

Zur Chemie des Xenons, 2. Mitt.:

Xenon(II)-fluorid-pentafluoro-orthotellurat, FXeOTeF_5
und das System $\text{XeF}_2 - \text{CF}_3\text{COOH}$

Von

F. Sladky

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Innsbruck

(Eingegangen am 31. März 1970)

Xenon(II)-fluorid-pentafluoro-orthotellurat (Sdp. 0,001 35° C) entsteht in quantit. Ausb. bei der Reaktion von XeF_2 mit $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 und mit geringerer Ausbeute in der Reaktion von XeF_2 mit HOTeF_5 im Verhältnis 1:1. FXeOTeF_5 ist bis etwa 130° C thermisch stabil. Oberhalb dieser Temp. entsteht unter Xenonentwicklung ein Gemisch von Tellur—Sauerstoff—Fluor-Verbindungen, das noch nicht aufgetrennt werden konnte. Das Infrarot-, Laser-Raman- und ^{19}F -KMR-Spektrum von FXeOTeF_5 wurde untersucht.

Im System $\text{XeF}_2 - \text{CF}_3\text{COOH}$ [mit HF, CH_3CN und $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ als Lösungsmittel] konnten Xenon(II)-fluorid-trifluoroacetat und Xenon(II)-bis(trifluoroacetat) als schwach gelblich gefärbte Festsubstanzen isoliert werden. Beide Verbindungen können ab — 20° C bei thermischem oder mechanischem Schock explodieren und zerfallen bei Raumtemp. innerhalb einiger Stdn.; $\text{Xe}(\text{OOCF}_3)_2$ quantitativ zu Xenon, CO_2 und Hexafluoroäthan.

Xenon Chemistry, II: Xenon(II)-fluoride-pentafluoro-orthotellurate, FXeOTeF_5 , and the System $\text{XeF}_2 - \text{CF}_3\text{COOH}$

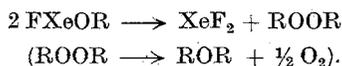
Xenon(II)-fluoride-pentafluoro-orthotellurate, FXeOTeF_5 (Bp.: 53° C; 0,001 Torr), is formed in quantitative yield in the reaction of XeF_2 with $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ (molar ratio 1:1) and with lower yield in the reaction of XeF_2 with HOTeF_5 (molar ratio 1:1). FXeOTeF_5 is thermally stable up to 130° C. Above this temperature a complex mixture of tellurium—oxygen—fluorine compounds is formed, which has not yet been separated. Infrared-, laser-Raman- and ^{19}F -NMR-spectra are given.

Xenon(II)-fluoride-trifluoroacetate and Xenon(II)-bis(trifluoroacetate) are formed in the system $\text{XeF}_2 - \text{CF}_3\text{COOH}$ [with HF, CH_3CN and $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ as solvents]. Both compounds are pale yellow solids which can explode above — 20° C if

thermally or mechanically shocked. They decompose at room temperature within a few hours; $\text{Xe}(\text{OCCF}_3)_2$ giving Xe, CO_2 and Hexafluoroethane quantitatively.

Einleitung und Ergebnisse

Xenon(II)-fluorid-pentafluoro-orthotellurat ist die bislang thermisch stabilste Verbindung der Reihe FXeOR . Alle anderen derartigen Verbindungen zerfallen bereits bei Raumtemp. oder darunter gemäß¹:

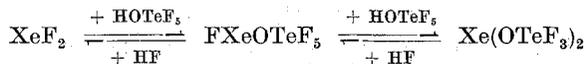


Die einzige, allgemein anwendbare Methode zur Darstellung von XeF_2 -Derivaten, bei denen nur *ein* Fluoratom durch einen anderen Liganden ersetzt wurde, ist die Umsetzung von XeF_2 mit der entsprechenden Säure im stöchiometrischen Verhältnis 1:1:



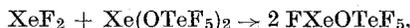
Die hohe Bildungsenthalpie von HF dürfte dabei die treibende Kraft für das Zustandekommen der Reaktion sein, unterstützt durch die geringe Bindungsenergie im Xenondifluorid.

