

Zur Chemie des Xenons, 1. Mitt.:

Xenon(II)-bis(pentafluoro-orthotellurat), $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$

Von

F. Sladky

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Innsbruck

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 31. März 1970)

Pentafluoro-orthotellursäure, HOTeF_5 , reagiert mit Xenondifluorid unter HF-Abspaltung quantitativ zu Xenon(II)-bis(pentafluoro-orthotellurat), $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ (Schmp.: 35—37° C). Die Verbindung ist bis etwa 130° C thermisch stabil, oberhalb dieser Temperatur zerfällt sie hauptsächlich in Bis(pentafluorotellur)oxid, $\text{F}_5\text{TeOTeF}_5$, Sauerstoff und Xenon. Massenspektroskopisch konnten jedoch auch Bis(pentafluorotellur)peroxid, $\text{F}_5\text{TeOOTeF}_5$ und Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{F}_5\text{Te}(\text{OTeF}_4)_x\text{OTeF}_5$ ($x = 1, 2$) als Zerfallsprodukte nachgewiesen werden. Röntgen-Einkristalluntersuchungen zeigen, daß $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ eben (in bezug auf das TeOXeOTe -Skelett) gebaut ist und die F_5TeO -Gruppen in *trans*-Stellung angeordnet sind. Das Massen-, Infrarot-, Laser-Raman- und ^{19}F -KMR-Spektrum werden untersucht.

Xenon Chemistry, I: $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$

Xenon(II)-bis(pentafluoro-orthotellurate), $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ (M.P. 35—37° C), is formed in quantitative yield in the reaction of pentafluoro-orthotelluric acid, HOTeF_5 , with Xenondifluoride. HF is evolved during the reaction. $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ is thermally stable up to 130° C. Above this temperature it mainly decomposes to bis(pentafluoro-tellurium)oxide, $\text{F}_5\text{TeOTeF}_5$, oxygen and xenon. Mass-spectroscopically, however, bis(pentafluoro-tellurium)peroxide and compounds of the general composition $\text{F}_5\text{Te}(\text{OTeF}_4)_x\text{OTeF}_5$ ($x = 1, 2$) have been identified as minor decomposition products. X-ray single crystal analysis proves the TeOXeOTe entity to be planar and the F_5TeO groups in *trans*-position. Results of mass-, infrared-, laser-Raman- and ^{19}F -NMR-spectroscopy are given.

Einführung

Die Auswahl an Liganden für die Bildung von Edelgasverbindungen ist klein¹. Bis vor kurzem hielt man nur die elektronegativen

¹ N. Bartlett, Endeavour 22, 3 (1964); H. Selig, Halogen Chemistry, ed. V. Gutmann, Academic Press, New York, 1967, Vol. I, 403.

Liganden Fluor und unsubstituierten Sauerstoff für geeignet, Edelgasverbindungen zu bilden, die unter normalen Druck- und Temperaturverhältnissen stabil sind. Für Xenon(II) traf dies um so mehr zu, da Xenondifluorid² die einzige bekannte Verbindung darstellte. Xenomonoxid ist unbekannt, Xenondichlorid konnte nur bei 20° K infrarotspektroskopisch³ und massenspektroskopisch⁴ charakterisiert werden.

Erst 1968 gelang es *Bartlett* und *Sladky*⁵ im Zuge einer Untersuchung des oxydierenden Verhaltens von XeF₂⁶, die Verbindungen Xenon(II)-fluorid-fluorosulfat und Xenon(II)-fluorid-perchlorat darzustellen. Die dabei verwendete präparative Methode konnte auf die Darstellung von Xe(OSO₂F)₂ und Xe(OCIO₃)₂ erweitert werden⁷.

Tabelle 1. Verbindungen der allgemeinen Formeln FXeOR und Xe(OR)₂

	Schmp., °C	thermische Stabilität (Zersetzungs- temp., °C)	Literatur
FXeOSO ₂ F	36,6	20	5, 7
Xe(OSO ₂ F) ₂	43—45	20	7
FXeOCIO ₃	16,5	20	5, 7
Xe(OCIO ₃) ₂	—	20	7
Xe(OTeF ₅) ₂	35—37	150	diese Arbeit
FXeOTeF ₅	— 15	150	8
FXeOC(O)CF ₃	—	explosiv	8
Xe[OC(O)CF ₃] ₂ *	—	ab — 20	
[XeOTeF ₅] ⁺ [AsF ₆] ⁻	160	200	9

