

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. 148ff., 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. 32ff.; 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

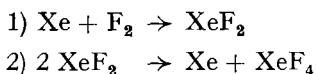
(20. XI. 63)

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]<sup>1)</sup> und späteren Modifikationen, z. B. von HOLLOWAY & PEACOCK [2], entsteht  $XeF_4$  rein thermisch beim Aufheizen eines Gasgemischs von Xe und überschüssigem  $F_2$  auf etwa 400°. Über die Kinetik der Reaktion ist noch nichts bekannt geworden.

<sup>1)</sup> 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  $-78^\circ$  auf.

Wir verwenden eine Umlaufapparatur. Das (Xe:F<sub>2</sub> = 1:3)-Gemisch wird bei Atmosphärendruck mit einer Umlaufpumpe durch einen mit Ni-Blechstücken gefüllten, auf  $560^\circ$  geheizten Röhrenofen geblasen. In einer anschließenden Kühlfalle auf  $0^\circ$  kann das XeF<sub>4</sub> kristallin aufgefangen werden. Pro Stunde lassen sich 11 g hochreines XeF<sub>4</sub> herstellen. Die isolierte Ausbeute an XeF<sub>4</sub> 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  $0^\circ$ , 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

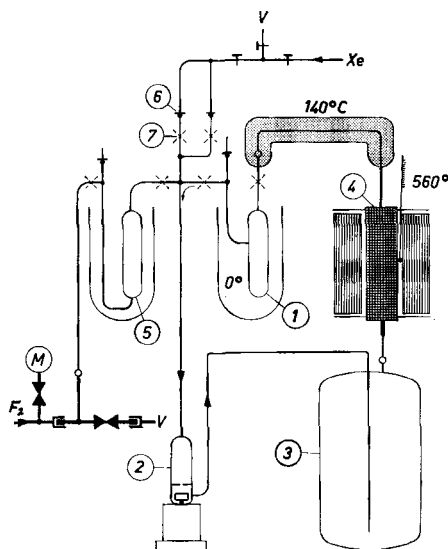


Fig. 1. Apparatur zur Darstellung von XeF<sub>4</sub>. (1) Glaskühlfalle auf  $0^\circ\text{C}$ ; (2) Teflon-Umlaufpumpe mit magnetischem Rührwerk; (3) Vorratsballon von 4,4 l; (4) Röhrenofen aus Monel, mit Ni-Blech gefüllt; (5) Kühlfalle; (6) Zerschlagsventil; (7) vorbereitete Abschmelzstelle

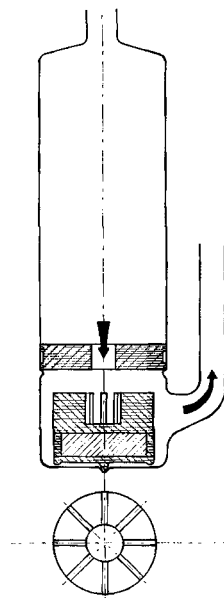


Fig. 2. Umlaufpumpe. In den Teflonrotor ist ein mit Teflon überzogenes Magnetstäbchen eingelassen

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  $\text{XeF}_4$  durch ein Heizband auf  $140^\circ$  verhindert. Die Kühlfalle (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 Zentrifugalglases ist die darüber angebrachte, mit zentralem Loch versehene Teflonscheibe wesentlich.

12) *Die  $\text{XeF}_4$ -Darstellung.* Vor Beginn der Darstellung wird die zuvor hochevakuierte und ausgeheizte Apparatur bei aufgeheiztem Ofen und laufender Umlaufpumpe mit reinem  $\text{F}_2$  gefüllt (vgl. [4]), um Spuren von Feuchtigkeit oder von organischen Stoffen zu entfernen<sup>2)</sup>. Hierauf pumpt man das  $\text{F}_2$  fort und spült zweimal mit  $\text{N}_2$  (in fl.- $\text{O}_2$ -Falle getrocknet) nach. Die so präparierte Glasapparatur wird von  $\text{F}_2$  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  $\text{F}_2$  bis zu Atmosphärendruck eingelassen. Nun wird die Umlaufpumpe in Betrieb genommen, worauf sofort  $\text{XeF}_4$  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  $\text{XeF}_4$  gebildet worden. Man füllt mit  $\text{F}_2$  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 Kühlfalle (5) mit fl.  $\text{N}_2$  eingekühlt, Kühlfalle (1) auf  $25^\circ$  aufgewärmt, um spurenweise gebildetes  $\text{XeF}_6$  (leichter flüchtig als  $\text{XeF}_4$  [5][6]) zu entfernen, und das überschüssige  $\text{F}_2$  abgepumpt. Dabei kondensiert sich etwas  $\text{XeF}_4$  in der Falle (5), entsprechend dem  $\text{XeF}_4$ -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 Kühlfalle (5) werden schliesslich die Kühlfallen (1) und (5) an den vorbereiteten Abschmelzstellen abgestochen.