Bei der Darstellung von Xenon(II)-bis(pentafluoro-orthotellurat) (1. Mitt.) aus XeF_2 und HOTeF_5 tritt als isolierbares Zwischenprodukt Xenon(II)-fluorid-pentafluoro-orthotellurat auf.



Die stöchiometrische Umsetzung von XeF_2 und HOTeF_5 eignet sich wenig zur Reindarstellung von FXeOTeF_5 , da die gleichzeitige Bildung von $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ nicht gänzlich vermieden werden kann.

XeF_2 und $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ reagieren jedoch im Verhältnis 1 : 1 bei Raumtemperatur quantitativ zu FXeOTeF_5



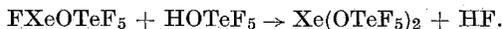
so daß diese Methode zur Reindarstellung von FXeOTeF_5 am geeignetsten erscheint.

FXeOTeF_5 (MG 388,84) ist eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit. Der Schmelzpunkt konnte mit -15°C nur näherungsweise bestimmt werden, da die Verbindung stark zu Unterkühlung neigt.

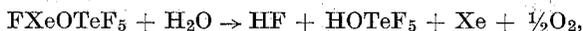
FXeOTeF_5 kann in einer Glasapparatur im Vak. ohne nennenswerte Zersetzung destilliert werden (Sdp._{0,001} $\sim 53^\circ \text{C}$). Bei Gegenwart von

¹ N. Bartlett, M. Wechsberg, F. Sladky, P. A. Bulliner, G. R. Jones und R. D. Burbank, Chem. Comm. 1969, 703.

HF-Spuren bildet sich auch etwas $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$, das im Kühler auskristallisiert [so wurde $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$, erstmalig erhalten].



FXeOTeF_5 ist empfindlicher gegen Hydrolyse als $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$. In Kontakt mit Wasser tritt sofort stürmische Gasentwicklung ein. Die Hydrolysereaktion verläuft gemäß



wobei HOTeF_5 mit einem Überschuß an Wasser zur Orthotellursäure weiterreagiert.

^{19}F -KMR-Spektrum

Das ^{19}F -KMR-Spektrum von FXeOTeF_5 wurde von der Reinstanz aufgenommen, mit CF_3COOH als externem Standard.

AB_4X -Typ, mit keiner beobachtbaren Kopplung zwischen den Fluorliganden am Xenon und am Tellur

$$\Delta A = -40,1 \text{ ppm}$$

$$\Delta B = -33,9 \text{ ppm}$$

$$J_{AB} = 191,8 \text{ Hz}$$

$$\delta_{\text{Xe-F}} = +66,3 \text{ ppm}.$$

Vergleichsweise dazu $\delta_{\text{Xe-F}}$ (in XeF_2) = 120,4 ppm. Ein ^1H -KMR-Signal konnte erwartungsgemäß nicht beobachtet werden.

Infrarot- und Laser-Raman-Spektrum von FXeOTeF_5

Das Infrarotspektrum wurde als Flüssigkeitsfilm zwischen AgCl -Platten im Bereich $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen, das He—Ne-Laser-Raman-Spektrum von flüssigem FXeOTeF_5 in Pyrexküvetten beobachtet. Absorptionen und Zuordnung s. Tab. 1.

