

Bei dieser Arbeit wurden wir anfänglich durch einen Einrichtungskredit des Regierungsrates des Kantons Zürich, später durch die KOMMISSION FÜR ATOMWISSENSCHAFTEN DES SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekt A 92) unterstützt. Wasserfreien Fluorwasserstoff überliessen uns freundlicherweise die BAYER-Werke in Leverkusen. Für die Anodenkohle danken wir Herrn Dr. R. H. GILLETTE, Direktor der EUROPEAN RESEARCH ASSOCIATES S.A., Bruxelles.

SUMMARY

An electrolytic laboratory-fluorine cell working continuously with 20 A and a preparative fluorine line are described. A simple procedure prevents sintered carbon anodes to polarize.

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *Neuere Literatur*: A. J. RUDGE, The Manufacture and Use of Fluorine and its Compounds; Oxford 1962. RUDGE beschreibt eine 10-A-Laborfluorzelle, welche von der IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD. britischen Hochschulinstituten zur Verfügung gestellt wird (S. 36). Eine Anfrage unsererseits vor drei Jahren blieb unbeantwortet. – Früher beschriebene Zellen zeigen oft die erstaunliche Fähigkeit vieler Experimentatoren, mit wenig tauglichen Werkstoffen und Konstruktionsprinzipien eine F_2 -Produktion zu erhalten. Die Zuverlässigkeit liess dafür oft zu wünschen übrig. Vgl. dazu: A. KLEMENC, Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, Wien 1948, S. 148 ff., 248; G. BRAUER, Hdb. der Präparativen Anorg. Chemie, 2. Aufl., S. 142, Stuttgart 1960; G. H. CADY, Inorg. Synth. I, 142 (1939).
- [2] A. J. RUDGE, Chemistry & Ind. 1949, 247; 1956, 504; Nature 165, 224 (1950), und eine Reihe englischer Patente: 642812, 668465, 675209 (Group XXXVI, Class 41).
- [3] *Op. cit.* [1], p. 32 ff.; vgl. auch F. FREDENHAGEN, Z. Elektrochem. 35, 670 (1929); L. M. DENNIS, J. M. VEEDER & E. Gr. ROCHOW, J. Amer. chem. Soc. 53, 3263 (1931).
- [4] W. T. MILLER JR. & L. A. BIGELOW, J. Amer. chem. Soc. 58, 1585 (1936),

17. Präparative Darstellung und qualitative Eigenschaften von Xenontetrafluorid

von Ernst Schumacher und Manfred Schaefer

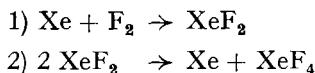
(20. XI. 63)

Im Rahmen eines Forschungsprojektes über Reaktivität und thermodynamische Stabilität isoelektronischer Partikeln interessieren uns die vor einem Jahr entdeckten Edelgasverbindungen. Wir berichten hier über eine Darstellung von XeF_4 , welche diese Substanz in grösseren Mengen und hohem Reinheitsgrad bequem zugänglich macht. Ausserdem teilen wir eine Reihe qualitativer Beobachtungen über chemische Eigenschaften von XeF_4 mit.

1. Darstellung von XeF_4 . – Nach der ersten Arbeit von CLAASSEN, SELIG & MALM [1]¹⁾ und späteren Modifikationen, z. B. von HOLLOWAY & PEACOCK [2], entsteht XeF_4 rein thermisch beim Aufheizen eines Gasgemisches von Xe und überschüssigem F_2 auf etwa 400°. Über die Kinetik der Reaktion ist noch nichts bekannt geworden.

¹⁾ Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 154.

Vorläufige Versuche von HOPPE, DÄHNE, MATTAUCH & RÖDDER [3] lassen vermuten, dass die Reaktionsfolge:



zutreffen könnte. CLAASSEN *et al.* erhitzen das Gemisch in einer Ni-Ampulle eine Stunde lang und schrecken dann ab; HOLLOWAY & PEACOCK fluorieren in einer Strömungsapparatur mit ca. 1 min Verweilzeit des Xe bei dunkler Rotglut und fangen das Produkt in einer Falle bei -78° auf.