* *J. I. Musher* [J. Amer. Chem. Soc. **90**, 7371 (1968)] beschrieb kürzlich farblose Festsubstanzen, die er bei der Umsetzung von XeF₂ mit CF₃COOH bzw. CH₃COOH erhielt, als Xenon(II)trifluoroacetate bzw. Xe(II)acetate. Aus den präparativen Angaben (Überschuß an Säure) kann geschlossen werden, daß es sich dabei um Xe(OOCCH₃)₂ und Xe(OOCCF₃)₂ gehandelt haben könnte.

² *R. Hoppe, H. Mattauch, K. M. Rödder und W. Dähne*, Z. anorg. allgem. Chem. **324**, 214 (1963).

³ *L. Y. Nelson und G. C. Pimentel*, Inorg. Chem. **6**, 1758 (1967).

⁴ *H. Meinert*, Z. Chem. **6**, 71 (1966).

⁵ *N. Bartlett und F. Sladky*, Vortrag, 2. Europäisches Fluorsymposium, 28. bis 31. August 1968, Göttingen.

⁶ *N. Bartlett und F. Sladky*, Chem. Comm. **1968**, 1046.

⁷ *N. Bartlett, M. Wechsberg, F. Sladky, P. A. Bulliner, G. R. Jones und R. D. Burbank*, Chem. Comm. **1969**, 703.

⁸ *F. Sladky*, 2. Mitt. zur Chemie des Xenons, Mh. Chem. **101**, 1571.

⁹ *F. Sladky*, 3. Mitt.: Zur Chemie des Xenons, Mh. Chem. **101**, 1577.

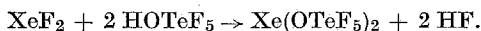
Eine Röntgen-Einkristallstrukturanalyse von FXeOSO_2F bestätigte⁷ die Zweibindigkeit des Xenons in dieser Verbindung.

In Tab. 1 sind alle nunmehr dargestellten Verbindungen der allgemeinen Formeln FXeOR und Xe(OR)_2 zusammengefaßt.

Über die Xenon(II)-pentafluoro-orthotellurate¹⁰ und das Xenon(II)-bis(trifluoroacetat)¹¹ wurde bereits kurz berichtet.

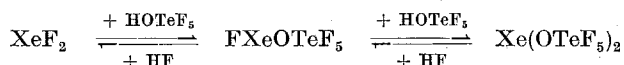
Ergebnisse und Diskussion

XeF_2 reagiert mit Pentafluoro-orthotellursäure, HOTeF_5 ¹², unter HF-Abspaltung praktisch quantitativ (bezogen auf XeF_2) zu Xenon(II)-bis(pentafluoro-orthotellurat), $\text{Xe(OTeF}_5)_2$.



Die Reaktion kann jedoch nicht mit stöchiometrischen Mengen zu Ende geführt werden, sondern ein mehrfach molarer Überschuß an HOTeF_5 muß portionsweise zugegeben und der jeweils gebildete Fluorwasserstoff abgesaugt werden, um reines $\text{Xe(OTeF}_5)_2$ zu erhalten.

Als Zwischenprodukt tritt Xenon(II)fluorid-pentafluoro-orthotellurat, FXeOTeF_5 , auf:



$\text{Xe(OTeF}_5)_2$ (ber. Molekulargewicht 608,46) ist eine farblose Festsubstanz, Schmp. 35–37° C, mit einem unangenehmen, Übelkeit erregenden Geruch. Der Dampfdruck bei Raumtemp. ist kleiner als 1 Torr. Die Verbindung kann jedoch in einem dynamischen Vakuum von 0,001 Torr bei Raumtemp. unzersetzt sublimiert werden.

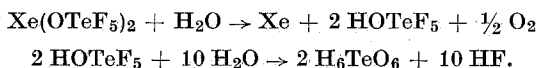
$\text{Xe(OTeF}_5)_2$ löst sich ausgezeichnet in CCl_4 und Acetonitril. Lösungen in CCl_4 sind auch über längere Zeit hin stabil. Explosionsartige bzw. sehr heftige Reaktionen treten mit Äthanol, Aceton und Benzol ein.

