

Ke-0

1963

XeO₃

ΔH_f

1 The heat of formation of xenon trioxide. Stuart R. Gunn (Univ. of California, Livermore). *U.S. At. Energy Comm. UCRL-7343-T*, 7 pp.(1963). The heat of explosion of XeO₃ was measured calorimetrically; the derived heat of formation is $+96 \pm 2$ kcal./mole. From *Nucl. Sci. Abstr.* 17(21), Abstr. No. 35707(1963). TCNG

C.A. 1964 61 N1 909

1963

 XeO_3 ΔH_f

(35707) (UCRL-7343-T) THE HEAT OF FORMATION OF XENON TRIOXIDE. Stuart R. Gunn (California. Univ., Livermore. Lawrence Radiation Lab.). May 3, 1963. Contract W-7405-eng-48. 7p. (CONF-126-17).

From Conference on Noble Gas Compounds, Argonne, Ill., Apr. 1963.

The heat of explosion of XeO₃ was measured calorimetrically; the derived heat of formation is $+96 \pm 2$ kcal/mole⁻¹. (auth)

NSA-1963-17.21

1963

 XeO_3

Xenon trioxide. D. F. Smith (Oak Ridge Gaseous Diffusion Plant, Oak Ridge, Tenn.). *J. Am. Chem. Soc.* 85, 816-17 (1963). The white, transparent, explosive, nonvolatile cryst. solid obtained in the slow hydrolysis of XeF_6 was identified as XeO_3 . The instability of XeO_3 increases when the relative humidity exceeds 20%. It shows infrared absorption in the region 850-700 cm^{-1} . The products of thermal decompn. show no infrared absorption. The pressure-vol.-temp. measurements are made to compute the no. of moles of gaseous decompn. products. Mass spectrometric analysis showed Xe, O_2 , and small amts. of CO_2 . The CO_2 probably results from the reaction of O from XeO_3 with C-contg. material of cell. The concns. of Xe, O_2 , and CO_2 estd. mass spectrometrically gave O:Xe ratio of about 3. At humidities higher than 25%, XeO_3 deliquesces. Qual. observations on the decompn. and some reactions of XeO_3 are also recorded.

C. N. R. Rao

c. A. 1963-58-13

134178

1963

—16 В12.—Трехокись ксенона. Smith D. F. Xenon trioxide. «J. Amer. Chem. Soc.», 1963, 85, № 6, 816—817. (англ.)

XeO_3 (I) получен медленным гидролизом XeF_6 . В результате взаимодействия пара XeF_6 с влагой воздуха в Ni-аппаратуре образуются бесцветные прозрачные кристаллы I. Ввиду крайней взрывчатости I (кол-ва I порядка 3 мг взрывают с разрушением стеклянной посуды; взрывы происходят при растирании, прессовании, незначительном нагреве; особенно часты взрывы при работе с I вблизи водн. р-ров) получают препараты в кол-ве, не превышающем 50 мг. Большинство опытов по получению I было проведено при неопределенной, но малой влажности, но несколько опытов было осуществлено в камере при постоянных т-ре и влажности. При малой влажности образуются иглообразные кристаллы I, а при относительной влажности ~20% преобладает дендритная форма кристаллов. Игообразные кристаллы представляют собой призмы, двуосно положительные с $2V = 5-10^\circ$. Показатели преломления кристаллов I: $n = 1,79$ $n \geq 1,80$. Активационный анализ полученных препаратов показал, что они содержат значительное кол-во Xe и пренебрежимо

 XeO_3

X. 1963. 16

малое кол-во F. ИК-спектр твердого образца при длинах волн $< 25 \mu$ показал поглощение только в области $850-700 \text{ см}^{-1}$, в которой поглощают такие ионы, как IO_3^- и BrO_3^- . В области вал. кол. Хе — F существенного поглощения нет. С целью определения состава полученных препаратов продукты разложения со взрывом были подвергнуты масс-спектрометрич. анализу. Результаты показали соответствие р-ции разложения ур-нию $\text{XeO}_3 \rightarrow \text{Xe} + \frac{3}{2}\text{O}_2$ (ат. отношение Хе:О равно 3,04; 3,01; 3,08 и 3,01 в 4 опытах). При относительной влажности $> 25\%$ I начинает расплываться, затем разлагается. При контакте расплывающегося I с Cu жидкость становится розовой, после высушивания остается темный осадок. С Ni образуется зеленый осадок. При р-ции I с разб. NH_4OH в тех случаях, когда удастся избежать взрыва, и высушивании р-ра образуется остаток, ИК-спектр которого показывает наличие NH_4^+ и еще одного иона, поглощающего при 790 см^{-1} .

