

УДК 546;535.33/34:539.19

ХИМИЯ

В. Д. КЛИМОВ, В. Н. ПРУСАКОВ, В. Б. СОКОЛОВ

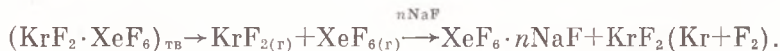
**О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ДИФТОРИДА КРИПТОНА И ГЕКСАФТОРИДА
КСЕНОНА В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

(Представлено академиком И. В. Тананавым 18 III 1974)

Дифторид криптона образует с льюисовскими фторокислотами комплексные соединения различной устойчивости состава: $KrF_2 \cdot MF_5$, $KrF_2 \cdot 2MF_5$, $2KrF_2 \cdot MF_4$, $KrF_2 \cdot MF_3$ ($M=As, Sb, Ta, Nb, Ti, Sn, V$) (^{1, 2}). Данные инфракрасной спектроскопии (¹) и спектроскопии комбинационного рассеяния (^{3, 4}) указывают, что подобно псевдоизоэлектронному XeF_2 , взаимодействующему с образованием катиона XeF^+ (⁵), дифторид криптона образует соединения, содержащие катион KrF^+ . Эти соединения рассматриваются как ионные: $KrF^+MF_6^-$, $KrF^+M_2F_{11}^-$, $[(KrF^+)_2][MF_6]^{2-}$, $KrF^+MF_4^-$ (^{1, 4}). Гексафторид ксенона вступает в реакции комплексообразования с подобными фторо-кислотами с образованием соединений, содержащих катионы XeF_5^+ и $Xe_2F_{11}^+$ (^{6, 7}). Кроме того, проявляя амфотерный характер, XeF_6 выступает в качестве акцептора фторид-ионов с образованием комплексных анионов XeF_7^- (⁸) и XeF_8^{2-} (⁹).

В настоящей работе сообщается о получении третьего типа комплексов — молекулярного соединения $KrF_2 \cdot XeF_6$ и рассматривается вопрос об относительной способности KrF_2 к отдаче фторид-иона. Синтез дифторида криптона осуществлялся в электрическом разряде (¹), гексафторида ксенона — нагреванием смеси ксенона и фтора в мольном отношении 1:10 при 300°С и давлении 30 атм. (¹⁰). Синтез $KrF_2 \cdot XeF_6$ осуществлялся растворением KrF_2 и XeF_6 в пентафториде брома или безводном фтористом водороде. Растворимость KrF_2 в $BrgF_3$ при 20° составляет 16,5 мол. на 1000 г $BrgF_3$ (¹¹), гексафторида ксенона — около 11 мол. Растворимость обоих фторидов в HF близка к растворимости в $BrgF_3$.

При растворении KrF_2 и XeF_6 в мольном отношении 2:1 были получены прозрачные растворы светло-желтого цвета. Избыток растворителя и KrF_2 удалялся в вакууме при -25° до постоянного веса, оставалось твердое вещество стехиометрического состава (по данным гравиметрического анализа и измерений продуктов разложения). Синтезированный продукт — бесцветное кристаллическое вещество с давлением пара над ним при -10° около 1 мм рт. ст., при 20° — 11 мм рт. ст., перегоняется в вакууме в мольном отношении 1:1. Использование колонки с NaF позволило разделить компоненты газовой смеси и подтвердить предположение о том, что KrF_2 обладает лишь основными свойствами:



Температура плавления полученного вещества, определенная в кварцевом капилляре, оказалась равной $40 \pm 2^\circ$. Плавление сопровождалось значительным газовыделением, ниже 0° вещество устойчиво. При комнатной температуре $KrF_2 \cdot XeF_6$ медленно разлагается в соответствии с уравнением (при комнатной температуре дифторид криптона разлагается на элементы, при 20° константа скорости разложения $KrF_{2(r)}$ составляет $3,1 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$ для никелевого реактора с $S/V=0,95$) (¹)



Исследован и.-к. спектр полученного вещества при 77° К (рис. 1). Для измерения спектра использовалась кювета, на внутреннее окно которой, охлаждаемое жидким азотом, конденсировались компоненты газовой фазы над твердым $KrF_2 \cdot XeF_6$ при 20° С. Предварительно были получены низкотемпературные спектры KrF_2 и XeF_6 (рис. 1).