In reinem Wasser ist $\text{Xe(OTeF}_5)_2$ nur sehr wenig löslich. Es tritt damit auch nur sehr langsam Reaktion ein. In alkalischen Medien ist die Zersetzung unter stürmischer Xenon- und Sauerstoffentwicklung in wenigen Sekunden beendet.

¹⁰ *F. Sladky*, *Angew. Chem.* **81**, 330 (1969); *Angew. Chem. internat. Ed.* **8**, 373 (1969); *Angew. Chem.* **81**, 536 (1969); *Angew. Chem. internat. Ed.* **8**, 523 (1969).

¹¹ *F. Sladky*, Vortrag, 5. Internationales Fluorsymposium, 21. bis 26. Juli 1969, Moskau.

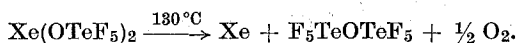
¹² *A. Engelbrecht* und *F. Sladky*, *Angew. Chem.* **76**, 379 (1964); *Angew. Chem. internat. Ed.* **3**, 383 (1964); *Mh. Chem.* **96**, 159 (1965); *A. Engelbrecht*, *W. Loreck* und *W. Nehoda*, *Z. anorg. allgem. Chem.* **360**, 88 (1968).



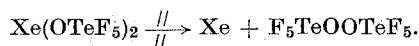
Pentafluoro-orthotellursäure kann dabei als Hydrolyseprodukt nur beobachtet werden, wenn ein Unterschuß von Wasser verwendet wird, da HOTeF_5 ebenfalls rasch mit Wasser unter stufenweiser Substitution des Fluors durch Hydroxylgruppen¹² zu Orthotellursäure als Endprodukt reagiert. $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ kann an der Luft für kurze Zeit gehandhabt werden; dabei entstehende Hydrolyseprodukte können durch Abpumpen leicht entfernt werden.

Thermisches Verhalten

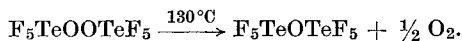
$\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ ist in vorfluorierten Monel-Gefäßen bis etwa 130° C thermisch stabil. Oberhalb dieser Temperatur tritt langsame Zersetzung ein:



Das erwartete, noch nicht beschriebene Bis(pentafluorotellur)peroxid wurde auf diese Weise nicht erhalten.

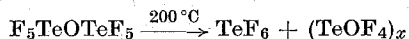


Da jedoch $\text{F}_5\text{TeOOTeF}_5$ massenspektroskopisch beobachtet werden konnte (siehe unten), ist dieses Zwischenprodukt offensichtlich bei der Zersetzungstemperatur von $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ nicht mehr stabil und zerfällt in Bis(pentafluorotellur)oxid¹² und Sauerstoff

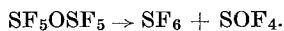


Bei Zersetzungstemperaturen um 200° C werden als Reaktionsprodukte auch TeF_6 und eine gelbe Festsubstanz beobachtet. Vorläufige Untersuchungen weisen darauf hin, daß es sich hierbei um das noch unbekannte Tellur-oxid-tetrafluorid handeln dürfte. Es ist zu erwarten, daß TeOF_4 im Gegensatz zum gasförmigen SOF_4 eine polymere Festsubstanz ist (SeOF_4 ist noch unbekannt).

Als Bildungsreaktion für diese Substanzen kann eine Dismutierung von Bis(pentafluorotellur)oxid angenommen werden,



wie sie für analoge Schwefelfluoride bereits bekannt ist¹³.



¹³ H. J. Emeléus und B. Tittle, J. Chem. Soc. 1963, 1644.

Untersuchungen am Massenspektrometer

Das Massenspektrum von $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ ist wegen der Vielzahl der möglichen Bruchstücke, wegen der großen Anzahl natürlich vorkommender Xenon- und Tellurisotope und auf Grund von Sekundärreaktionen in der Apparatur relativ komplex. Tab. 2 gibt die wichtigsten der gefundenen Ionenspitzen wieder.

