hoppe et al. hergestellt.

Claassen, Malm, Selig, Chernick und anderen dann ermöglichte, so vieles in so kurzer Zeit zu erreichen. Bevor sie begannen, hatten sie keine Kenntnis von Hoppes Ideen und Arbeiten oder von Paulings Voraussagen. Einige von ihnen hegten eigentlich den Wunsch, Bartletts Experiment zu widerlegen; der Leser sei dazu auf das Titelbild des Mai-Hefes 1964 von Scientific American verwiesen, das Bartletts Experiment – so wie die Argonne-Gruppe es ausführte – besonders anschaulich illustriert. Links ist ein Reaktionsgefäß zu sehen, das mit rotbraunem PtF_6 -Dampf gefüllt ist; rechts ist das gleiche Reaktionsgefäß gezeigt, in welchem sich festes, gelbes XePtF_6 schon teilweise aus dem rotbraunen Rauch abgeschieden hat. Die Argonne-Gruppe hörte zum ersten Mal von Bartletts Arbeit, als seine Veröffentlichung erschien^[36]; die generelle Haltung der Gruppe war halbherzig.

John Malm konnte in den Test des Bartlettschen Ergebnisses eine umfangreiche Sachkenntnis einbringen. Gemeinsam mit Bernard Weinstock († 1984) war er intensiv am Manhattan-Projekt beteiligt gewesen, und zwar bei der Herstellung von Uranhexafluorid zur Isotopentrennung. Malm und Weinstock pflegten das Periodensystem unter dem Aspekt zu betrachten, andere Hexafluoride (des Platins, Rhodiums und Rutheniums) darzustellen; es war ihnen aber nie in den Sinn gekommen, es mit Xenon zu versuchen. Dieser Gruppe war es jedoch ein leichtes, Bartletts Ergebnis zu bestätigen oder zu widerlegen, denn sie hatte während der letzten fünf oder sechs Jahre mit Platinhexafluorid (Bartletts Oxidationsmittel) gearbeitet.