А. Н.

о ра
за

XeO_3

Вр - 4785 - I

X: 1963.21

21 Б85. Кристаллическая и молекулярная структура трехоксида ксенона. Templeton David H., Zalkin Allan, Forrester J. D., Williamson Stanley M. Crystal and molecular structure of xenon trioxide. «J. Amer. Chem. Soc.», 1963, 85, № 6, 817 (англ.)

Проведены синтез и рентгенографич. исследование (методы качания, Вейссенберга и дифрактометра, $\lambda \text{Mo-K}_\alpha$) кристаллов XeO_3 , выпадающих при испарении р-ров XeF_4 в результате гидролиза. Кристаллы сильно гигроскопичны, бурно взрываются при нагревании и при р-ции с целлюлозой, что затрудняет прямой хим. анализ. Параметры ромбич. решетки: a 6,163, b 8,115, c 5,234, $Z = 4$, ρ (выч.) 4,55, ф. гр. $P2_12_12_1$. Структура решена с помощью проекций электронной плотности и уточнена методом наименьших квадратов до $R(hkl) = 0,098$ при учете индивидуальных изотропных температурных факторов B . Координаты атомов x, y, z и значения B : Xe 0,9438; 0,1496; 0,2192; 1,3; $O_{(1)}$ 0,537; 0,267; 0,066; 2,3; $O_{(2)}$ 0,171; 0,096; 0,406; 2,2; $O_{(3)}$ 0,142; 0,454; 0,398; 1,8. Молекула XeO_3 имеет форму тригон. пирамиды со средним расстоянием $\text{X}-\text{O}$ 1,76 и углом $\text{O}-\text{Xe}-\text{O}$ 103° . Наиболее короткое межмолекулярное

1963

См.
Куб.

расстояние $O \cdots O$ 2,91, остальные $> 3,02$ Å. Каждый атом Хе, помимо ближайших атомов О, имеет трех соседей из прилегающих молекул на расстояниях 2,80, 2,89 и 2,90 Å. Как по геометрии решетки, так и по своему строению $ХеО_3$ очень близок к $НЮ_3$. При этом, несмотря на меньшие размеры молекулы $ХеО_3$ по сравнению с $НЮ_3$, объем его элементарной ячейки больше.

А. Воронков



1964

XeO_3

I

24 В19. Гидролиз гексафторида ксенона и химия растворенных в воде соединений ксенона. Appel-
man E. H., Malm J. G. Hydrolysis of xenon hexafluoride and the aqueous solution chemistry of xenon. «J. Amer. Chem. Soc.», 1964, 86, № 11, 2141—2148 (англ.)

Водные р-ры соединений $\text{Xe} (6+)$ и $\text{Xe} (8+)$ исследованы с применением методов хим. анализа, криоскопии, кондуктометрии, pH-метрии и определения УФ-спектров поглощения. Сухой XeO_3 (I) чрезвычайно взрывчат, но водн. р-ры его устойчивы, бесцветны и лишены запаха. Растворимость I значительно больше 2 моль/л; I находится в р-ре в виде молекул XeO_3 . Из характера зависимости УФ-спектров р-ров I от pH и результатов потенциометрич. pH-титрования щелочью выведено существование равновесия типа HXeO_4^- (II) $\rightleftharpoons$ I + OH^- с константой равновесия $K = (6,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$ при 25° и ионной силе $\mu = 0,5$; возможно, что II имеет состав H_5XeO_6^- . I не обладает заметными основными свойствами. При растворении XeF_6 (III) в избытке 2М NaOH мгновенно образуется р-р $\text{Xe} (6+)$, испытывающий затем медлен-