Tabelle 2. Teilweises Massenspektrum von $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$

m/e	Relative Intensität	Zuordnung
377	100	XeOTeF_5^+
599	12	$\text{XeO}_2\text{Te}_2\text{F}_9^+$ ($\text{F}_5\text{TeOXeOTeF}_4^+$)
561	2	$\text{XeO}_2\text{Te}_2\text{F}_7^+$
466	0,5	$\text{Te}_2\text{OF}_{10}^+$ ($\text{F}_5\text{TeOTeF}_5^+$)
447	25	Te_2OF_9^+
463	0,1	$\text{Te}_2\text{O}_2\text{F}_9$ ($\text{F}_5\text{TeOOTeF}_4^+$)
669	9	$\text{Te}_3\text{O}_2\text{F}_{13}$ ($\text{F}_5\text{TeOTeF}_4\text{OTeF}_4^+$)
891	0,5	$\text{Te}_4\text{O}_3\text{F}_{17}$ ($\text{F}_5\text{TeOTeF}_4\text{OTeF}_4\text{OTeF}_4^+$)

Bei den ersten Durchläufen wurden nur $\text{Te}-\text{O}-\text{F}$ -haltige Bruchstück-Ionen gefunden. Erst nach Konditionierung der Apparatur konnten die xenonhaltigen Peaks bei relativ hohem Partialdruck an $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)$ vermessen werden. Die Ionenspitze mit der relativen Intensität 100 bei $m/e = 377$ kann eindeutig dem Bruchstück-Ion XeOTeF_5^+ zugeordnet werden. Die experimentelle und die berechnete Isotopenhäufigkeitsverteilung der 9 Xenon- und 8 Tellurisotope stimmen ausgezeichnet überein.

Die Molekülionenspitze ($\text{XeO}_2\text{Te}_2\text{F}_{10}^+$, $m/e = 618$) war von zu geringer Intensität, um beobachtet werden zu können. Nur die der Abdissoziation von einem bzw. drei Fluoratomen entsprechenden Bruchstück-Ionenspitzen ($\text{XeO}_2\text{Te}_2\text{F}_9^+$, $m/e = 599$, $\text{XeO}_2\text{Te}_2\text{F}_7^+$, $m/e = 561$) wurden angezeigt. Es ist jedoch bekannt, daß die Molekülpeaks verwandter Verbindungen, wie z. B. des Bis(pentafluorotellur)-oxids, erst nach extensiver Konditionierung der Apparatur und auch dann nur mit geringer Intensität erhalten werden können¹⁴.

Interessanterweise treten zwei Gruppierungen von Peaks (mit geringer Intensität) bei Massenzahlen auf ($m/e = 669$, $m/e = 891$), die deutlich höher liegen als der Molekülpeak von $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2^+$ ($m/e = 618$) und die, wie aus der Isotopenhäufigkeitsverteilung hervorgeht, keine Xenonatome enthalten. Diese können nur durch Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{F}_5\text{Te}(\text{OTeF}_4)_x\text{OTeF}_5$ ($x = 1, 2$) erklärt werden, wie sie

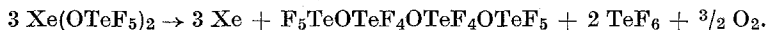
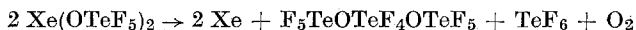
¹⁴ A. Engelbrecht, private Mitteilung.

in der Schwefel—Fluor-Chemie bereits seit einiger Zeit bekannt sind¹⁵. Weiters können auch Bruchstück-Ionenspitzen beobachtet werden ($m/e = 463$, $m/e = 444$), die dem Bis(pentafluorotellur)peroxid zugeordnet werden müssen.

Offensichtlich zerfällt $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ entweder im Hochvakuum oder in der Ionisationskammer entsprechend



oder gemäß



Eine Verbindung der Summenformel $\text{Te}_3\text{O}_2\text{F}_{14}$ wurde bereits in der Literatur kurz erwähnt¹⁶. Sie wurde in sehr kleinen Mengen bei der Fluorierung von TeO_2 mit elementarem Fluor erhalten. Es sollte in der Tat möglich sein, solche Verbindungen, deren Stabilität auch unter normalen Druck- und Temperaturverhältnissen durchaus wahrscheinlich erscheint, mit einer geeigneten synthetischen Methode aus $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ darzustellen.

¹⁹F-KMR-Spektrum

Das ¹⁹F-KMR-Spektrum von $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ wurde in CCl_4 -Lösung aufgenommen, mit CF_3COOH als externem Standard:

$$\begin{aligned} & AB_4\text{-Typ} \\ \Delta A &= -39,7 \text{ ppm} \\ \Delta B &= -34,7 \text{ ppm} \\ J_{AB} &= 192,9 \text{ Hz.} \end{aligned}$$

Die gefundenen Werte liegen im Bereich der bei anderen Verbindungen mit der F_5TeO -Gruppe gefundenen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten [z. B. J_{AB} in $(\text{F}_5\text{Te})_2\text{O}$: 176,3 Hz]¹⁷.

