

546. 162 : 546. 295 : 546. 296

ФТОРИДЫ КСЕНОНА И РАДОНА

A. B. Нейдинг

До недавнего времени считалось общепринятым, что так называемые инертные, или благородные, газы — гелий, неон, аргон, криптон, ксенон и радон — резко отличаются от всех других элементов тем, что не реагируют химически ни друг с другом, ни с какими-либо иными веществами. В силу этой особенности они занимают в Периодической системе особое место — нулевую группу.

Попытки опровергнуть представление об инертности элементов нулевой группы предпринимались не раз. Так, например, в литературе появлялись сообщения о существовании «соединений» гелия с некоторыми металлами (ртутью, вольфрамом, платиной, палладием, висмутом, железом и др.), однако маловероятно, что в этих случаях имело место химическое взаимодействие.

Были получены клатратные соединения аргона, криптона и ксенона с β -гидрохиноном, фенолом и водой¹⁻⁴. Известно, что и в таких веществах нет химического взаимодействия между кристаллической решеткой соединения, образующего клатрат, и газообразной молекулой, заключенной в пустотах этой решетки⁵.

Сообщения о получении соединений инертных газов с молекулами, обладающими сильными электроноакцепторными свойствами, например, BF_3 или $\text{B}(\text{CH}_3)_3$, в дальнейшем не подтвердились⁶.

Обнаруженные в электрическом разряде полосатые спектры были приписаны молекулам XeO и KrO , но соответствующие устойчивые соединения выделены не были⁷.

В самое последнее время появились работы, показавшие, по-видимому, что по крайней мере два инертных газа — ксенон и радон — способны образовывать химические соединения.

Первую работу в этом направлении опубликовал Бартлетт⁸, синтезировавший комплексное соединение, содержащее ксенон, XePtF_6 . Этот комплекс, полученный непосредственным взаимодействием ксенона и гексафторида платины в газовой фазе, представляет собой оранжево-желтое твердое вещество, нерастворимое в четыреххлористом углероде и имеющее при комнатной температуре ничтожно малое давление пара. В вакууме при нагревании соединение возгоняется; в результате обработки сублимата водяным паром он быстро гидролизуется с выделением ксенона и кислорода (состав выделявшегося газа установлен масс-спектрометрически) и осаждением гидратированной двуокиси платины по уравнению



По аналогии с полученным ранее Бартлеттом и Ломаном⁹ комплексом $\text{O}_2^+[\text{PtF}_6]^-$, соединению ксенона приписано строение $\text{Xe}^+[\text{PtF}_6]^-$.

Основанием для такой аналогии послужили, во-первых, одинаковый метод получения обоих соединений и сходство их формул, во-вторых, близость потенциалов ионизации молекулы кислорода (12,2 eV¹⁰) и ксенона (12, 13 eV¹⁰), что позволяет предположить возможность окисления ксенона гексафторидом платины с образованием положительного иона Xe⁺.

Оценка энергии решетки Xe⁺[PtF₆]⁻ по уравнению Капустинского¹¹ дала значение ~ 100 ккал/моль, т. е. всего на ~ 10 ккал/моль меньше, чем для O₂⁺[PtF₆]⁻. Отсюда, в предположении ионного характера соединений, для сродства гексафторида платины к электрону было найдено минимальное значение 170 ккал/моль, более чем вдвое превышающее соответствующую величину для атома фтора (~ 83 ккал/г-атом¹²).

Несколько позднее опыты Бартлетта были воспроизведены и, кроме того, было показано, что ксенон реагирует при комнатной температуре с гексафторидами рутения и плутония, но не реагирует с гексафторидами урана, нептуния и иридия¹³.

Недавно Клаассен, Селиг и Малм¹⁴ сообщили о получении тетрафторида ксенона XeF₄ — твердого вещества, устойчивого при комнатной температуре, и о предварительных исследованиях некоторых химических и физических свойств этого соединения. Несколько более подробные данные о физико-химических свойствах XeF₄ и о возможном существовании других фторидов ксенона опубликованы в появившейся вскоре работе¹³ группы исследователей (в том числе и упомянутых авторов).