Wir verwenden eine Umlaufapparatur. Das (Xe:F₂ = 1:3)-Gemisch wird bei Atmosphärendruck mit einer Umlaufpumpe durch einen mit Ni-Blechstücken gefüllten, auf 560° geheizten Röhrenofen geblasen. In einer anschliessenden Kühlfalle auf 0° kann das XeF₄ kristallin aufgefangen werden. Pro Stunde lassen sich 11 g hochreines XeF₄ herstellen. Die isolierte Ausbeute an XeF₄ beträgt über 97% des eingesetzten Xe.

11) *Die Apparatur*, vgl. Fig. 1. An Stelle des Reaktors R in unserer Fluorapparatur [4] wird ein Metallhahn und ein T-Stück mit Kupfer-Glas-Einschmelzung eingesetzt. Die daran geblasene Glasapparatur besteht aus dem Umlaufteil mit Kühlfalle (1) bei 0° , Umlaufpumpe mit Teflonrotor (2) (vgl. Fig. 2), Vorratsballon (3) von 4,4 l und Monel-Röhrenofen (4) (32 mm \varnothing \times 250 mm). Der letztere ist zur Oberflächenvergrösserung mit Rein-Nickelblech-Stücken gefüllt und durch

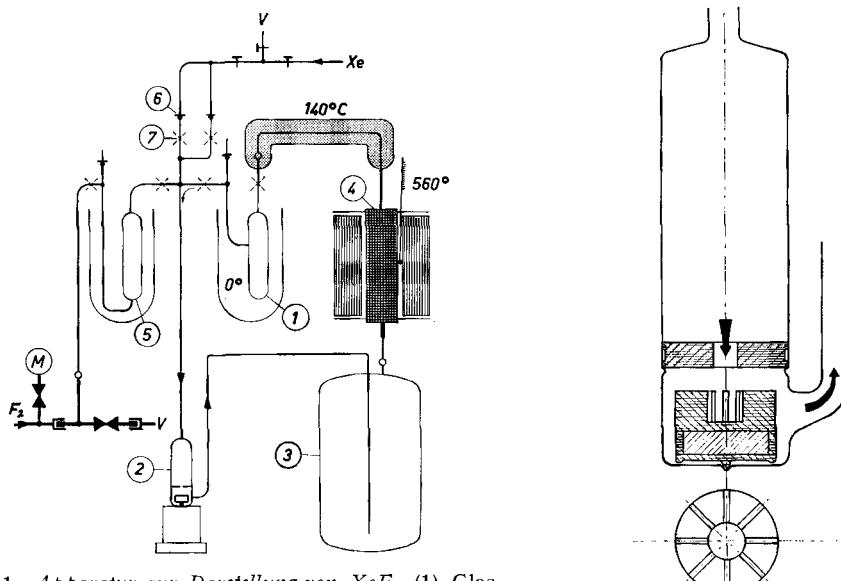


Fig. 1. *Apparatur zur Darstellung von XeF₄.* (1) Glas-Kühlfalle auf 0°C ; (2) Teflon-Umlaufpumpe mit magnetischem Rührwerk; (3) Vorratsballon von 4,4 l; (4) Röhrenofen aus Monel, mit Ni-Blech gefüllt; (5) Kühlfalle; (6) Zerschlagsventil; (7) vorbereitete Abschmelzstelle

Fig. 2. *Umlaufpumpe* In den Teflonrotor ist ein mit Teflon überzogenes Magnetstäbchen eingeschlossen

Argonarc hochvakuumdicht verschweisst. Er ist durch zwei Cu/Glas-Einschmelzungen mit der Glasapparatur verbunden und wird durch Strahlung aus einem Keramikrohr mit innen angebrachten Heizdrahtwendeln erhitzt. Vom oberen Ofenausgang bis vor die Kühlfalle wird die Konden-

sation von XeF_4 durch ein Heizband auf 140° verhindert. Die Kühlalalle (5) ausserhalb des Umlaufteils ist während der Synthese auf Raumtemperatur.

Die Umlaufpumpe, Fig. 2, besteht aus einem mit Teflon überzogenen Rührstäbchen, welches in einen Teflonpropeller eingelassen ist. Dieser ist aus einer Scheibe herausgefräst worden und bewegt sich mit Hilfe des aussen angebrachten magnetischen Rührwerkes auf einem Teflonkonus als freier Kreisel. Der Konus dreht sich in einer Vertiefung des Glasbodens. Für eine optimale Leistung dieses kleinen Zentrifugalgebläses ist die darüber angebrachte, mit zentralem Loch versehene Teflonscheibe wesentlich.