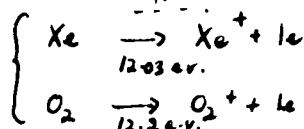
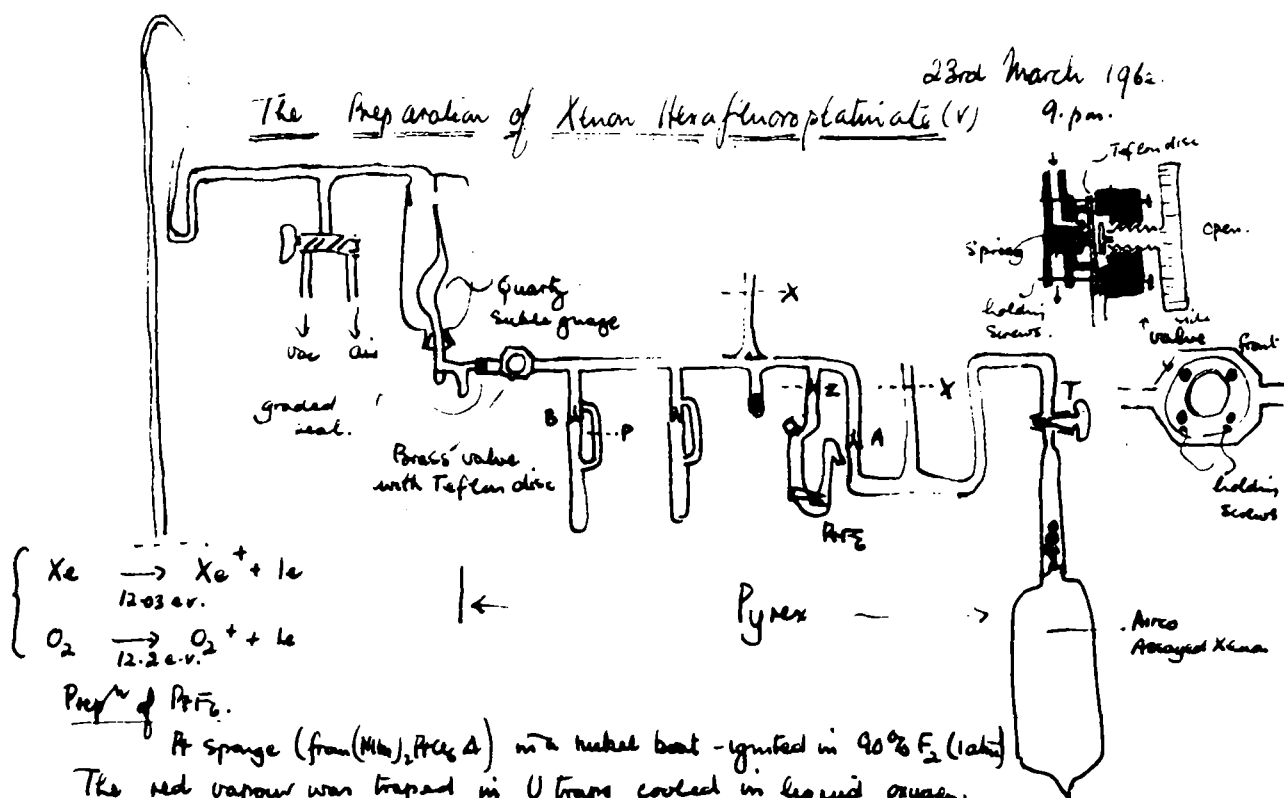
Am Tag darauf ließ Malm eine Glasapparatur ähnlich der von Bartlett^[36] verwendeten anfertigen, besorgte sich etwas Xenon (der schwierigste Teil des Experiments), und innerhalb von zwei Tagen hatte er Bartletts Versuch wiederholt. Noch immer machte sich Malm Sorgen über mögliche Verunreinigungen im Xenon, vor allem Sauerstoff, der nach früheren Arbeiten Bartletts bei Raumtemperatur von PtF_6 zu $\text{O}_2^+ \text{PtF}_6^-$ oxidiert wird. Malm versäumte es allerdings, das Reaktionsprodukt zu hydrolysieren. Dies hätte ihm gezeigt, daß sich in der Tat Xenon und nicht Sauerstoff (O_2) umgesetzt hatte, denn das in flüssigem Stickstoff kondensierbare Gas Xenon wäre hierbei wieder freigesetzt worden. In der nächsten Woche wiederholte er gemeinsam mit Cedric Chernick den Versuch mit allen anderen Hexafluoriden, die gerade zur Verfügung standen, doch der Versuch gelang nur mit Platinhexafluorid. Rutheniumhexafluorid besaßen sie seinerzeit nicht; später fanden sie, daß es ebenfalls Xenon oxidiert.

Es war dann Howard Claassen, ein Physiker, der vorschlug, doch Fluor direkt mit Xenon umzusetzen, um ein Xenonfluorid zu gewinnen. Dies wurde während der Kaf-

The Preparation of Xenon Hexafluoroplatinate (V)

23rd March 1962.

9.p.m.



Prepⁿ of PtF₆.

A sponge (from (Mn), PtCl₄ A) in a nickel boat - ignited in 90% F₂ (lab). The red vapour was trapped in U traps cooled in liquid oxygen. When the spontaneous platinum ignition stopped the preparation was terminated to reduce contamination by SiF₄ to a minimum.

Measurement of PtF₆

The sample of PtF₆ contained in its original trap (cooled at -163) was connected to a Pyrex - silica system as shown. The entire system was evacuated and flamed then sealed under vacuum at X. The PtF₆ was transferred to the well of the suble gauge (cooled in liq O₂) and the brass valve closed. As the PtF₆ warmed up the pressure developed was balanced by admitting air to the surrounding chamber. A manometer recorded the pressure of the outer chamber. The vapour was deep red (only subdued lighting was used during the experiment to reduce photolysis).

Pressure of PtF₆ taken — 45 mm.

Pressure of Xe taken — 95 "

Residual pressure — 40 mm.

The PtF₆ was condensed in the break seal bottle B which was subsequently sealed at P.

Meanwhile the Xenon system - isolated by the breakseal A had been dried under vacuum with the tap T open. This system was sealed at X, T closed and the break-seal on the Xenon bottle broken.

Measurement of Xenon.