Для синтеза тетрафторида ксенона смешивали под давлением одну часть ксенона и приблизительно пять частей фтора в никелевом сосуде, смесь газов нагревали при 400° в течение часа, затем быстро охлаждали на водяной бане до комнатной температуры. Определение атомного отношения фтора к ксенону в полученном веществе осуществлялось путем взвешивания никелевого сосуда до и после впуска ксенона и по окончании реакции, а также откачиванием, вымораживанием и взвешиванием непрореагировавшего фтора (при избытке фтора весь ксенон вступал в реакцию). В четырех опытах было найдено отношение F : Xe, равное 4,05; 3,92; 3,91 и 3,97, что близко соответствует формуле XeF₄. Другой способ установления состава соединения, приведший к этой же формуле, состоял в восстановлении навески анализируемого вещества водородом при 400°. Было установлено, что восстановление протекает по уравнению



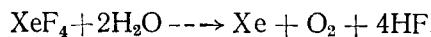
с образованием ксенона и фтористого водорода.

Тетрафторид ксенона представляет собой бесцветное твердое вещество с давлением пара ничтожно малым при -78° и равным ~ 3 мм рт. ст. при комнатной температуре. При температурах, близких к комнатной, XeF₄ легко возгоняется. Образцы XeF₄, запаянные под вакуумом в стеклянные трубки, образуют через несколько часов крупные бесцветные кристаллы.

Тетрафторид ксенона устойчив при комнатной температуре и может сохраняться довольно долго в никелевых или стеклянных сосудах. В сосуде из стекла пирекс за период, превышающий шесть недель, не было обнаружено ни разложения XeF₄, ни взаимодействия его со стеклом. В тонкостенном капилляре из стекла пирекс тетрафторид ксенона не плавится вплоть до 100°.

В результате гидролиза тетрафторида ксенона разбавленным раствором NaOH или водой образуется желтый продукт, медленно растворя-

ряющийся с образованием прозрачного бледно-желтого раствора. Анализы на содержание общего фтора находятся в согласии со следующим уравнением реакции гидролиза:



однако количество выделяющегося газа и отношение ксенона к кислороду с этим уравнением не согласуются.

Желтый щелочной раствор можно выпарить досуха при помощи нагревательной лампы без потерь ксенона. Если же раствор предварительно подкислить, то в процессе выпаривания выделяется ксенон. Эти результаты показывают, что процесс гидролиза XeF_4 протекает по сложному механизму и что в водном растворе существует соединение ксенона, возможно, в ионной форме.

Тетрафторид ксенона не растворяется в перфторгептане и не реагирует с ним, но растворяется, с взаимодействием, в бензоле. В безводном фтористом водороде XeF_4 легко растворяется, не реагируя с растворителем; при -78° растворимость меньше 1 мг/мл, а при 60° превышает 100 мг/мл. Такие растворы сохраняются без разложения в течение двух недель в полиэтиленовых сосудах. Электропроводность растворов XeF_4 во фтористом водороде невелика. Так как фтористый водород является хорошим ионизирующим растворителем, то малая электропроводность раствора XeF_4 в нем указывает на малую вероятность протекания ионных реакций и исключает возможность ионного механизма реакций фторирования.

Спектр поглощения в области от 50 000 до 400 см^{-1} разбавленного (0,2 M) раствора XeF_4 в HF не отличается заметно от спектра чистого фтористого водорода, за исключением поглощения в УФ-области, возрастающего с уменьшением длины волны.

Раствор XeF_4 во фтористом водороде является фториющим агентом средней силы, сравнимым с гексафторидом урана. При действии такого раствора на блестящую металлическую платину образуется PtF_4 и количественно выделяется ксенон. На хлорид серебра ни сухой тетрафторид ксенона, ни его раствор в HF не действуют.

Предварительное исследование ИК-спектра поглощения пара тетрафторида ксенона показало наличие интенсивной полосы при 586 см^{-1} (т. е. в той области, в которой обычно лежат частоты валентных колебаний связей фтор — металл), более слабой при 290 см^{-1} и очень слабых при 1100 и 1130 см^{-1} . Спектр комбинационного рассеяния твердого XeF_4 содержит две очень интенсивные полосы при 502 и 543 см^{-1} и, вероятно, одну слабую полосу при 235 см^{-1} . Эти результаты совместимы с плоской квадратной структурой тетрафторида ксенона, чему не противоречат также предварительные данные рентгеноструктурного исследования.

Прямое определение молекулярного веса, подтвердившее правильность формулы XeF_4 , осуществлено путем анализа образцов фторида ксенона с применением времязадерживающего масс-спектрометра. Результаты, полученные при масс-спектроскопическом исследовании, указывают также на существование и других соединений ксенона со фтором.