FXeOTeF_5 besitzt kein Symmetrieelement. Eine Zuordnung der Xe—F- und Xe—O-Valenzschwingungen kann jedoch insbesondere im Vergleich mit $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ erfolgen. Die Bande bei 520 cm^{-1} , der Xe—F-Valenzschwingung zugeordnet, fehlt im Spektrum von $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ (und auch im Spektrum von $[\text{XeOTeF}_5]^+[\text{AsF}_6]^-$)² und sie liegt andererseits im Bereich von ν_3 des Xenondifluorids (bei 555 cm^{-1}). Die Lage der beiden, bei niedrigeren Frequenzen liegenden, den Xe—O-Valenz-

² F. Sladky, 3. Mitt.: Zur Chemie des Xenons, Mh. Chem. **101**, 1578.

schwingungen zugeordneten Banden (IR: 470 cm^{-1} , Raman: 457 cm^{-1}) stimmt gut mit den Xe—O-Valenzschwingungen im $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ (IR: 475 cm^{-1} , Raman: 434 cm^{-1}) überein.

Tabelle 1. Schwingungsspektrum von FXeOTeF_5

IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	Zuordnung
	795 w	
768 s	771 w	ν_{TeF} , ν_{TeO}
704 s	690 m	
623 s	642 s	
520 m	520 s	ν_{XeF}
470 m	457 vs	ν_{XeO}
	326 w	δ_{TeF_5} , δ_{OTeF_5}
	303 w	
	173 m	
	153 s	δ_{XeOTe}

Reaktionen des FXeOTeF_5

CsF

Versuche zur Darstellung von Xenaten(II), wie z. B.: $\text{F}_5\text{TeOXeO}^-$ oder XeO_2^{-2} , in Reaktionen zwischen $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ und CsF verliefen negativ⁴. Dies überrascht nicht und ist verständlich, wenn man das weitgehend anerkannte einfache MO-Bindungsmodell für Edelgasverbindungen³ zugrunde legt.

Drei Dreizentren-Molekülorbitale werden z. B. im XeF_2 vom $(\text{Xe})5p_x$ und den $2p_x$ -Orbitalen der Fluoratome ausgebildet. Das gefüllte nichtbindende Molekülorbital ist hauptsächlich an den Fluorliganden konzentriert. Die auch experimentell bestätigte Ladungsverteilung ist demgemäß $\text{F}^{-\frac{1}{2}}\text{Xe}^{+\frac{1}{2}}\text{F}^{-\frac{1}{2}}$. Das erklärt auch die experimentelle Tatsache, daß (neben anderen Faktoren) nur stark elektronegative Liganden in der Lage sind, Bindungen mit Edelgasatomen auszubilden.

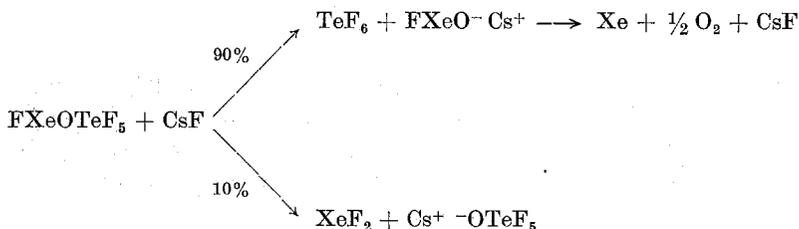
Nachdem in Xenaten(II) der Sauerstoffligand bereits eine volle negative Ladung besitzt, ist er offensichtlich nicht mehr in der Lage, eine weitere partielle negative Ladung aufzunehmen. Obwohl eine Zunahme der Stabilität von



zu erwarten wäre, konnte auch das Fluoroxenat(II) nicht isoliert werden, sondern nur dessen Zerfallsprodukte Sauerstoff und Xenon:

³ G. C. Pimentel, J. Chem. Physics **19**, 446 (1951); R. E. Rundle, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 112 (1963).

⁴ F. Sladky, 1. Mitt.: Mh. Chem. **101**, 1559 (1970).