A was broken and the brass valve opened. Tap T was cautiously opened and the pressure developed balanced by admitting air to the outer suble gauge chamber. T was closed when the pressure developed matched that of the PtF₆. The brass valve was closed and the tap T closed. The Xenon between T and the brass valve was pumped out via X, the system again flamed

feepause vorgeschlagen und mit Skepsis aufgenommen, denn *John Malm* meinte, als Physiker könne er es nicht besser wissen. Die Xenon-Fluor-Reaktion wurde dennoch von *Claassen* und *Malm* ausprobiert. Dies war einfach, denn die gesamte Hochdruckausrüstung, einschließlich eines Nickel-Reaktionsgefäßes, befand sich unter *Malm* und *Weinstocks* Siebensachen. Sie setzten Xenon und Fluor bei 400°C um und trafen zufällig die Reaktionsbedingungen für eine Ausbeute an Xenontetrafluorid von 97%. Die erhaltene Verbindung hatte einen sehr niedrigen Dampfdruck. Als Schwingungsspektroskopiker war es *Claassens* erste Reaktion, die Verbindung so schnell wie möglich in eine IR-Gaszelle zu bekommen. Aus dem IR-Spektrum konnte er sofort ablesen, daß es sich um ein quadratisch-planares Molekül handeln mußte, das einzige Beispiel für ein flüchtiges quadratisch-planares Molekül.

Etwa zu dieser Zeit fing *Henry Selig* bei der Argonne-Gruppe an. Er und *Malm* kümmerten sich nun in *Malm* und *Weinstocks* Labor um die synthetischen Aspekte. Eines von *John Malms* Zielen war es, das Produkt zu analysieren. Sie konnten die Zusammensetzung direkt gravimetrisch unter Verwendung eines kleinen, leichten Reaktionsgefäßes aus Nickel bestimmen. *Malm* hydrolysierte das Produkt, titrierte das Fluor und fing das Xenon auf, vermutlich mit einer Toepler-Pumpe. Es ergab sich jedoch immer ein Xenondefizit, das später auf die Disproportionierung in wasserlösliches Xenat(VI) und Xenon zurückgeführt wurde. *Malm* reduzierte die Substanz schließlich noch mit Wasserstoff und titrierte die gebildete Flußsäure.

Nur zwei Wochen nach dem ersten Hinweis auf Xenontetrafluorid veröffentlichte das Journal of the American Chemical Society ihre Arbeit in einer der September-Ausgaben des Jahres 1962^[37]. Erst nachdem die Arbeit gedruckt war, wurde die Argonne-Gruppe auf *Paulings* frühere Vorhersagen über Perxenate und andere Edelgas-Verbindungen^[17] aufmerksam.

Linus Pauling reagierte auf die Entdeckung von XeF₄ in Argonne mit einer rätselhaften, maschinengeschriebenen Antwort, datiert auf den 24. Oktober 1962, an Professor *F. J. Allen*: „I must say that I don't understand how Yost could have failed to have discovered xenon tetrafluoride—just bad luck, I guess“.

Nun zu *Bartletts* wohlbekannter Geschichte. Er war der erste, der bewußt eine Verbindung eines Edelgases darstellte, und er überrundete hierbei die Gruppen aus Münster und Argonne um wenige Monate. Wir zitieren aus *Bartletts* Erinnerungen, wie sie von *C. B. Hunt*^[38] mitgeteilt werden:

„The crucial step occurred in late February, 1962 (...) By chance, as I was flicking through (a textbook), the familiar plot of first ionisation energies of the elements caught my eye. In an instant the old thought, of the possibility of oxidising the noble gases, returned. A quick check confirmed my immediate suspicion that the heavier gases should be oxidisable by PtF₆ (...) xenon looked good since its ionisation energy, 1170 kJ·mol⁻¹, was marginally less than that of oxygen (1176 kJ·mol⁻¹)“.

So schließt sich also der Kreis mit den pionierhaften Einsichten von *Kossel*, 46 Jahre vorher^[9]. *Bartlett* wurde noch von einer anderen Überlegung vorangetrieben: Gerade zu jener Zeit hatte er mit seinem Doktoranden *D. H.*

Lohmann die direkte Oxidation von Sauerstoffgas durch dampfförmiges PtF₆ bei Raumtemperatur beobachtet, und sie waren gerade dabei, dies zu veröffentlichen (die Arbeit erschien in der März-Ausgabe 1962 der Proceedings of the Chemical Society^[39]).