Масс-спектрометрически исследовались образцы, полученные различными способами. В одном случае тетрафторид ксенона был получен с применением особо чистого фтора. Масс-спектр пара образца, находившегося при комнатной температуре, показал наличие, кроме XeF_4 , соединений XeF , XeF_2 и XeF_3 . При медленном нагревании образца, замороженного при -78° , появились пики, отвечающие XeF и XeF_2 . Из полученных данных сделан вывод, что XeF_2 существует в виде устойчивого

соединения, более летучего, чем XeF_4 , тогда как XeF и XeF_3 , вероятно, представляют собой фрагменты соответственно XeF_2 и XeF_4 .

Для получения другого образца использовали обычный фтор, содержащий несколько десятых процента кислорода. Образец был извлечен из остатка после удаления почти всего тетрафторида ксенона. Более сложный, чем в предыдущем случае, спектр показал массы, соответствующие соединениям XeF , XeF_2 , XeF_3 , XeF_4 , XeO , XeOF , XeOF_2 , XeOF_3 и XeOF_4 . Авторы считают, что соединения, содержащие группу XeO , являются фрагментами оксифторидов XeOF_3 и XeOF_4 , тогда как последние существуют в виде устойчивых соединений, по летучести сравнимых с тетрафторидом ксенона.

Образование тетрафторида ксенона при взаимодействии газообразных ксенона и фтора подтвердили Холловей и Пикок¹⁵, предложившие простой метод получения XeF_4 с выходом 30—50% в проточной системе.

Взаимодействие ксенона со фтором (в молярном отношении 1:2) происходит и при облучении смеси этих газов при комнатной температуре кварцевой ртутной лампой высокого давления¹³.

Бесцветный кристаллический конденсат состава, близкого к XeF_2 , образуется при действии электрического разряда на смесь ксенона со фтором (в объемном отношении 1:2) при комнатной температуре в кварцевом сосуде¹⁶.

Смайсу¹⁷ удалось получить XeF_2 взаимодействием ксенона (парциальное давление 60 мм рт. ст.) со фтором (240 мм рт. ст.) в циркуляционной системе (циркуляция 8 часов) при 400° и выше. Соединение идентифицировано по масс-спектру.

Дифторид ксенона — бесцветное твердое вещество с давлением пара ~3 мм рт. ст. при комнатной температуре, легко сублимирующееся в обычных условиях с образованием ромбоэдрических кристаллов. В ИК-спектре XeF_2 имеются две ветви: R-ветвь с максимумом при 566 см^{-1} и P-ветвь с максимумом при 550 см^{-1} . На основании спектральных данных сделан вывод о линейности и симметричности молекулы XeF_2 ; расстояние $\text{Xe}-\text{F}$ оценено в 1,7 Å.

Вскоре появились сообщения о синтезе гексафторида ксенона^{18, 19} взаимодействием газообразных компонентов при 300—450° в аппаратуре из никеля¹⁸ и нержавеющей стали¹⁹. Формула XeF_6 была установлена химическим анализом. Масс-спектрометрическое исследование¹⁸ показало наличие XeF_6 и некоторых его фрагментов.

Гексафторид ксенона представляет собой устойчивое при комнатной температуре бесцветное твердое вещество с давлением пара 6—7,5 мм рт. ст. при 0° и 27—30 мм рт. ст. при 20—25°. С водой и водородом XeF_6 бурно реагирует при комнатной температуре, но растворяется без взаимодействия в безводном фтористом водороде.

В ИК-спектре гексафторида ксенона обнаружена интенсивная полоса при 610—612 см^{-1} . Из спектральных данных сделан вывод¹⁹ о симметричности структуры молекулы XeF_6 .

Вслед за работами, посвященными соединениям ксенона, появилось сообщение Фильдса, Стейна и Зирина²⁰ об исследовании реакции следов радона со фтором. Эти авторы установили, что радон образует устойчивый фторид, менее летучий, чем XeF_4 .

Газообразный радон (Rn^{222}), собранный из водного раствора хлорида радия, пропускали через осушительную трубку с перхлоратом магния и металлическую вакуумную линию и замораживали в ловушке при —195°. При нагревании этой ловушки до —78° радон переходил под вакуумом в другие части вакуумной линии, охлажденные до —195°. Положение радона определяли по 1,8 MeV гамма-активности дочернего Bi^{214} ($T_{1/2} = 19,7$ мин.).

В первых опытах по получению фторида 5,1 μ кюри радона конденсировали в никелевом сосуде емкостью 5 cm^3 , под давлением 300 мм рт. ст. прибавляли фтор, и смесь нагревали при 400° в течение 30 минут. Затем сосуд охлаждали до —78°, избыток фтора откачивали и улавливали при —195°. При этом было отмечено значительное уменьшение летучести продукта по сравнению с исходным радоном: при давлении $2 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. и постепенном нагревании до 150° радон не выделялся, а при 230—250° часть радона удалилась из сосуда и сконденсировалась на выходном кране при температуре $\sim 100^\circ$.

