

Zur Chemie des Xenons, 3. Mitt.:

Xenon(II)-fluorid-pentafluoro-orthotellurat als Fluoridionen-Donor: $[\text{XeOTeF}_5]^+[\text{AsF}_6]^-$

Von

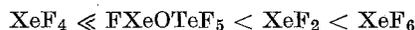
F. Sladky

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Innsbruck

(Eingegangen am 31. März 1970)

Die Reaktionen von Xenon(II)-fluorid-pentafluoro-orthotellurat, FXeOTeF_5 , mit den Fluoridionen-Akzeptoren BF_3 , GeF_4 , PF_5 , VF_5 und AsF_5 wurden untersucht. Mit Arsenpentafluorid bildet sich ein Addukt im molaren Verhältnis 1 : 1. Auf Grund des Laser-Raman-Spektrums ist es als das Salz $[\text{XeOTeF}_5]^+[\text{AsF}_6]^-$ zu formulieren. Die schwach gelbliche Festsubstanz (Schmp. 160°C) läßt sich im Vak. bei Raumtemp. sublimieren und ist in vorfluorierten Monel-Gefäßen bis mindestens 200°C thermisch stabil.

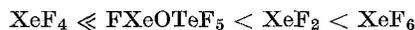
Die Fluoridionen-Donorstärken von FXeOTeF_5 und XeF_2 sind annähernd vergleichbar, XeF_2 ist jedoch in der Lage, FXeOTeF_5 aus $[\text{XeOTeF}_5]^+[\text{AsF}_6]^-$ zu verdrängen. Demnach kann folgende relative Ordnung der Fluoridionen-Donorstärken von Xenonverbindungen aufgestellt werden:



Xenon Chemistry, III: Xenon(II)-fluoride-pentafluoro-orthotellurate as a fluoride donor: $[\text{XeOTeF}_5]^+[\text{AsF}_6]^-$

Interactions of Xenon(II)-fluoride-pentafluoro-orthotellurate, FXeOTeF_5 , with the fluoride ion acceptors BF_3 , GeF_4 , PF_5 , VF_5 , and AsF_5 have been studied. An adduct with a molar ratio of 1 : 1 is formed with AsF_5 . The Laser-Raman spectrum proves it to be the salt $[\text{XeOTeF}_5]^+[\text{AsF}_6]^-$. The pale yellow solid (M.P. 160°C) can be sublimed in vacuo at room temperature and is thermally stable up to at least 200°C in prefluorinated Monel-vessels.

The fluoride ion donor strengths of FXeOTeF_5 and XeF_2 are comparable. XeF_2 however is capable of displacing FXeOTeF_5 out of $[\text{XeOTeF}_5]^+[\text{AsF}_6]^-$. Therefore the following order of the relative fluoride ion donor strength of Xenon compounds can be given:

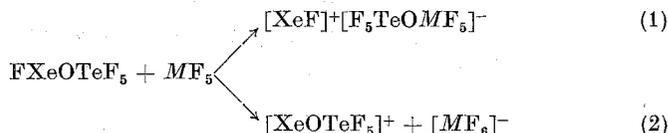


Einleitung und Ergebnisse

Folgende Reihung der Xenonfluoride bezüglich ihrer Fluoridionen-Donorstärke wurde festgestellt¹: $\text{XeF}_4 \ll \text{XeF}_2 < \text{XeF}_6$. Dieses Ergebnis ist überraschend, da anzunehmen wäre, daß die Tendenz, ein Fluoridion abzugeben, mit der effektiven positiven Ladung am Xenonatom abnehmen und demnach Xenonhexafluorid der schwächste und Xenondifluorid der stärkste Fluoridionen-donor sein sollte. Offensichtlich ist jedoch das pseudo-oktaedrische $[\text{XeF}_5]^+$ -Ion² relativ zum nicht-oktaedrischen XeF_6 energetisch besonders begünstigt. In Reaktionen von Xenondifluorid mit starken Fluoridionen-Akzeptoren, wie den Pentafluoriden des Arsens, Antimons und der Platinmetalle, werden⁵ die Ionen $[\text{Xe}_2\text{F}_3]^{+3}$ und $[\text{XeF}]^{+4}$ gebildet.