Infrarot- und Laser-Raman-Spektrum von $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$

Infrarot-Spektrum (KBr, 400 bis 4000 cm^{-1}): in CCl_4 -Lösung; Laser-Raman-Spektrum (He—Ne-Laser, 50—1000 cm^{-1}): mikrokristallines Pulver.

Tab. 3 gibt die Schwingungsspektren von $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ einschließlich der vorgeschlagenen Zuordnung wieder.

Der Aufbau von $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ ist zu kompliziert, um eine detailliertere Zuordnung möglich erscheinen zu lassen. Da das Schwin-

¹⁵ S. M. Williamson, „Progress in Inorganic Chemistry“, ed. F. A. Cotton, Interscience, New York, Vol. 7, 49.

¹⁶ R. Campbell und P. L. Robinson, J. Chem. Soc. 1956, 3454.

¹⁷ A. Engelbrecht, persönliche Mitteilung.

gungsspektrum von Bis(pentafluorotellur)peroxid ($F_5TeOOTeF_5$) nicht bekannt ist, kann kein Vergleich mit der nächstliegenden Modellstruktur durchgeführt werden. Doch erwiesen sich die inneren Schwingungen der F_5TeO -Gruppen in verwandten Verbindungen als weitgehend lagekonstant¹⁸.

Tabelle 3. Schwingungsspektrum von $Xe(OTeF_5)_2$

IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	Zuordnung
780 s	794 vw	} νTeF , νTeO
705 vs	703 sh	
628 s	692 m	
	647 m	} νXeO
475 m	434 s	
	324 w	} δTeF_5 , $\delta OTeF_5$
	302 w	
	231 m	
	195 vw	} $\delta OXeO$
	131 vs	

Die Zuordnung von 475 cm^{-1} und 434 cm^{-1} als asymmetrische bzw. symmetrische Xe—O-Valenzschwingung kann jedoch mit großer Sicherheit vorgenommen werden. In diesem Bereich wurden keine F_5TeO -Valenz- bzw. Deformationsschwingungen, wie sie alle bisher untersuchten Verbindungen mit einer F_5TeO -Gruppe aufweisen, gefunden¹⁸. Die Absorptionen liegen somit im Bereich der Xe—F-Schwingungen [z. B. Xe—F in XeF_2 : $\nu_1(\text{sym.}) = 493\text{ cm}^{-1}$, $\nu_3(\text{asym.}) = 555\text{ cm}^{-1}$]. Die Xenon—Sauerstoff-Bindungsenergie ist demgemäß vergleichbar mit der Bindungsenergie in Xenonfluoriden [z. B. $E(Xe-F)$ in XeF_2 : 30 kcal/Mol]. Eine genauere Abschätzung aus den zugeordneten Frequenzen ist allerdings wegen der zu erwartenden, beträchtlichen Masseneffekte der F_5TeO -Gruppen problematisch.

Auffallend ist die relative Bandenarmut der Spektren und die ange deutete Ausschließung von IR- und RAMAN-Banden. Daraus kann auf ein Symmetriezentrum im Molekül geschlossen werden. Diese Folgerungen werden durch kristallographische Untersuchungen (siehe unten) unterstützt.

Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen

Einkristalle von $Xe(OTeF_5)_2$ konnten durch Kristallisation aus einer $HO\text{TeF}_5$ -Lösung erhalten werden. Kristalle geeigneter Größe (0,1 bis

¹⁸ F. Sladky, Dissertation, 1965, Universität Innsbruck; H. Bürger, Z. anorg. allgem. Chem. **360**, 97 (1968).

0,3 mm Durchmesser) wurden in einer Trockenbox in Quarzkapillaren abgeschmolzen. Die Ergebnisse von *Bürger*-Präzessionsaufnahmen sind in Tab. 4 angegeben. Durch Vergleich mit *Debye—Scherrer*-Aufnahmen konnte gezeigt werden, daß die vermessenen Einkristalle repräsentativ für das $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ -Pulver sind.