Bartlett baute sich eine Apparatur, in die er den tief rot-braunen PtF₆-Dampf und getrennt davon Xenon-Gas einbringen konnte. Am 23. März 1962 war alles bereit. *Bartlett* erinnert sich: „I wasn't ready to break the glass capillary separating the xenon and PtF₆ until about 6.45 p.m. My students had left for supper (they never admitted to scepticism) and I was alone when the capillary was broken. Of course, I was overjoyed when there was an immediate interaction of the gases“. Abbildung 6 zeigt eine Seite aus *Bartletts* Laborjournal, die er fast unmittelbar nach dem geglückten Experiment geschrieben hat. Am 14. Mai 1962 schickt er eine Zuschrift an die Proceedings of the Chemical Society^[36]. Diese Leistung ist atemberaubend und spektakulär: Im Alleingang hat *Bartlett* den entscheidenden Durchbruch erzielt, er hat damit einen ganzen Problemkreis wiederbelebt und einen vollständig neuen Zweig der Forschung eröffnet.

9. Schlußbemerkungen: Gedanken über zugrundeliegende Denkgewohnheiten

Wir beginnen mit dem populärsten, aber wohl am wenigsten wichtigen Aspekt der Geschichte: dem Mythos, daß Edelgase chemisch inert sind. Die Geschichte lehrt, daß dieser Mythos früher wohl nicht so ernst genommen wurde, anders als in relativ neuer Zeit, in der zum Beispiel *Bartlett* den Spott seiner Kollegen im Fachbereich und seiner Mitarbeiter fürchtete^[38]. Zwischen 1895 und 1933 war der Mythos jedenfalls *nicht* übermächtig, wie die zahlreichen Versuche belegen, Edelgas-Verbindungen herzustellen^[19,28]. Erst nach *Yost* und *Kayes* Fehlschlag und *Paulings* damit verbundenem Sinneswandel stieg der Mythos zu einem Dogma auf. Zweifellos hatten *Paulings* Einfluß und sein beginnendes Interesse für biologische Fragen viel damit zu tun. Mit anderen Worten, die Oktettregel schreckte vor der Mitte der dreißiger Jahre niemand von Untersuchungen zur Existenz von Edelgas-Verbindungen ab. Es ist wahr, daß die Arbeit „The Atom and the Molecule“ von *G. N. Lewis* mit der Oktett-Theorie von 1916 stammt und daß *Irving Langmuir* sein Konzept, daß die Atomhülle aus konzentrischen Elektronenschalen aufgebaut sei, 1919 veröffentlichte. Dennoch, die Kosselsche Arbeit^[9], zufällig auch 1916 erschienen, die ebenfalls den Standpunkt der stabilen Konfiguration von acht Elektronen vertritt, konnte die Existenzmöglichkeit von Xenon- und Kryptonfluoriden voraussagen. In den dreißiger Jahren haben die Chemiker allmählich und allgemein die modernen Theorien des elektronischen Aufbaus der Atomhülle als Grundlage des Periodensystems akzeptiert. Als jedoch *Pauling* nach 1933 auf der Reaktionsträgheit der Edelgase bestand, setzte sich die Oktettregel fest. Seine Autorität mag es der Oktettregel erleichtert haben, zu einem nutzlosen Dogma zu erstarren. Wir wollen nicht darüber befinden, ob Theorie oder Experiment die wichtigere Rolle zukommt. Die Theorie spielte sicher zunächst die Hauptrolle, und zwar im Anfangsteil der Geschichte, der

durch *Kossel* und *Antropoff* geprägt war. Die Theorie mag später die Experimente von *Yost* und *Kaye* geleitet haben. Die Theorie – oder besser gesagt die verwässerte Version der Theorie, wie sie in die Lehre eingedrungen war – spielte dann aber eine nachteilige Rolle, denn sie lähmte die Experimentierfreude während der gesamten Zeit von 1933 bis 1962.