Для проверки, не изменяется ли поведение радона в присутствии макроскопических количеств носителя, фторированию подвергли смесь ксенона с радоном. В никелевый сосуд емкостью 7 cm^3 помещали 87 μ кюри радона, прибавляли ксенон (парциальное давление 100 мм рт. ст.) и фтор (парциальное давление 1200 мм рт. ст.) и нагревали при 400° в течение 25 минут. После охлаждения сосуда до —78° избыток фтора откачивали, и сосуд нагревали до 50°, в результате чего фторид ксенона возгонялся в вакууме и переходил в ловушку при —195°. Менее летучий фторид радона оставался в сосуде и удалялся только после нагрева до 250°.

Контрольными опытами было показано, что чистый радон не реагирует со стенками никелевого сосуда при нагревании до 400°.

Состав образующегося фторида радона авторам пока установить не удалось. Из химических свойств этого соединения известно только, что оно количественно восстанавливается водородом до элементарного радона. При 200° реакция с водородом не идет, но при 500° и давлении водорода 800 мм рт. ст. полное восстановление происходит за 15 минут.

Приведенные экспериментальные данные представляют значительный интерес, но имеющегося материала, к сожалению, недостаточно для того, чтобы попытаться сделать какие-либо определенные выводы о строении описанных соединений. Для решения этих вопросов необходимо дальнейшее изучение физико-химических свойств фторидов ксенона и радона, в особенности магнитных свойств и структуры.

В связи с сообщениями о синтезе соединений инертных газов со фтором представляет, по-видимому, интерес даже приближенное сопоставление инертных газов и галогенов по их электроотрицательности, т. е., согласно Мулликену²¹, по сумме потенциалов ионизации и сродства к электрону. Соответствующие данные¹² приведены в табл. 1. Для атомов инертных газов величины сродства к электрону приближенно приняты равными нулю; известные данные для гелия, неона и аргона (соответственно —0,53; —0,8 и —1,0 eV¹²) показывают, что при этом существенной ошибки не допущено.

Как видно из таблицы, при переходе от неона к аргону происходит резкое изменение потенциала ионизации и соответственно электроотрицательности, и, начиная с аргона, инертные газы менее электроотрицательны, чем фтор, хлор и бром, а ксенон и радон — даже чем иод.

С другой стороны, известно, что, начиная с аргона, атомы инертных

ТАБЛИЦА 1

Элемент	Потенциал ионизации, eV	Сродство к электрону, eV	Электроотрицательность, eV
F	17,418	3,62	21,038
Cl	13,01	3,82	16,83
Br	11,84	3,54	15,38
J	10,44	3,23	13,67
He	24,58	~0	~24—25
Ne	21,559	~0	~21—22
Ar	15,755	~0	~15—16
Kr	13,996	~0	~13—14
Xe	12,127	~0	~12
Rn	10,745	~0	~10—11

газов имеют незаполненные nd -электронные уровни (где $n=3$ у аргона, 4 у криптона и т. д.). Оба эти обстоятельства могут, при создании соответствующих условий, благоприятствовать образованию химических соединений инертных газов.

Как было отмечено выше, не располагая достаточным экспериментальным материалом, трудно высказывать какие-либо суждения о природе фторидов ксенона и радона. Тем не менее, самый факт появления ряда сообщений о синтезе этих соединений не может не способствовать возникновению различных гипотез, пытающихся объяснить образование химических связей атомами инертных газов.

Первый шаг в этом направлении сделал Аллен²², качественно рассмотревший влияние корреляции в парах электронов с антипараллельными спинами (α и β) на геометрическое распределение электронной плотности в атоме ксенона. Аллен считает, что эта корреляция обуславливает некоторое пространственное разделение облаков трех p_a -электронов и трех p -электронов с нарушением сферической симметрии; при этом имеется тенденция к приближительно октаэдрическому относительному расположению p -электронов с чередованием спинов четырех электронов по экватору и с антипараллельными спинами двух электронов на полярной оси (при s -электронах, более близких к p -электронам на полярной оси).

Четыре электрона (два со спином α и два со спином β), расположенные по экватору, могут, согласно Аллену, образовывать связи с атомами галогенов. В случае образования тетрафторида ксенона два электрона атомов фтора должны иметь спин α , а два — спин β ; в результате молекула XeF_4 должна быть диамагнитной.