Brompentafluorid erwies sich als das bestgeeignete Lösungsmittel für die Darstellung derartiger Salze. Da Xenon(II)-fluorid-pentafluoro-orthotellurat bei Raumtemperatur eine Flüssigkeit ist, erübrigte sich jedoch die Verwendung eines Lösungsmittels für den Fluoridionen-Donor und -Akzeptor.

Zwei ionisch aufgebaute Reaktionsprodukte sind bei der Umsetzung von FXeOTeF_5 mit Fluoridionen-Akzeptoren (im Verhältnis 1 : 1) denkbar:



Die Reaktionen von FXeOTeF_5 mit BF_3 , GeF_4 , PF_5 , VF_5 und AsF_5 wurden untersucht. BF_3 , GeF_4 , PF_5 und VF_5 lösen sich nur wenig in FXeOTeF_5 und es konnte keine Reaktion festgestellt werden. Nach dem Abpumpen der gasförmigen Verbindungen bleibt Xenon(II)-fluorid-pentafluoro-orthotellurat unverändert im Reaktionsgefäß zurück.

Wird die Verbindung mit einem mehrfachen Überschuß an Arsenpentafluorid zur Reaktion gebracht, so bildet sich sofort unter mäßiger Erwärmung eine hellgelbe Festsubstanz. Die gewichtsmäßige Verfolgung des Reaktionsverlaufes ergibt, daß FXeOTeF_5 und AsF_5 im molaren Verhältnis 1 : 1 reagieren. Der Überschuß an AsF_5 kann bei Raumtemperatur abgepumpt werden.

¹ N. Bartlett und F. Sladky, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 5316 (1968).

² N. Bartlett, F. Einstein, D. F. Stewart und J. Trotter, J. Chem. Soc. A **1967**, 1190.

³ F. Sladky, P. A. Bulliner, N. Bartlett, B. G. de Boer und A. Zalkin, Chem. Comm. **1968**, 1048.

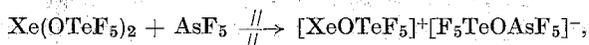
⁴ V. M. McRae, R. D. Peacock und D. R. Russell, Chem. Comm. **1969**, 62.

⁵ F. Sladky, P. A. Bulliner und N. Bartlett, J. Chem. Soc. A **1969**, 2179.

Die gebildete Verbindung schmilzt bei 160° C (in Glaskapillaren unter teilweiser Zersetzung) und läßt sich bei Raumtemperatur in Vakuum (0,001 Torr) sehr langsam, aber unzersetzt sublimieren.

Die thermische Stabilität des 1 : 1-Addukts ist noch größer als die von $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ und FXeOTeF_5 . Bei 200° C tritt in vorfluorierten Monel-Gefäßen keinerlei Zersetzung ein.

Da $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ auch oberhalb seines Schmelzpunktes nicht mit AsF_5 , etwa entsprechend



reagiert, erscheint es sehr unwahrscheinlich, daß dem gefundenen 1 : 1-Addukt zwischen FXeOTeF_5 und AsF_5 die Struktur $[\text{XeF}]^+[\text{F}_5\text{TeOAsF}_5]^-$ gemäß Gl. (1) zukommt.

XeF_2 gibt neben ionisch aufgebauten Verbindungen auch molekulare Addukte (im Verhältnis 1 : 1) mit Verbindungen wie XeF_4^6 und JF_5^7 .