Das  $\text{XeF}_4$  in Kühlfalle (5) wird zurückgewonnen durch Aufwärmen der Falle auf  $-80^\circ$  und Entnahme des dabei entstehenden Gases in eine Ampulle an der Glasapparatur B[4]. Der bei  $-80^\circ$

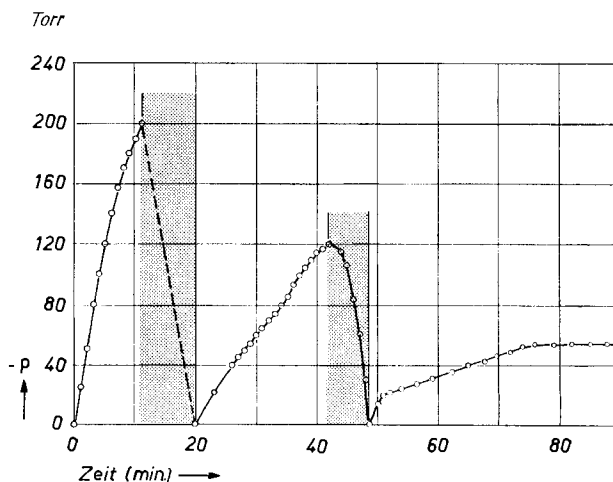


Fig. 3. Druckabnahme als Funktion der Zeit, während der Synthese von  $\text{XeF}_4$   
Während der schraffierten Bereiche wurde  $\text{F}_2$  nachgefüllt

<sup>2)</sup> 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  $\text{XeF}_4$  herstellen. Die Ampulle (1) mit Zerschlagsventil und der Hauptmenge des Produktes zeigt eine hellblaue TESLA-Entladung.  $\text{XeF}_4$  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  $\text{XeF}_4$ .** – Bisher sind erst wenige chemische Eigenschaften des  $\text{XeF}_4$  und anderer Edelgasverbindungen bekannt geworden.

$\text{XeF}_4$  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 Rekrystallisation 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 fluoridierte 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:  $\text{O}_2$ ,  $\text{SiF}_4$ .

$\text{XeF}_4$  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.

$\text{XeF}_4$  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  $\text{XeF}_4$  mit Rohrzucker oder Schwefel, ähnlich wie bei  $\text{KClO}_3$ , schon bei leichtem Schlag heftige Detonationen. Auf Watte oder Papier gebrachtes, ganz trockenes  $\text{XeF}_4$  verpufft beim Erwärmen. In Pyrexglas erhitztes  $\text{XeF}_4$  bringt Leuchtgas spontan zur Entflammung; ein grüner Flammensaum bildet sich aus ( $\text{BF}_3$  aus Glas). Beim Erhitzen von  $\text{XeF}_4$  im Pt-Tiegel ist die Flamme ohne leuchtenden Saum; Pt wird angegriffen unter Entwicklung von gelbbraunem  $\text{PtF}_4$  (evtl. sogar  $\text{PtF}_6$ ).

Mit Wasser [7], Eisessig, konz.  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tritt Reaktion ein, wobei sich  $\text{XeF}_4$  löst. Wir untersuchen besonders das Verhalten mit Essigsäure oder Essigsäureanhydrid genauer, bei der ein kristalliner Festkörper, möglicherweise Xe-Acetat, auftritt.

In den folgenden organischen Lösungsmitteln löst sich  $\text{XeF}_4$  nicht, und es tritt auch keine Reaktion ein:  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$  (!),  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  (!), 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  $\text{XeF}_4$  löst. In Benzol löst sich  $\text{XeF}_4$  langsam auf, wobei sich die Farbe der Flüssigkeit über gelbbraun bis schwarz ändert. Cyclopentadien entflammt sich spontan.

In wasserfreiem HF löst sich  $\text{XeF}_4$  und kann unverändert daraus zurückgewonnen werden [5a].

Gemäss der stark polaren Natur der Xe-F-Bindung – anomal 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  $\text{XeF}_4$  keine elektrophilen Eigenschaften gegenüber  $\text{F}^-$ , d. h. die Bildung eines  $\text{XeF}_6^{2-}$ -Komplexes unterbleibt in flüssigem HF. Nach Vorversuchen von R. TAUBENEST in unserem Labor fehlt  $\text{XeF}_4$  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  $\text{XeF}_4$  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  $\text{XeF}_4$  and  $\text{BF}_3$  yields a violet solid, stable below  $-100^\circ\text{C}$ .

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. phys. Chem. *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].

<sup>3)</sup>  $\text{XeF}_4$  wird in  $\text{BF}_3$ -Atmosphäre von Raumtemperatur umsublimiert. Es tritt keine messbare Druckerniedrigung ein. Das kondensierte, flüssige  $\text{BF}_3$  färbt sich jedoch unter Aufnahme von  $\text{XeF}_4$  blau, was wir noch genauer untersuchen.