Из представлений Аллена вытекает плоская квадратная конфигурация молекулы XeF_4 , что находится в согласии с предварительными данными спектроскопического исследования тетрафторида ксенона¹³. В самых общих чертах Аллен рассматривает также возможность образования XeF_2 и оксифторидов ксенона.

В другой работе Аллен и Хоррокс²³ использовали для качественного описания фторидов и оксифторидов ксенона представления в терминах электронных пар. Для XeF_4 они рассматривают систему из 12 электронов (механизм образования такой системы не обсуждается), образующих 6 пар. На основе электростатических представлений, авторы предлагают следующую модель молекулы XeF_4 : молекула представляет собой правильный октаэдр, в центре которого находится атом Xe, по углам квадрата — 4 атома F, а в двух других вершинах — две неподеленные электронные пары. Такой структуре отвечает гибридизация d^2sp^3 . Расстояние Xe—F в XeF_4 оценено в 1,97 Å.

Для XeF_2 аналогичные рассуждения приводят к структуре тригональной бипирамиды (гибридизация dsp^3 или d^3sp) с атомом Xe в центре, тремя неподеленными парами в вершинах треугольника в плоскости и двумя атомами F в вершинах над и под плоскостью треугольника.

Образование оксифторидов XeF_4O и XeF_4O_2 (в случае XeF_4) и XeF_2O , XeF_2O_2 и XeF_2O_3 (в случае XeF_2) может быть, согласно Аллену, осуществлено в результате заполнения электронных оболочек атомов кислорода неподеленными электронными парами фторидов.

Совсем недавно появилась работа Рэндла²⁴, который качественно обсудил связь во фторидах ксенона с позиций метода молекулярных орбит и предложил для этих соединений трехцентровые четырехэлектронные связи без участия d -электронов. Путем сопоставления XeF_4 с JF_5 Рэндл оценил некоторые термодинамические величины для XeF_4 и нашел расстояние Xe—F в XeF_4 равным $\sim 1,96$ Å.

Не располагая достаточным экспериментальным материалом, трудно сказать, насколько эти гипотезы соответствуют действительности. Однако интенсивное развитие исследований соединений инертных газов дает основания надеяться, что в ближайшее время мы будем располагать достаточным материалом для более детального обсуждения строения этих интересных веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Никитин, М. П. Ковалевская, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 24.
2. H. M. Powell, J. Chem. Soc., 1948, 61.
3. H. M. Powell, Там же, 1950, 300.
4. H. M. Powell, Там же, 1950, 468.
5. L. Mandelcorn, Chem. Revs., 59, 827 (1959).
6. F. A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry. A Comprehensive Text, New-York, 1962.
7. C. D. Cooper, G. C. Cobb, E. L. Tolnas, J. Mol. Spectroscopy, 7, 223 (1961).
8. N. Bartlett, Proc. Chem. Soc., 1962, 218.
9. N. Bartlett, D. H. Lohmann, Там же, 1962, 115.
10. Field, Franklin, Electron Impact Phenomena, New-York, 1957.
11. А. Ф. Капустинский, Quart. Revs., 10, 284 (1956).
12. Справочник химика, том. I, Госхимиздат, 1962.
13. C. L. Chernick, H. H. Claassen, P. R. Fields, H. H. Nutman, J. G. Malm, W. M. Manning, M. S. Matheson, L. A. Quartermann, F. Schreiner, H. H. Selig, I. Sheft, S. Siegel, E. N. Sioth, L. Stein, M. H. Studier, J. L. Weeks, M. H. Zirin, Science, 138, 136 (1962).
14. H. H. Claassen, H. Selig, J. G. Malm, J. Am. Chem. Soc., 84, 3593 (1962).
15. J. H. Holloway, R. D. Peacock, Proc. Chem. Soc., 1962, 389.
16. R. Hoppe, W. Dähne, H. Mattauch, K. M. Rödder, Angew. Chem., 74, 903 (1962).
17. D. F. Smith, J. Chem. Phys., 38, 270 (1963).
18. J. G. Malm, I. Sheft, C. L. Chernick, J. Am. Chem. Soc., 85, 110 (1963).
19. E. E. Weaver, B. Weinstock, C. P. Клор, Там же, 85, 111 (1963).
20. P. R. Fields, L. Stein, M. H. Zirin, J. Am. Chem. Soc., 84, 4164 (1962).
21. R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., 2, 782 (1934).
22. L. C. Allen, Science, 138, 892 (1962).
23. L. C. Allen, W. Horrocks, J. Am. Chem. Soc., 84, 4344 (1962).
24. R. E. Rundle, Там же, 85, 112 (1963).