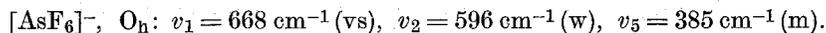
Ein Addukt zwischen FXeOTeF_5 und JF_5 konnte jedoch nicht erhalten werden. FXeOTeF_5 löst sich ohne Reaktion in JF_5 , und nach Abpumpen des Jodpentafluorids bleibt FXeOTeF_5 unverändert zurück. Demnach erscheint es auch unwahrscheinlich, daß das Reaktionsprodukt zwischen FXeOTeF_5 und AsF_5 von molekularer Natur ist.

Auf rein chemischer Basis kann daher Gl. (2) und Bildung von $[\text{XeOTeF}_5]^+[\text{AsF}_6]^-$ angenommen werden. Eine endgültige Entscheidung kann mit Hilfe des Raman-Spektrums getroffen werden.

Das Laser-Raman-Spektrum von $\text{FXeOTeF}_5 \cdot \text{AsF}_5$

Das Laser-Raman-Spektrum wurde vom mikrokristallinen Pulver in abgeschmolzenen Quarz-Kapillaren (0,3 mm Durchmesser) aufgenommen. Dadurch war es mit Hilfe von *Debye—Scherrer*-Aufnahmen möglich, nach der spektroskopischen Analyse etwaige Zersetzung durch den He—Ne-Laserstrahl festzustellen. Eine solche trat jedoch nicht ein. Tab. 1 gibt das Raman-Spektrum wieder.

Die Bildung des Hexafluoroarsenats in der Reaktion zwischen FXeOTeF_5 und AsF_5 kann eindeutig nachgewiesen werden:



Die Lage und relative Intensität der Banden sind in guter Übereinstimmung mit anderen Hexafluoroarsenaten, wie z. B.: $[\text{AsF}_6]^-$ (in $[\text{Xe}_2\text{F}_3]^+[\text{AsF}_6]^-$): $\nu_1 = 683 \text{ cm}^{-1} (\text{vs}), \nu_2 = 575 \text{ cm}^{-1} (\text{w}), \nu_3 = 369 \text{ cm}^{-1} (\text{m})^5$. Das Vorliegen von diskreten Hexafluoroarsenat-

⁶ J. H. Burns, R. D. Ellison und H. A. Levy, Acta Cryst. **18**, 11 (1965).

⁷ F. Sladky und N. Bartlett, J. Chem. Soc. A **1969**, 2188.

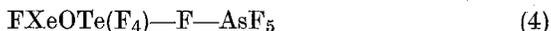
ionen mit O_h -Symmetrie ist in dieser Verbindung durch Vorliegen einer Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen gesichert³.

Tabelle 1. Laser-Raman-Spektrum von $\text{FXeOTeF}_5 \cdot \text{AsF}_5$

| cm^{-1} | Zuordnung |
|-------------------|---|
| 776 (w) | } $\nu \text{ TeF}, \nu \text{ TeO}$ |
| 728 (w) | |
| 715 (m) | |
| 677 (w, Schulter) | |
| 668 (vs) | |
| 652 (w) | $\nu_1 [\text{AsF}_6]^-$ |
| 596 (w) | $\nu \text{ TeF}, \nu \text{ TeO}$ |
| 477 (s) | $\nu_2 [\text{AsF}_6]^-$ |
| 385 (m) | $\nu \text{ XeO}$ |
| 360 (w) | $\nu_5 [\text{AsF}_6]^-$ |
| 322 (w) | } $\delta \text{ OTeF}_5, \delta \text{ TeF}_5$ |
| 250 (s) | |
| 197 (w) | |
| 174 (vs) | |
| 134 (w) | |
| | $\delta \text{ Xe-O-Te}$ |
| | $\delta \text{ OTeF}_5, \delta \text{ TeF}_5$ |

In den Absorptionsbereichen der Xe—F-Valenzschwingung (Xe—F in FXeOTeF_5 : 520 cm^{-1} , in $[\text{XeF}]^+$: 605 cm^{-1}) kann keine Bande beobachtet werden. Andererseits tritt in einem Bereich, in dem die Xe—O-Valenzschwingung der Xenon(II)-pentafluoro-orthotellurate starke Absorptionen zeigt [Xe—O in $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$: 434 cm^{-1} (s), in FXeOTeF_5 : 457 cm^{-1} (vs)], eine starke Bande bei 477 cm^{-1} auf, die der Xe—O-Valenzschwingung des $[\text{XeOTeF}_5]^+$ -Ions zugeordnet werden muß. Reaktion (1) kann damit ausgeschlossen werden.