Tabelle 4. Kristallstruktur von $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$

orthorhombisch

$$a = 9,83 \pm 0,05 \text{ \AA},$$

$$b = 8,73 \pm 0,05 \text{ \AA},$$

$$c = 12,97 \pm 0,05 \text{ \AA}.$$

Raumgruppe: $\text{Cmca}—\text{D}_{2h}^{18}$

$$Z = 4 \quad V = 1114 \text{ \AA}^3$$

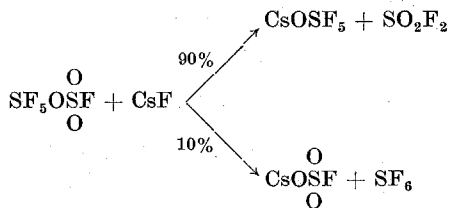
Röntgenographische Dichte = $3,64 \text{ gm}^{-3}$

Die Raumgruppe Cmca erfordert bei $Z = 4$ für die äquivalenten Positionen $(000, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ die Punkt-Symmetrie $2/m$. $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ besitzt daher eine Symmetrieebene und eine dazu senkrecht stehende zweizählige Deckachse, woraus die Zentrosymmetrie der Verbindung hervorgeht. Da die O—Xe—O -Einheit als linear angenommen werden muß, sind die F_5TeO -Gruppen in *trans*-Stellung angeordnet (siehe Abb. 1), wobei der Xe—O—Te -Winkel unbekannt ist.

Reaktionen des $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$

Beim Vergleich der Hydrolysebeständigkeit von SF_6 und TeF_6 zeigt sich, daß die Koordinationssphäre des Schwefels mit 6 Liganden bedeutend besser abgesättigt erscheint als die des Tellurs. Ähnliche Ergebnisse erhält man bei Reaktionen von CsF mit analogen Schwefel- und Tellurverbindungen.

So erfolgt der nukleophile Angriff des Fluoridions im Pentafluorschwefelfluorosulfat zu etwa 90% am Schwefel der Fluorosulfatgruppen und nur zu etwa 10% am Schwefel der F_5SO -Gruppe¹⁹:



¹⁹ J. K. Ruff und M. Lustig, *Inorg. Chem.* **3**, 1422 (1964).

Im Falle des Pentafluorotellur-fluorosulfates wird jedoch überwiegend Tellurhexafluorid gebildet²⁰:

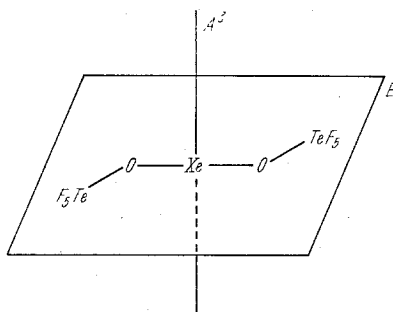
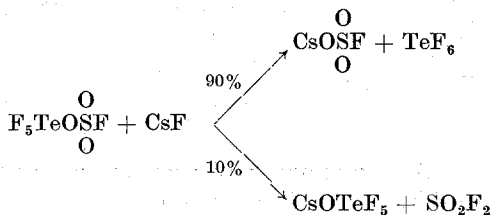
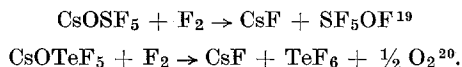


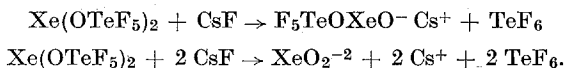
Abb. 1. Molekülsymmetrie von $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$

Die Reaktionen von CsOTeF_5 und CsOSF_5 mit elementarem Fluor unterstreichen diese Ergebnisse:

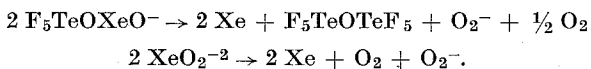


Während im Falle von CsOSF_5 kein Angriff von F_2 am Schwefel erfolgt und sich Pentafluorschwefelhypofluorit bildet, entsteht im Falle von CsOTeF_5 nur TeF_6 und Sauerstoff.

In Reaktionen von $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ mit CsF wurde versucht, Xenate(II) zu synthetisieren:



Die gesuchten Verbindungen konnten jedoch nicht isoliert werden, sondern ergaben die angeführten Zersetzungsprodukte.