Х. 1964. 24 В19

ное диспропорционирование, сопровождающееся выделением осадка перхсената Na_4XeO_6 (IV); общее уравнение процесса: $\text{III} + 4\text{Na}^+ + 16\text{OH}^- \rightarrow \text{IV} + \text{Xe} + \text{O}_2 + 12\text{F}^- + 8\text{H}_2\text{O}$. Скорость р-ции резко колеблется (период полураспада колеблется от 2 до 20 час.) и больше скорости диспропорционирования чистого I в щел. р-ре; по-видимому, процесс катализируется примесями или оксифторидами Хе. Диспропорционирование I в щел. среде при низкой ($< 0,003$ М) конц-ии I также протекает невоспроизводимо; в одном из опытов прошла р-ция $4\text{II} + 5\text{OH}^- \rightarrow 3\text{HXeO}_6^{3-}$ (V) + $\text{Xe} + 3\text{H}_2\text{O}$, в других опытах образовывались лишь малые кол-ва Хе (8+). При действии избытка 0,2 М $\text{Ba}(\text{OH})_2$ на 0,007 М I быстро образуется осадок BaXeO_4 (VI); затем умеренно быстро протекает р-ция $2 \text{VI} \rightarrow \text{Ba}_2\text{XeO}_6$ (VII) + XeO_2 , сопровождающаяся быстрым разложением XeO_2 на Хе и O_2 ; авторам не удалось изолировать VI. Чистый IV получен озонированием р-ра I в 1 М NaOH , в котором IV не растворим; растворимость IV в воде при комнатной т-ре равна $\sim 0,025$ М. В зависимости от условий сушки высушенный IV содержит от 0,6 до 6 молей H_2O на 1 атом Хе. Кристаллогидрат IV обезвоживается около 100° и бурно разлагается при 360° . Кристаллогидрат VII получен с выходом 50% р-цией р-ра $\text{Ba}(\text{OH})_2$ с I; после сушки в токе азота, растирания и вторичной сушки в

вакууме над перхлоратом магния остается белый устойчивый продукт эмпирич. состава $\text{VII} \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O} \cdot 0,05 \text{BaCO}_3$, разлагающийся около 300° ; растворимость его в воде при комнатной т-ре равна $2,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Гидролизом III в КОН или озонированием р-ра I в КОН получен светло-желтый осадок $\text{K}_4\text{XeO}_6 \cdot 2\text{XeO}_3$ (VIII), насыщ. р-р которого при комнатной т-ре содержит $0,01 \text{ M Xe}$, $2/3$ в виде Xe (6+) и $1/3$ в виде Xe (8+) . VIII детонирует при ударе даже во влажном состоянии и не может быть высушен без взрыва. При растворении IV в воде образуется сильно-щел. р-р: $\text{IV} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{V} + \text{OH}^- + 4\text{Na}^+$; $0,0036 \text{ M}$ р-р имеет $\text{pH } 11,61$ при 24° . Водн. р-р Xe (8+) отщепляет O_2 , превращаясь в р-р Xe (6+) ; скорость этой р-ции возрастает с понижением pH и при $\text{pH } 7$ разложение протекает почти мгновенно. Из зависимости УФ-спектров от pH и результатов потенциометрич.

рН-титрований выведено существование равновесий $V + H^+ \rightarrow H_2XeO_6^{2-}$ (IX) и $IX + H^+ \rightleftharpoons H_3XeO_6^-$ (X). рK кислотной диссоциации IX при 24° и $\mu=0,1$ равен 10,5; оцененные рK кислотной диссоциации X и H_4XeO_6 (XI) соответственно равны ~ 6 и ~ 2 . Константа равновесия р-ции $V + H_2O \rightleftharpoons IX + OH^-$ при $\mu=0,1$ равна $2,4 \pm 0,5 \times 10^{-4}$. Оценены приближенные значения окислительно-восстановительных потенциалов систем Xe—I и I—XI в кислой среде, соответственно равные 1,8 и 3,0 в, и систем Xe—II и II—V в щел. среде, соответственно равные 0,9 и 0,9 в.