Спектр твердого дифторида криптона характеризуется четко выраженными максимумами при 520, 536 и 573 cm^{-1} . С повышением температуры наблюдалось изменение интенсивности полос поглощения, что позволяет высказать предположение о полимеризации KrF_2 при 77° К. Частота

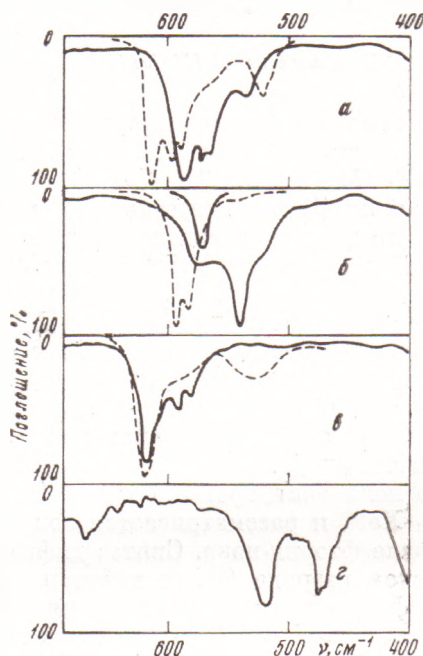


Рис. 1

Рис. 1. Низкотемпературные и.-к. спектры: при 77° К $KrF_2 \cdot XeF_6$ (а), KrF_2 (б), XeF_6 (в) и при 20° С $CsF \cdot XeF_6$ ($Cs^+XeF_7^-$) (г); штриховые линии — газообразные вещества при 20° С

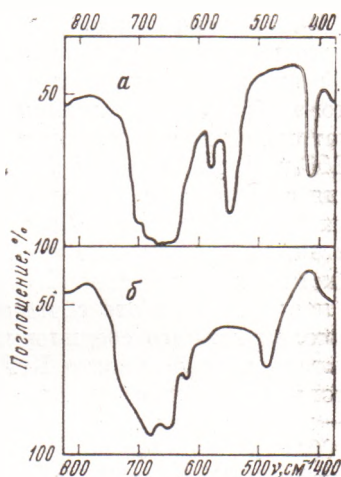


Рис. 2

Рис. 2. И.-к. спектры $XeF_6 \cdot SbF_5$ (тв) (а), $KrF_2 \cdot SbF_5$ (тв) (б)

573 cm^{-1} отнесена к валентному колебанию $Kr-F$ мономерной молекулы, полосы при 520 и 536 cm^{-1} — к полимерным формам KrF_2 .

В низкотемпературном спектре гексафторида ксенона присутствуют полосы средней интенсивности при 583 и 568 cm^{-1} и сильная полоса при 616 cm^{-1} . Данный спектр XeF_6 удовлетворительно согласуется со спектром XeF_6 в аргоновой матрице при 4° К⁽¹²⁾. Анализ и.-к. спектров, приведенных на рис. 1, позволяет исключить ионную природу полученного вещества — $KrF^+XeF_7^-$ (валентному колебанию $Kr-F$ двухатомного катиона KrF^+ в комплексных соединениях KrF_2 отвечает частоты в области 590–630 cm^{-1} (1, 4) *. Спектральные и физико-химические данные, полученные в работе, указывают на слабую ассоциацию KrF_2 и XeF_6 , что предполагает образование молекулярного соединения. Подобные комплексы соединений благородных газов известны⁽¹³⁾: $XeF_2 \cdot XeF_4$, $XeF_2 \cdot JF_5$, $XeF_2 \cdot XeOF_4$, $XeF_2 \cdot (XeF_5^+AsF_6^-)$ и др. Связь между составляющими молекулами осуществляется в них за счет слабого электростатического взаимо-

* Частота 687 cm^{-1} в $KrF^+Sb_2F_{11}^-$ отнесена к колебанию $Kr-F$ на основании предположения о равенстве частот валентных колебаний в изоэлектронных KrF^+ и BgF (4).

действия положительно заряженного атома благородного газа с фтор-лигандами, несущими отрицательный заряд.

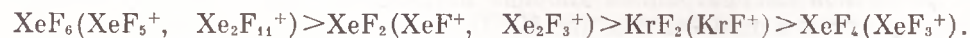
В связи с установленным фактом образования молекулярного соединения $KrF_2 \cdot XeF_6$ интересно было определить место дифторида криптона как донора фторид-ионов в ряду фторидов ксенона. С этой целью были синтезированы комплексные соединения KrF_2 и XeF_6 с пентафторидом сурьмы. На рис. 2 приведены и.-к. спектры полученных соединений — $KrF_2 \cdot SbF_5$ и $XeF_6 \cdot SbF_5$.