Thermische Zersetzung

Der thermische Zerfall von FXeOTeF_5 ist komplizierter als der anderer FXeOR -Verbindungen, wo er, wie im Falle des Xenon(II)-fluorid-fluorosulfats, folgendermaßen verläuft¹:



Bei der Zersetzungstemperatur des FXeOTeF_5 von 130°C (in vorfluorierten Monelreaktoren) wirkt das wohl ebenfalls primär gebildete XeF_2 bereits fluorierend auf die gebildeten Te—O—F -Verbindungen. Nur TeF_6 und Bis(pentafluortellur)oxid konnten bisher aus dem resultierenden Substanzgemisch identifiziert werden. Das ^{19}F -KMR-Spektrum des Gemisches ist komplex und zeigt unter anderem mehrere AB_4 -Resonanztypen. Eine Auftrennung des Gemisches ist bis jetzt noch nicht gelungen, doch zeichnet sich über den Weg von Xenon—Tellur-Verbindungen die Synthesemöglichkeit für neuartige Telluroxidfluoride ab.

Das System $\text{XeF}_2\text{—CF}_3\text{COOH}^*$

In diesem System wurde versucht, Synthesemöglichkeiten für Xenon-trifluoroacetate zu finden.

Reaktionen von stöchiometrischen Mengen von XeF_2 und CF_3COOH , ohne Lösungsmittel, führten durchwegs bereits ab -20°C zu heftigen Explosionen. Wurde die Explosion mit kleinen Mengen in einem Autoklaven durchgeführt, ergaben die Produkte (Xe , CF_4 , C_2F_6 , CO_2 , COF_2 , HF), daß sich zwar Xenon(II)-trifluoroacetat gebildet haben konnte, daß jedoch XeF_2 sicherlich auch als Fluorierungsmittel gegenüber CF_3COOH gewirkt haben mußte.

* Über Xenon(II)-bis(trifluoroacetat) wurde bereits kurz berichtet (*F. Sladky*, 5. Internat. Fluorsymposium, Moskau, 21. bis 26. Juli 1969). Während der Abfassung des Manuskriptes erschien eine Arbeit [*M. Eisenberg* und *D. D. des Marteau*, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **6**, 39 (1970)], deren Autoren zu ähnlichen Ergebnissen bezüglich Xenon(II)-trifluoroacetaten kommen.

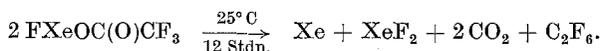
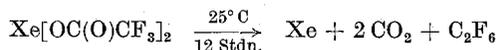
Weitere Reaktionen wurden in HF, CH₃CN und (CF₃CO)₂O als Lösungsmittel durchgeführt.

XeF₂ und CF₃COOH wurden im Verhältnis 1 : 1 oder 1 : 2 im Lösungsmittel zwischen — 20 und — 30° C gelöst und das Lösungsmittel anschließend bei — 20° C abgezogen. In den wägbaren Kel-F-Reaktionsgefäßen blieben schwach gelblich gefärbte Festsubstanzen zurück. Nach einem Zeitraum von etwa 12 Stunden war bei Raumtemperatur in allen Fällen vollständige Zersetzung eingetreten. Beim Anwärmen auf Raumtemp. traten mehrmals heftige Explosionen auf. Da es als zu gefährlich erachtet wurde, die Festsubstanzen in einer Trockenbox zu manipulieren, konnten keine spektroskopischen oder kristallographischen Untersuchungen durchgeführt werden.

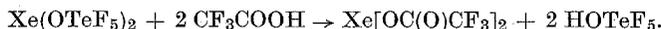
Alle Reaktionen konnten jedoch gewichtsmäßig verfolgt werden:

XeF ₂ g (mMol)	CF ₃ COOH g (mMol)	Produkt g (mMol)	Ausbeute bez. auf XeF ₂
0,544 (3,21)	Überschuß	1,033 (2,89) Xe(OOCCF ₃) ₂	90%
0,662 (3,91)	0,430 (3,77)	0,969 (3,68) FXeOOCCF ₃	94%

Die durch die gewichtsmäßige Verfolgung der Reaktionen erhaltenen Ergebnisse werden durch die IR-spektroskopische Analyse der Zersetzungsprodukte bestätigt.