12) Die XeF_4 -Darstellung. Vor Beginn der Darstellung wird die zuvor hochevakuierte und ausgeheizte Apparatur bei aufgeheiztem Ofen und laufender Umlaufpumpe mit reinem F_2 gefüllt (vgl. [4]), um Spuren von Feuchtigkeit oder von organischen Stoffen zu entfernen²⁾. Hierauf pumpt man das F_2 fort und spült zweimal mit N_2 (in fl.- O_2 -Falle getrocknet) nach. Die so präparierte Glasapparatur wird von F_2 nicht angegriffen.

Hierauf füllt man nach Öffnung des Zerschlagsventils (6) aus der Glasapparatur B (vgl. [4]). Xe zu einem Druck von 180 Torr ein. Die Abschmelzstelle (7) wird dann geschlossen und hierauf F_2 bis zu Atmosphärendruck eingelassen. Nun wird die Umlaufpumpe in Betrieb genommen, worauf sofort XeF_4 in der Falle (1) auskondensiert wird. Der zeitliche Verlauf der Reaktion kann am Ni-Membran-Manometer M verfolgt werden. Einen typischen Druckverlauf zeigt Fig. 3. Bereits nach 10 min ist der Druck auf 500 Torr abgesunken, d. h. mehr als ein Drittel des XeF_4 gebildet worden. Man füllt mit F_2 bis Atmosphärendruck auf. Nach weiteren 50 min wird keine Druckabnahme mehr beobachtet. Durch Öffnen des Zerschlagsventils (7) kann nun neues Xe nachgefüllt und das Verfahren wiederholt werden.

Zum Schluss wird Kühlalalle (5) mit fl. N_2 eingekühlt, Kühlalalle (1) auf 25° aufgewärmt, um spurenweise gebildetes XeF_6 (leichter flüchtig als XeF_4 [5][6]) zu entfernen, und das überschüssige F_2 abgepumpt. Dabci kondensiert sich etwas XeF_4 in der Falle (5), entsprechend dem XeF_4 -Partialdruck bei Zimmertemperatur (ca. 3 Torr [1]) im Apparaturvolumen von $5,1 \pm 0,1$ l. Evtl. nicht umgesetztes Xe wird ebenfalls zurückgehalten. Nach gründlicher Evakuierung auf Entladefreiheit pumpenseitig von Kühlalalle (5) werden schliesslich die Kühlallen (1) und (5) an den vorbereiteten Abschmelzstellen abgestochen.

Das XeF_4 in Kühlalalle (5) wird zurückgewonnen durch Aufwärmen der Falle auf -80° und Entnahme des dabei entstehenden Gases in eine Ampulle an der Glasapparatur B [4]. Der bei -80°

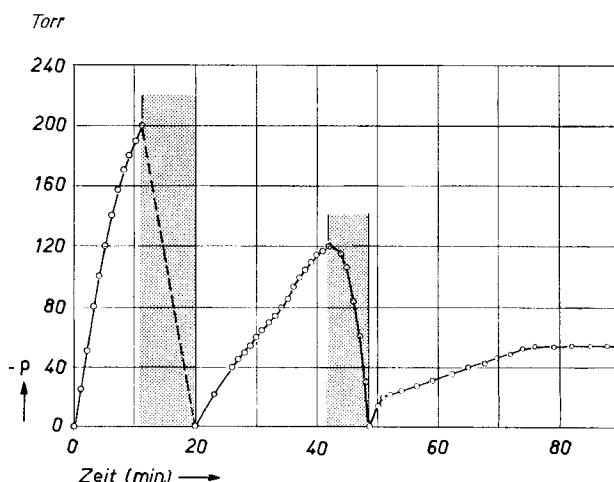


Fig. 3. Druckabnahme als Funktion der Zeit, während der Synthese von XeF_4
Während der schraffierten Bereiche wurde F_2 nachgefüllt

²⁾ Nach H. MOISSAN, Das Fluor und seine Verbindungen, Berlin 1900, S. 278, die beste Methode, um gleichzeitig alle Feuchtigkeit und organische Verunreinigungen, die später ebenfalls HF liefern würden, von der Glasoberfläche zu entfernen.

nicht kondensierbare Gasrest beträgt 3% des eingesetzten Xe. Der Tripelpunktsdruck ist jedoch verschieden von Xe. Über die massenspektrometrische Analyse wird in anderem Zusammenhang berichtet.