Addukte, (3) und (4), die durch Fluorbrückenbildung denkbar sind,



sind ebenfalls auf Grund des Raman-Spektrums auszuschließen. Eine solche Fluorbrückenbildung würde zwar ebenfalls zu einer Hexakoordination am Arsen führen, jedoch nicht zu einer O_h -Symmetrie der Fluorliganden. Die O_h -Symmetrie des Hexafluoroarsenations würde zu C_{4v} oder C_s erniedrigt werden. Das hätte in jedem Fall eine Aufspaltung der für das Hexafluoroarsenation zu erwartenden Normalschwingungen zur Folge. Eine solche Aufspaltung wird jedoch nicht gefunden.

Gegen die Ausbildung von Fluorbrücken in $\text{FXeOTeF}_5 \cdot \text{AsF}_5$

spricht auch die Tatsache, daß keine bei Raumtemp. stabile Verbindung bekannt ist, in der Arsen Fluorbrücken bildet.

Ein molekulares Addukt zwischen FXeOTeF_5 und AsF_5 müßte eine Überlagerung der im wesentlichen unveränderten Spektren der Komponenten zeigen und kann auf Grund des Ramanspektrums ebenfalls ausgeschlossen werden.

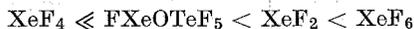
Das 1:1-Addukt zwischen Xenon(II)-fluorid-pentafluoro-orthotellurat und Arsenpentafluorid ist daher als das Salz $[\text{XeOTeF}_5]^+[\text{AsF}_6]^-$ zu formulieren:



Die Fluoridionen-donorstärken von FXeOTeF_5 und XeF_2 sind vergleichbar. Beide Verbindungen geben unter Bildung von Salzen, die bei Raumtemperatur stabil sind, ein Fluoridion an Arsenpentafluorid ab, nicht aber an BF_3 , PF_5 , VF_5 und GeF_4 ⁸. XeF_2 kann jedoch FXeOTeF_5 aus $[\text{XeOTeF}_5]^+[\text{AsF}_6]^-$ verdrängen:



Die Reaktion verläuft bei 60° C quantitativ. Der Verlauf der Reaktion wurde mit Hilfe von *Debye—Scherrer*-Aufnahmen verfolgt. $[\text{Xe}_2\text{F}_3]^+[\text{AsF}_6]^-$ kristallisiert monoklin³, $[\text{XeOTeF}_5]^+[\text{AsF}_6]^-$ nach vorläufigen Pulver- und *Bürger*-Präzessionsaufnahmen orthorhombisch ($a = 13,94$, $b = 17,50$, $c = 17,42 \pm 0,05$ Å). Demnach kann FXeOTeF_5 bezüglich seiner Fluoridionen-Donorstärke in die bereits bekannte Reihe der binären Xenonfluoride¹ folgendermaßen eingeordnet werden:



Experimenteller Teil

2,319 g (5,96 mMol) FXeOTeF_5 wurden mit einem mehrfach molaren Überschuß von AsF_5 (etwa 1400 Torr) bei 60° C mehrere Stdn. zur Reaktion gebracht. Nach Abpumpen des Überschusses an AsF_5 wurden 3,333 g (5,36 mMol) $[\text{XeOTeF}_5]^+[\text{AsF}_6]^-$ isoliert. Ausb. 90%. (Siehe auch 1. Mitt., Mh. Chem. **101**, 1559.)

⁸ F. Sladky und R. Deseke, unveröffentlicht.