И. Рысс

1964

18 В15. Исследование устойчивости трехокси ксенона в щелочных растворах. Koch Charles W., Williamson Stanley M. A study on the stability of xenon trioxide in basic solutions. «J. Amer. Chem. Soc.», 1964, 86, № 24, 5439—5444 (англ.)

0,1082 М р-р чистого XeO_3 (I) в воде не изменил своей конц-ии в течение 6 месяцев. Выход перксената (II) из I в 0,25—4,2 М NaOH или в 2,0—3,6 М КОН при комнатной т-ре равен 33%. Предложена следующая схема р-ций, в которой не указываются степени гидроксирования разновидностей: $2\text{I} \rightarrow \text{XeO}_2$ (III) + XeO_4 (IV), $\text{III} \rightarrow \text{Xe} + \text{O}_2$, $y\text{I} + \text{IV} \rightarrow \text{Xe}_{1+y}\text{O}_{4+3y}$ (V), $\text{V} \rightarrow \text{III} + y\text{Xe} + 1,5y\text{O}_2$ и $\text{IV} \rightarrow \text{I} + 0,5\text{O}_2$. Желтый комплекс V выпадает в осадок. В КОН y изменяется в пределах от 4 до 0,1. При малых конц-иях II $y \approx 1$ и $\text{O}_2/\text{Xe} \approx 1,25$; при повышении конц-ии II y растет до 1,50, если конц-ия OH^- достаточно велика для торможения разложения II (т. е. последней из указанных р-ций). При высоких конц-иях II подавляются также первая и вторая р-ции. Высокие конц-ии КОН подавляют образование комплекса V. Изменение т-ры от 0° до $65 \pm 5^\circ$

X.1965.18

ускоряет р-ции, но мало влияет на Охлаждением частично испаренного бесцветные прозрачные кристаллы $K_4XeO_6 \cdot 8H_2O$ взрывчатого, но менее, чем $Na_4XeO_6 \cdot 8H_2O$ к действию рентгеновских лучей. При 1. $NaOH$ преобладают первые 2 р-ции; в постоянной конц-ии $NaOH$ увеличивается т-ры; желтый комплекс V не осаждается. $LiOH$ не желтеет при растворении I, но немедленно выпадает аморфный белый осадок перксената, выход которого достигает $\geq 50\%$. По мнению протекают также р-ции $I + III \rightarrow IV + XeO_6^{4-} + 0,5 O_2 + Xe$. Различие р-ций I с KOH , $NaOH$ объяснено тем, что растворимость солей комплексов растет от K к Li , а растворимость перксенатов — от K к Li . Из 3,6 М $LiOH$, 4,2 М $NaOH$ и 3,6 М KOH выходы перксенатов при комнатной т-ре соответственно равны 41, 34 и 27%. Приближенное значение произведения растворимости Li_4XeO_6 равно $[Li^+]^4 [XeO_6^{4-}] = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ моль}^5 \text{ л}^{-5}$. Несмотря на низкую начальную конц-ию OH^- , из р-ра I и $Ca(OH)_2$ выпадает перксенат кальция.

И. Рысс

XeO₃

W. V. Johnston

1964

ΔH_f

Proc. Meeting Interagency
Chem. Rocket Propulsion
Center Thermochem., Ist,
New York, 1963 1, 43-8.

Thermochemistry of the
noble gas fluorides.



(cur. XeF_x)

XeO₃ (ΔH_f°) XT 1754

1965

Gunn S. R.,
J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87(10),
2290-91

(97)

u

C965

XeO₃

Jacques Halvy

1965

Ann. Chim. (Paris) 10(9-10)

455-66(1965)

Combination of rare gases
and their reactivity with F.

(see Xe-F)

XeO_3

1967

2 В48. Термическое разложение трехокиси ксенона. Allamagny Paul, Langignard Michel. Décomposition thermique du trioxyde de xénon. «С. г. Acad. sci.», 1967, С 264, № 23, 1844—1846 (франц.)

Тензиметрически, в условиях постепенного повышения т-ры, изучено термическое разложение XeO_3 . Установлено, что разложение начиналось при 40° и заканчивалось при 140° ; характер разложения спокойный. На основании хроматографии показано, что продуктами разложения являются только O_2 и Xe . И. Н. Семенов

2. 1968. 2

XeO₃

u.-c

Studier M.H.,
Houston Y.L.