Ein damit eng verknüpfter Grund für die verschleppte Entdeckung – sie hätte um die Jahrhundertwende gemacht werden können, bedenkt man die technischen Möglichkeiten und die Verfügbarkeit von Xenon; sie hätte von *Yost* und *Kaye* gemacht werden müssen, die ganz besonderes Pech hatten – ist die überwältigende Bedeutung ikonenhafter Darstellungen, so die Wiedergabe des Periodensystems mit den Edelgasen in der Gruppe 0. *Antropoffs* bleibender Beitrag besteht darin, den Mythos der chemischen Reaktionsträgheit der Edelgase zerstört zu haben und vorzuschlagen, sie in die Gruppe VIIIb einzuordnen^[11].

Yost und *Kaye* haben auch die photochemische Darstellung von Edelgas-Verbindungen versucht. Ihr Pech war, ein Xenon/Chlor-Gemisch zu verwenden, das nicht reagierte. Hätten sie es mit einer Xenon/Fluor-Mischung und ihrer Quecksilber-Bogenlampe in einer ähnlichen Apparatur versucht – sie hätten die Xenondifluorid-Kristalle im Verlauf einiger Stunden, wenn nicht sogar früher, sehen können (das Xenon/Chlor-Gemisch wurde zwölf Stunden bestrahlt). Experimente der *Strengs*^[40] ergaben, daß die photochemische Umsetzung von Fluor mit Xenon schnell stattfindet. Nach *Holloway*^[41] entsteht XeF_2 sogar in einem Glaskolben im natürlichen Sonnenlicht von Aberdeen (Schottland)! Abbildung 7 zeigt einen Glaskolben mit photochemisch erhaltenem XeF_2 .

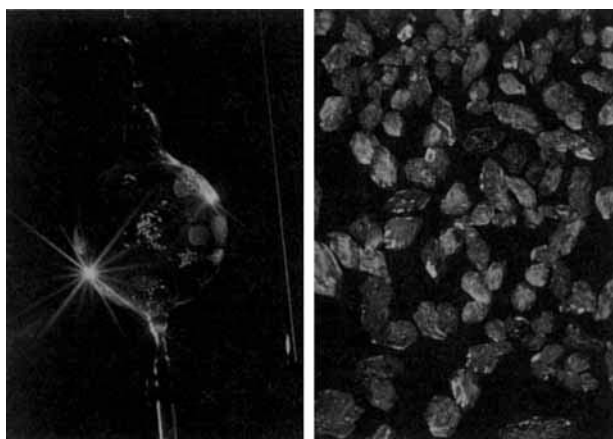


Abb. 7. Links: Glaskolben mit XeF_2 -Kristallen, durch UV-Bestrahlung einer 1:1 Mischung von Xe und F_2 im Laboratorium des einen von uns (G. S.) an der McMaster University erhalten. Rechts: XeF_2 -Kristalle, vergrößert.

A'an F. Clifford begann 1961 zusammen mit dem Studenten *G. R. Zeilenga*, Reaktionen zwischen Xenon und Fluor zu untersuchen. Sie arbeiteten unter ähnlichen Bedingungen wie *Yost* und *Kaye*. Sie erhielten sogar weiße Feststoffe und wiesen nach, daß diese Xenon enthielten! Die Untersuchung wurde nicht rechtzeitig abgeschlossen – das mag ein spezielles Studentenproblem gewesen sein – und so wird dieser Befund, anders als *Hoppes* Ergebnisse, bei Prioritätsdiskussionen übergangen. Nachdem *Bartletts*

Arbeit erschienen war, gaben sie ihrem Produkt die Formel Xe_2SiF_8 ^[42].

Eine weitere interessante Geschichte ist die des „Fused-Salt“-Kernreaktors von Oak Ridge. *Kirsilis*, *Blankenship* und *Grimes* hatten sich mit geschmolzenen Fluoriden als Kernbrennstoffen beschäftigt. Die Neutronenstrahlung war intensiv genug, um die Spaltung nennenswerter Anteile des vorhandenen $^{235}\text{UF}_4$ zu verursachen. Sie bemerkten, daß das Gas über solchen Schmelzen, wenn es die erwartete Menge Krypton als Spaltprodukt enthielt, frei von Xenon war! *DeForest Smith*, seinerzeit in Oak Ridge, las die erste Veröffentlichung über Xenonfluoride, die aus Argonne kam: Er merkt dazu an, daß die frühere Beobachtung in Oak Ridge, mehrere Jahre vor *Bartletts* Entdeckung, von Ingenieuren anstatt von Wissenschaftlern gemacht worden sei. Erst nachdem sie die Publikation aus Argonne über Xenontetrafluorid gesehen hatten, führten sie die Abwesenheit von Xenon über den erstarrten Schmelzen auf die Bildung von Xenonfluoriden zurück^[43].