In weniger als zwei Std. lassen sich mit dieser Methode ca. 20 g XeF_4 herstellen. Die Ampulle (1) mit Zerschlagsventil und der Hauptmenge des Produktes zeigt eine hellblaue TESLA-Entladung. XeF_4 sublimiert darin bei Zimmertemperatur an Orte, wo sich grössere Kristalle befinden, die in kurzer Zeit zu Längen von einigen mm wachsen.

2. Chemische Eigenschaften von XeF_4 . – Bisher sind erst wenige chemische Eigenschaften des XeF_4 und anderer Edelgasverbindungen bekannt geworden.

XeF_4 soll sich nach Aussage seiner Entdecker[1] in Glasampullen über eine Woche unverändert halten. Tatsächlich kann man aber schon nach einem Tag bei Zimmertemperatur ausser einer Rekristallisation zu grösseren Kristallen die Bildung eines leichterflüchtigen Gases beobachten. Die ursprünglich hellblaue TESLA-Entladung wird zuerst intensiver und unterbleibt schliesslich. Allmählich wird die Pyrexoberfläche angegriffen und leicht getrübt. Dies trifft für ganz saubere und bei erhöhter Temperatur fluorierte Ampullen (mit Zerschlagsventil) zu. Wenn das Gas fortgepumpt wird, stellt sich in einem Tag wieder dasselbe Phänomen ein. Die massenspektrometrische Analyse des entstandenen Gases ergibt: O_2 , SiF_4 .

XeF_4 raucht und erwärmt sich an der Luft gemäss der bekannten sofort einsetzenden Hydrolyse zu $\text{Xe}(\text{OH})_4$ [7]. Wird ein bereits der Luft ausgesetzter Kristall auf Papier gebracht, so verkohlt dieses sofort, meist unter Entflammung. Beim Vermengen mit Aktivkohle beginnt diese spontan zu glimmen.

XeF_4 lässt sich zwischen Aluminiumfolien durch Hammerschlag auf einen stählernen Ambos nicht detonieren (nach WATERS & GRAY [8] ist es vermutlich eine exotherme Verbindung). Hingegen ergeben Gemenge von XeF_4 mit Rohrzucker oder Schwefel, ähnlich wie bei KClO_3 , schon bei leichtem Schlag heftige Detonationen. Auf Watte oder Papier gebrachtes, ganz trockenes XeF_4 verpufft beim Erwärmen. In Pyrexglas erhitztes XeF_4 bringt Leuchtgas spontan zur Entflammung; ein grüner Flammensaum bildet sich aus (BF_3 aus Glas). Beim Erhitzen von XeF_4 im Pt-Tiegel ist die Flamme ohne leuchtenden Saum; Pt wird angegriffen unter Entwicklung von gelbbraunem PtF_4 (evtl. sogar PtF_6).

Mit Wasser[7], Eisessig, konz. HNO_3 , H_2SO_4 tritt Reaktion ein, wobei sich XeF_4 löst. Wir untersuchen besonders das Verhalten mit Essigsäure oder Essigsäure-anhydrid genauer, bei der ein kristalliner Festkörper, möglicherweise Xe-Acetat, auftritt.

In den folgenden organischen Lösungsmitteln löst sich XeF_4 nicht, und es tritt auch keine Reaktion ein: CCl_4 , CS_2 (!), $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (!), Cyclohexan.

Mit Tetrahydrofuran, Dioxan und Äthanol tritt spontane Entflammung ein, evtl. Explosion im Dampf. Aceton reagiert nicht sofort; nach einiger Zeit schäumt die Flüssigkeit auf, wobei sich XeF_4 löst. In Benzol löst sich XeF_4 langsam auf, wobei sich die Farbe der Flüssigkeit über gelbbraun bis schwarz ändert. Cyclopentadien entflammt sich spontan.

In wasserfreiem HF löst sich XeF_4 und kann unverändert daraus zurückgewonnen werden [5a].