Спектр $XeF_6 \cdot SbF_5$ характеризуется сильным поглощением в области $600-700 \text{ см}^{-1}$ и узкими полосами средней интенсивности при $420, 550$ и 582 см^{-1} . При описании соединения в рамках ионной модели полосы в области $600-700 \text{ см}^{-1}$ отнесены к валентным колебаниям $Sb-F$ искаженного октаэдрического аниона SbF_6^- , а узкие полосы — к валентным колебаниям $Xe-F$ псевдооктаэдрического катиона XeF_5^+ симметрии C_{4v} . Эти данные вместе с данными спектроскопии к.р. (¹³) позволяют рассматривать соединение как $XeF_5^+SbF_6^-$. Аналогично может рассматриваться и соединение дифторида криптона $KrF^+SbF_6^-$ (нарушение правил отбора для анионов октаэдрической симметрии в твердых веществах не может служить доказательством отсутствия ионного строения вещества и объясняется понижением симметрии аниона в кристалле (¹⁴)).

Из раствора KrF_2 , XeF_6 и SbF_5 (1:1:1) в BrF_3 выделено твердое вещество состава $XeF_6 \cdot SbF_5$, что свидетельствует о более сильных донорных свойствах XeF_6 по сравнению с KrF_2 и подтверждается также и тем, что XeF_6 замещает KrF_2 в его комплексных соединениях.

Известно (¹), что дифторид криптона фторирует ксенон и низшие фториды ксенона до гексафторида. Поэтому невозможно экспериментально, как в случае XeF_6 , определить место KrF_2 по отношению к XeF_2 и XeF_4 . Однако по литературным (^{4, 15}) и нашим данным можно сделать вывод, что соединения дифторида ксенона с AsF_5 , BF_3 , GeF_4 устойчивы при более высоких температурах, чем соответствующие соединения дифторида криптона.

Принимая во внимание вычисленные из цикла Габера — Борна значения энтальпии ионизации KrF_2 (232 ккал/моль), XeF_2 (211), XeF_4 (219) и XeF_6 (206) и оцененные по Капустинскому значения энергий кристаллических решеток их соединений с пентафторидом сурьмы, а также известные экспериментальные данные (¹⁶) по реакциям комплексообразования тетрафторида ксенона, можно сделать вывод, что относительная способность фторидов благородных газов к отдаче фторид-ионов уменьшается в следующем порядке:



Поступило
20 II 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Н. Прусаков, В. Б. Соколов, Атомная энергия, т. 31, 259 (1971). ² H. Selig, R. D. Peacock, J. Am. Chem. Soc., v. 86, 3895 (1964). ³ B. Liu, H. F. Schaefer, J. Chem. Phys., v. 55, 2369 (1971). ⁴ B. Frlc, J. H. Holloway, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1973, 370. ⁵ F. O. Sladky, P. A. Bulliner, N. Bartlett, J. Chem. Soc. A, 1969, 2179. ⁶ N. Bartlett, Endeavour, v. 31, 107 (1972). ⁷ K. Leary, N. Bartlett, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1973, 131. ⁸ R. D. Peacock, H. Selig, J. Sheft, Proc. Chem. Soc., 1964, 285. ⁹ G. D. Moody, H. Selig, J. Inorg. and Nucl. Chem., v. 28, 2429 (1966). ¹⁰ J. G. Malm, E. H. Appelman, Atomic Energy Rev., v. 7, 3 (1969). ¹¹ В. Н. Прусаков, В. Б. Соколов, ЖФХ, т. 45, 2950 (1971). ¹² H. Kim, Bull. Am. Phys. Soc., v. 13, 425 (1968). ¹³ N. Bartlett, M. Veschberg, Zs. anorg. u. allgem. Chem., B, 385, 5 (1971). ¹⁴ K. O. Christe, C. J. Schack, Inorg. Chem., v. 9, 2296 (1970). ¹⁵ N. Bartlett, F. O. Sladky, J. Am. Chem. Soc., v. 90, 5316 (1968). ¹⁶ R. J. Gillespie, B. Landa, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1971, 1543.