Zu guter Letzt: Es gibt natürlich Gründe für die Mehrfach-Entdeckung in British Columbia, Münster und Argonne (in der Reihenfolge der Publikation). Einer ist das Mündigwerden der Anorganischen Chemie, wie es *Nyholm* in seiner Antrittsrede „The Renaissance of Inorganic Chemistry“^[44] anlässlich der Übernahme des Lehrstuhls am University College, London, und wie es das Erscheinen von *Cotton* und *Wilkinsons* Lehrbuch^[45] (durch Zufall im Entdeckungsjahr 1962) signalisierten. Ein anderer Grund sind die großen Fortschritte bei der Handhabung von Fluor und die Erfahrungen mit der Chemie der Hexafluoride, die im Zweiten Weltkrieg insbesondere durch das Manhattan-Projekt (Argonne) erarbeitet worden waren.

Ein weiterer Faktor war, daß Anwendungen physikalischer Methoden (Beugung und Spektroskopie) Anfang der sechziger Jahre in vielen Laboratorien wie Pilze aus dem Boden schossen. Dies fällt bei der sorgfältigen Durchsicht der Proceedings des ersten Symposiums über Edelgas-Verbindungen^[46] auf, das 1963 im Argonne National Laboratory stattfand und im gleichen Jahr im Druck erschien. In den 58 Beiträgen, die die Arbeit von 105 Forschern repräsentieren, wird weitgehend von physikalischen Methoden zur Strukturbestimmung auf dem neuen Gebiet der Edelgaschemie Gebrauch gemacht.

Die Nicht-Entdeckung der Edelgas-Verbindungen in den dreißiger Jahren hat vermutlich die Forschung auf Gebieten wie den jetzt so genannten „hypervalenten“ Molekülen, den van-der-Waals-Molekülen, den starken Oxidationsmitteln usw. erheblich verzögert. Anstelle eines fruchtbaren Gebietes breitete sich eine Wüste aus. *Bartletts* und auch *Hoppes* immenses Verdienst ist es, diese Gebiete wieder zum Blühen gebracht zu haben.

Wir sind Dr. Albert L. Kaye und John Malm sowie den Professoren Neil Bartlett, Derek Davenport, Rudolf Hoppe und Linus Pauling für ihre Hilfe zutiefst zu Dank verpflichtet. Sie haben uns Briefe und Laborjournale aus ihren Archiven zugänglich gemacht und uns erlaubt, daraus zu zitieren. Wichtiger ist uns jedoch dies: Sie haben uns während einiger Interviews, am Telefon oder persönlich, ihre Erinnerungen anvertraut.

Eingegangen am 29. Dezember 1986,
ergänzt am 6. März 1987 [A 665]
Übersetzt von Priv.-Doz. Dr. Gerd Meyer, Gießen