1967

J. Phys. Chem., 71,
nr, 457



[Cu. XeO₄](I)

$\text{XeF}_2, \text{XeF}_4, \text{XeF}_6, \text{XeOF}_4, \text{XeO}_3, \text{Na}_4\text{XeO}_6$, 1968
 $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рус. сб. ба). 11/10

Manolescu M. $\bar{x} 4873$

Rev. Fiz. Chim. Ser. A, 1968, 5(10), 374-9

Inert gas compounds.

11. есть ф.к.

(см. оригинал) M.

CA, 1970, 72, 120, 106619K

XI 399

1970

$\text{XeO}_3(\text{aq})$

Hf

18 B597. Термохимия водной трехокиси ксенона. O'Hare P. A. G., Johnson Gerald K., Appel-
man Evan H. The thermochemistry of aqueous xenon
trioxide. «Inorg. Chem.», 1970, 9, № 2, 332—334 (англ.)

Калориметрически определена теплота образования $\Delta H^0_{298} \text{XeO}_3$ (водн.) $99,94 \pm 0,24$ ккал/моль. Измерения включали определение теплот р-ции XeO_3 (водн.) с 0,197 М р-ром HI ($-219,63$ ккал/моль) и р-ции I_2 (тв.) с 0,177 М р-ром HI ($1,156$ ккал/моль). По Пауэллу и Латимеру рассчитана парц. мол. энтропия S^0 [XeO_3 (водн.)] $= 44 \pm 4$ э. е. и получена свободная энергия образования XeO_3 (водн.) $= 120,8 \pm 1,2$ ккал/моль. Рассчитан стандартный потенциал полур-ции $\text{Xe}(\text{газ}) + 7\text{OH}^-$ (водн.) $= \text{HXeO}_4^-$ (водн.) $+ 3\text{H}_2\text{O}(\text{жидк.}) + 6e$, $E^0 = 1,24 \pm 0,01$ в, а для пары $\text{Xe} - \text{XeO}_3$ в кислых р-рах получено $E^0 = 2,10 \pm 0,01$ в.

П. М. Чукуров

X. 1970

18

41009.630

TC, Ch

25065

25
NeO₃ (парам. решетка) 2516

1974

Wilhelmová Ludmila, Cejnar František, Pe-
ka Ivo. Sloučeniny vzácných plynů.

"Chem. listy", 1974, 68, N8, 775-791

(чеш., рез. англ.)

0208 пик

183 184

0200

ВИНИТИ

XeO₃

1976

Maizs L.

(характер
связи)

Latv. PSR Zinat Akad
Vestis Kim Ser 1976,

из термод.
и кристаллогр.
данных.

(4) 472-3 (Russ)

● (см XeF₂; I)

XeO_3

ommueu 5655

1977

Johnson Gerald.

J. Chem. Thermodyn., 1977,
9, No. 835-841 (ann.)

(ΔH_f)



av. $H_f - I$

FeO_3

Linnæa 8309 / 1978

Andersson S.

banerjee
clg6,
krishna.
cnyr.

Acta crystallogr.,
1978, B35, 1321-24

XeO₃

1982

1 В9. Улучшенный синтез перксенатов. Получение XeO₃ и Na₄XeO₆. Improved synthesis of perxenates. Preparation of XeO₃ and Na₄XeO₆. Foropoulos Jerry, Des Marteau Darryl D. «Inorg. Chem.», 1982, 21, № 6, 2503—2504 (англ.)

синтез

Взаимодействием XeF₆ (полученного взаимодействием Xe₂ и F₂ при t-ре —195°С) и HОРОF₂ при медленном нагревании от —195° до 22°С получено соединение XeO₃. Путем послед. обработки полученного XeO₃ р-ром 2 М NaOH получено соединение Na₂XeO₆.

С. В. Соболева

(4)

Х. 1983, 19, №1.

XeO

(om. 31290)

1988

Tykodi R. J.,

J. Chem. Educ. 1988, 65,

$\Delta H_f, \Delta G$

N 11, 981-985.

Estimated Thermochemical Properties of Some Noble Gas Monoxides ● and Difluorides.