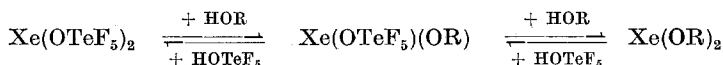


²⁰ F. Sladky, unveröffentlicht.

Der nukleophile Angriff des Fluoridions erfolgt zum Großteil am Tellur, doch wird bei diesen Reaktionen auch etwas XeF_2 und CsOTeF_5 gebildet.

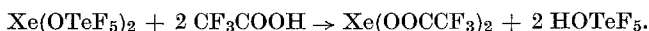
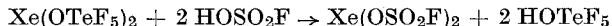
Versuche, Xe(II) zu Xe(IV) oder Xe(VI) aufzufluorieren, um Verbindungen wie $\text{F}_2\text{Xe(OTeF}_5)_2$ oder $\text{F}_4\text{Xe(OTeF}_5)_2$ darzustellen, verlaufen aus den oben erwähnten Gründen ebenfalls negativ, es bildete sich Tellurhexafluorid. Als Fluorierungsmittel wurden F_2 , BrF_5 und XeF_6 verwendet.

Da es sich, wie bereits erwähnt, bei der Reaktion zwischen XeF_2 und HOTeF_5 um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, deren K -Wert bei etwa 1 liegt, wurde versucht, HOTeF_5 mit einem Überschuß an anderen Säuren aus dem Gleichgewicht zu verdrängen:



Dies erscheint um so leichter möglich, als HOTeF_5 eine relativ leichtflüchtige Verbindung ist ($p_{25^\circ\text{C}} = \sim 130$ Torr)¹². Derartige Reaktionen wurden mit HOSO_2F und CF_3COOH durchgeführt:

Mit HOSO_2F konnte die bereits beschriebene Verbindung Xenon(II)-bis(fluorosulfat)⁷ erhalten werden, mit CF_3COOH das Xenon(II)-bis(trifluoroacetat) (siehe¹⁰).



Da diese Reaktionen milder zu verlaufen scheinen als die direkte Darstellung aus $\text{XeF}_2 + \text{HOR}$, dürfte sich diese synthetische Methode als wertvoll zur Darstellung weiterer Verbindungen der Reihe Xe(OR)_2 erweisen.

Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{Xe(OR}_1)(\text{OR}_2)$ konnten auch mit stöchiometrischen Ansätzen bis jetzt nicht erhalten werden.

Experimenteller Teil

Reagentien

Pentafluoro-orthotellursäure wurde durch Reaktion von BaH_4TeO_6 mit Fluorsulfonsäure dargestellt (Ausb. 95%)¹². Es muß beachtet werden, daß der Trocknungsgrad des zur Reaktion kommenden Bariumorthotellurats²¹ von ausschlaggebender Bedeutung für den Ablauf der Reaktion ist.

XeF_2 wurde photolytisch dargestellt²². Xenon (Linde AG., Höllriegelskreuth, BRD) und Fluor (Kali-Chemie AG., Hannover, BRD) (von HF , NF_3 , CF_4 usw. mit Hilfe einer auf der Temperatur von flüssigem Sauerstoff ge-

²¹ A. Engelbrecht und F. Sladky, Mh. Chem. **96**, 360 (1965).

²² L. V. Streng und A. B. Streng, Inorg. Chem. **4**, 1370 (1965); S. M. Williamson, F. Sladky und N. Bartlett, „Inorganic Syntheses“, ed. W. L. Jolly, McGraw-Hill, New York, 1968, Vol. **11**, 147.

haltenen Kühlfalle gereinigt) werden im 1:1-Gas-Verhältnis in einem 1-Liter-Pyrexkolben bis zu einem Druck von 1 atm gefüllt und der Bestrahlung durch Sonnenlicht ausgesetzt. Nach etwa 3 Stdn. bilden sich die ersten XeF_2 -Kristalle an der Glaswandung.

Brompentafluorid (Matheson Company, East Rutherford, N. J., USA) wurde bei etwa 25° C mit elementarem F_2 behandelt und über Kühlfallen vakuumdestilliert.

XeF_6 wurde in einem Monel-Hochdruck-Autoklaven aus den Elementen bei Drücken von etwa 250 atm und 300° C dargestellt. Durch Vakuumsublimation wurde es von XeF_2 , XeF_4 und XeOF_4 befreit²³.