Gemäss der stark polaren Natur der Xe-F-Bindung – anomale grosse Verdampfungswärme[9], Festkörperstruktur[10], Bindungsmodelle[11] – löst es sich nicht in unpolaren oder schwach polaren Lösungsmitteln. Mit stärker polaren tritt Reaktion ein, ausser mit HF. Nach MALM, SHEFT & CHERNICK[5a] hat XeF_4 keine elektrophilen Eigenschaften gegenüber F^- , d.h. die Bildung eines XeF_8^{2-} -Komplexes unterbleibt in flüssigem HF. Nach Vorversuchen von R. TAUBENEST in unserem Labor fehlt XeF_4 aber auch merkliches nucleophiles Verhalten gegenüber $\text{BF}_3^3)$, wie das schon von Xe selbst bekannt ist[12]. Das positiv polarisierte Zentralatom ist also sowohl gegenüber Elektronenaufnahme wie -abgabe gut abgeschirmt. Für diese Sachverhalte kann eine relativ grosse Kompaktheit der Orbitale, welche die beiden einsamen Elektronenpaare enthalten, verantwortlich gemacht werden, was im Rahmen des Bindungsmodells von RUNDLE [13] erklärt wird.

Wir danken Herrn Dr. R. H. GILLETTE, EUROPEAN RESEARCH ASSOCIATES S. A., Bruxelles, für die Überlassung von 5 l Xenon. Die vorliegende Arbeit wurde vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekt A 92) unterstützt, wofür wir bestens danken.

SUMMARY

A method for continuous preparation of XeF_4 is described. Several chemical properties of the substance are qualitatively studied. Among these a reaction with acetic acid or acetic anhydride leads to a crystalline compound, whereas the product formed between XeF_4 and BF_3 yields a violet solid, stable below -100°C .

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. H. CLAASSEN, H. SELIG & J. G. MALM, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 3593 (1962).
- [2] J. H. HOLLOWAY & R. D. PEACOCK, *Proc. chem. Soc.* **1962**, 389.
- [3] R. HOPPE, W. DÄHNE, H. MATTAUCh & K. M. RÖDDEr, *Angew. Chem.* **74**, 903 (1962).
- [4] E. SCHUMACHER & M. SCHAEFER, *Helv.* **47**, 144 (1964).
- [5] a) J. G. MALM, J. SHEFT & C. L. CHERNICK, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 110 (1963); b) E. E. WEAVER, B. WEINSTOCK & C. P. KNOP, *ibid.* **85**, 111 (1963).
- [6] H. H. CLAASSEN, C. L. CHERNICK & J. G. MALM, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 1927 (1963).
- [7] N. BARTLETT & P. R. RAO, *Science* **139**, 506 (1963).
- [8] J. H. WATERS & H. B. GRAY, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 825 (1963).
- [9] J. JORTNER, E. G. WILSON & St. A. RICE, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 814 (1963).
- [10] St. SIEGEL & E. GEBERT, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 240 (1963); H. A. LEVY & P. A. AGRON, *ibid.* **85**, 241 (1963); D. H. TEMPLETON, A. ZALKIN, J. D. FORESTER & St. M. WILLIAMSON, *ibid.* **85**, 242 (1963); J. H. BURNS, *J. physic. Chemistry* **67**, 536 (1963); J. H. BURNS, R. D. ELLISON & H. A. LEVY, *ibid.* **67**, 1569 (1963).
- [11] Siehe Referat von P. HEMMERICH, *Chimia* **17**, 289 (1963); ausserdem: L. L. LOLN & W. N. LIPSCOMB, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 240 (1963); R. T. SANDERSON, *Inorg. Chemistry* **2**, 660 (1963); J. JORTNER, St. A. RICE & E. G. WILSON, *J. chem. Physics* **38**, 2302 (1963).
- [12] Vgl. E. WIBERG & K. KARBE, *Z. anorg. allg. Chem.* **256**, 307 (1948).
- [13] R. E. RUNDLE, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 812 (1963); vgl. auch JORTNER, RICE & WILSON[11].

³⁾ XeF_4 wird in BF_3 -Atmosphäre von Raumtemperatur umsublimiert. Es tritt keine messbare Druckerniedrigung ein. Das kondensierte, flüssige BF_3 färbt sich jedoch unter Aufnahme von XeF_4 blau, was wir noch genauer untersuchen.