Xe[OC(O)CF₃]₂ konnte auch aus Xe(OTeF₅)₂ mit einem Überschuß an CF₃COOH bei — 20° C dargestellt werden:



Der Überschuß an CF₃COOH und die gebildete HOTeF₅ wurden bei — 20° C abgepumpt.

Die Zersetzungsprodukte von auf diese Weise dargestelltem Xe[OC(O)CF₃]₂ waren die gleichen wie im Falle der Darstellung aus XeF₂ und CF₃COOH, nämlich Xenon, CO₂ und Hexafluoräthan.

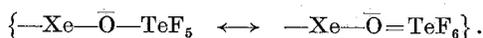
Aus der gewichtsmäßigen Verfolgung des Reaktionsverlaufes und aus den Zersetzungsreaktionen, die analog denjenigen der bereits bekannten Verbindungen FXeOR und Xe(OR)₂ verlaufen, muß geschlossen werden, daß Xenon(II)-fluorid-trifluoroacetat und Xenon(II)-bis(trifluoroacetat) gebildet wurden. Beide Verbindungen sind jedoch bei Raumtemperatur instabil und explosiv.

Diskussion

Eine Korrelation zwischen der thermischen Stabilität von FXeOR und Xe(OR)_2 -Verbindungen und Molekülparametern der entsprechenden HOR-Verbindungen erscheint schwierig. Die Säurestärke kann kein entscheidender Faktor sein. Bei den bisher untersuchten Reaktionsprodukten sollten nach diesem Gesichtspunkt Xenon(II)-fluorosulfate einerseits und Xenon(II)-acetate andererseits die stabilsten bzw. instabilsten Verbindungen sein (ROH nach abnehmender Säurestärke geordnet: $\text{HOSO}_2\text{F} > \text{HOClO}_3 > \text{HOPOF}_2 > \text{HOCCF}_3 > \text{HOTeF}_5^* > \text{HONO}_2 > \text{HOCCCH}_3$). Tatsächlich sind jedoch die Xenon(II)-pentafluoro-orthotellurate weitaus die stabilsten Verbindungen, gefolgt von den Xenon(II)-fluorosulfaten, während Xenon(II)-trifluoroacetate und Xenon(II)-acetate** explosiv sind.

Der Einfluß der Elektronegativität der RO- bzw. R-Gruppe ist sicher von Bedeutung für die Stabilität solcher Verbindungen [s. Diskussion über Darstellungsversuche von Xenaten(II)]. Relative Werte der Gruppenelektronegativitäten sind jedoch zu unvollständig, um darauf eine Vorhersage der Stabilitäten gründen zu können.

Möglicherweise kann die überraschend hohe Stabilität der Xenon(II)-pentafluoro-orthotellurate durch folgende Resonanzstrukturen verständlich gemacht werden:



Leere, höhere Tellur-d-Orbitale, deren Energie durch die Fluorliganden noch zusätzlich erniedrigt und kontrahiert⁵ ist, könnten damit für eine (O) $p \pi \rightarrow$ (Te) $d \pi$ Überlappung geeignet und daher für eine Aufnahme von zusätzlichen Elektronen verfügbar sein.

Für die Xenon(II)-trifluoroacetate und Xenon(II)-acetate würde eine solche $p \pi - d \pi$ -Bindung ausgeschlossen sein; ähnliche dipolare



Strukturen ($\text{—Xe—}\overline{\text{O}}^{(+)}=\text{C—CF}_3$) sind erfahrungsgemäß jedoch von geringer Bedeutung.

Experimenteller Teil

Siehe ¹.

* A. Engelbrecht und W. Porcham, persönliche Mitteilung.

** Orientierende Versuche zeigten, daß Xenon(II)-acetate noch instabiler als Xenon(II)-trifluoroacetate sind.

⁵ C. A. Coulson und F. A. Gianturco, J. Chem. Soc. A 1968, 1618.