Vakuum-System und Reaktionsgefäße

Alle Reaktionen wurden in einem Monel-Vakuum-System, zusammengebaut mit Hilfe von „Swagelock“-Kompressionsdichtungen oder Hartsilbergelöteten „Cajon“-Verbindungsstücken, tensimetrisch und gewichtsmäßig verfolgt. „Kovar“-Glas-zu-Metall-Anschlußstücke stellten die Verbindung zu einem Glas-Vakuumsystem (10^{-3} Torr) her.

Als Druckanzeiger wurden zwei „Helicoid“-Bourdon-Manometer (Bereich 0 bis 1000 Torr und 0 bis 450 ψ) und ein „Balzers“-Pirani-Manometer (TPG 030) (Bereich 2 bis 10^{-3} Torr) verwendet. Monel „Whitey“-Hähne (I, VS 4) und „Autoclave Engineering“-Hähne für den Hochdruckteil (bis 4000 At.) dienten als Druckregler.

Die Reaktionen wurden in wägbaren Kel-F-Behältern, versehen mit Kel-F-Hähnen (Gewicht zusammen etwa 70 g) oder Kel-F-Fallen (Argonne National Lab., Chicago/Ill., USA) durchgeführt.

Darstellung von $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$

2,12 g (12,5 mMol) XeF_2 wurden durch Differenzwägung in ein Kel-F-Reaktionsgefäß eingewogen. Ein etwa fünffach molarer Überschuß an HOTeF_5 wurde portionsweise aufkondensiert und der gebildete Fluorwasserstoff jeweils abgesaugt, bis das Reaktionsprodukt den Schmp. von reinem $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ zeigte (35–37° C). Ausb. 7,40 g (12,2 mMol) $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ (97%, bez. auf XeF_2).

Ber. Te 41,9, F 31,2. Gef. Te 41,0, F 31,5.

Tellur wurde, nach Reduktion mit Hydrazinhydrochlorid in salzsaurer Lösung, in elementarem Zustand ausgewogen. Fluor wurde durch Destillation als H_2SiF_6 und anschließende acidimetrische Titration bestimmt.

Kristallographische Untersuchungen

Das mikrokristalline Pulver wurde in einer Trockenbox in Quarzkapillaren (0,3 bis 0,5 mm Durchmesser) eingefüllt, die abgeschmolzen wurden. Aufnahmen wurden mit einer 45-cm-G. E.-Pulverkamera mit *Straumanns*-Filmladung aufgenommen (Cu-K α , LiF-Monochromator). *Bürger*-Aufnahmen, die das reziproke Gitter unverzerrt wiedergeben, wurden mit einer integrierenden Präzessionskamera (Enraf-Nonius), versehen mit einer Polaroid-Kassette, mit Mo-K α -Strahlung aufgenommen.

²³ C. L. Chernick und J. G. Malm, „Inorganic Syntheses“, McGraw-Hill, New York, 1966, Vol. 8, 258.

IR-Spektren

Gasspektren wurden mit einer 10-cm-Monel-Zelle, versehen mit AgCl-Fenstern und Teflondichtungen, aufgenommen, Spektren von Flüssigkeiten als Film zwischen KBr- oder AgCl-Platten (Perkin-Elmer 337 und 457).

Raman-Spektren

Kapillaren, die für *Debye—Scherrer*-Aufnahmen verwendet wurden, erwiesen sich als günstig für die Aufnahme von Laser-Raman-Spektren. Ein He-Ne-125-Spectra-Physics-Laser (6328 Å) wurde in Verbindung mit einem Jarrel-Ash-Doppelmonochromator (25—103) und einem EMI-Photomultiplier verwendet.

¹⁹F-KMR

Varian HR-100. Das Spektrum einer Lösung von Xe(OTeF₅)₂ in CCl₄ wurde in Glas- oder Kel-F-Röhrchen aufgenommen.

Den Herren Dr. *W. Gretner*, Dr. *H. Hacker* und Dr. *J. Müller*, Technische Hochschule München, bin ich zu großem Dank für die Hilfe bei der Aufnahme der ¹⁹F-KMR-, Raman- und Massenspektren verpflichtet. Für die stete Förderung meiner Arbeiten danke ich den Herren Univ.-Prof. Dr. *A. Engelbrecht* und Univ.-Prof. Dr. *E. Hayek*.