- [1] P. Laszlo, *Nouv. J. Chim.* 6 (1982) 119 (Originalveröffentlichung: Lord Rayleigh, W. Ramsay, *Phil. Trans. R. Soc. London Ser. A* 186 (1) (1895) 187).
- [2] H. Moissan, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 13 (1895) 976.
- [3] M. Berthelot, *Ann. Chim. Phys.* 11 (1897) 15; *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* 120 (1895) 581, 662, 1386; 124 (1897) 113.
- [4] R. J. Strutt, *Proc. R. Soc. London A* 80 (1908) 56, 572.
- [5] R. J. Strutt, *Proc. R. Soc. London A* 87 (1913) 381.
- [6] G. Oddo, *Gazz. Chim. Ital.* 63 (1933) 380.
- [7] E. H. Boomer, *Proc. R. Soc. London A* 109 (1925) 198.
- [8] A. von Antropoff, *Z. Angew. Chem.* 37 (1924) 217.
- [9] W. Kossel, *Ann. Phys. (Leipzig) Ser. 4* 49 (1916) 229.
- [10] H. Danneel, *Z. Angew. Chem.* 37 (1924) 290.
- [11] A. von Antropoff, *Z. Angew. Chem.* 37 (1924) 695.
- [12] F. Paneth, *Z. Angew. Chem.* 37 (1924) 421.
- [13] A. von Antropoff, K. Weil, H. Fraunhof, *Naturwissenschaften* 20 (1932) 688.
- [14] O. Ruff, W. Menzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 213 (1933) 206.
- [15] A. von Antropoff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 213 (1933) 208.
- [16] A. von Antropoff, H. Fraunhof, K. H. Krüger, *Naturwissenschaften* 21 (1933) 315.
- [17] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* 55 (1933) 1895.
- [18] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* 55 (1933) 3052.
- [19] Außer den hier erwähnten Versuchen [2, 3, 7, 12-16] wurden viele weitere Versuche unternommen; siehe C. L. Chernick, *J. Chem. Educ.* 41 (1964) 185.
- [20] D. M. Yost in H. H. Hyman (Hrsg.): *Noble-Gas Compounds*, University of Chicago Press, Chicago 1963, S. 21, 22.
- [21] D. M. Yost, A. L. Kaye, *J. Am. Chem. Soc.* 55 (1933) 3891.
- [22] L. Pauling: *The Nature of the Chemical Bond, and the Structure of Molecules and of Crystals*, Cornell University Press, Ithaca 1939; 2. Aufl. 1940; 3. Aufl. 1960.
- [23] L. Pauling: *General Chemistry*, W. H. Freeman, San Francisco 1947, 2. Aufl. 1953.
- [24] L. Pauling: *College Chemistry*, W. H. Freeman, San Francisco 1950; a) 2. Aufl. 1952; b) 3. Aufl. 1964.
- [25] L. Pauling: *The Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca 1967.
- [26] L. Pauling, *Science* 134 (1961) 15.
- [27] D. A. Davenport, *J. Chem. Educ.* 57 (1980) 35; siehe auch P. Laszlo: *Molecular Correlates of Biological Concepts*, Elsevier, Amsterdam 1986.
- [28] J. H. Holloway: *Noble-Gas Chemistry*, Methuen, London 1968, Kap. 1.
- [29] H. G. Grimm, K. F. Herzfeld, *Z. Phys.* 19 (1923) 141.
- [30] H. S. Booth, K. S. Willson, *J. Am. Chem. Soc.* 57 (1935) 2273.
- [31] E. Wiberg, K. Karbe, *Z. Anorg. Chem.* 256 (1948) 307.
- [32] G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* 19 (1951) 446.
- [33] R. Hoppe, H. Mattauch, K. M. Rödder, W. Dähne in H. H. Hyman (Hrsg.): *Noble-Gas Compounds*, University of Chicago Press, Chicago 1963, S. 98.
- [34] R. Hoppe, W. Dähne, H. Mattauch, K. M. Rödder, *Angew. Chem.* 74 (1962) 903; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1 (1962) 599.
- [35] R. Hoppe, *Angew. Chem.* 76 (1964) 455; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 538; siehe auch W. Klemm, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 30 (1982) 963.
- [36] N. Bartlett, *Proc. Chem. Soc.* 1962, 218.
- [37] H. H. Claassen, H. Selig, J. G. Malm, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 3593.
- [38] C. B. Hunt, *Educ. Chem.* 20 (1983) 177.
- [39] N. Bartlett, D. H. Lohmann, *Proc. Chem. Soc.* 1962, 115.
- [40] L. V. Streng, A. G. Streng, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 1370.
- [41] J. H. Holloway, *Chem. Commun.* 1966, 22; *J. Chem. Educ.* 43 (1966) 202.
- [42] A. F. Clifford, G. R. Zeilenga, *Science* 143 (1964) 1431.
- [43] W. R. Grimes in M. T. Simnad, L. R. Zumwalt (Hrsg.): *Materials and Fuels for High-Temperature Nuclear Energy Applications*, MIT Press, Cambridge, MA 1962, S. 117-122.
- [44] R. S. Nyholm: *The Renaissance of Inorganic Chemistry*, H. K. Lewis, London 1956.
- [45] F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Advanced Inorganic Chemistry*, Interscience, New York 1962.
- [46] H. H. Hyman (Hrsg.): *Noble-Gas Compounds*, University of Chicago Press, Chicago 1963.