

Re-F

1963

 XeOF_3
 XeOF_4

Gaseous fluorides of xenon. Martin H. Studier and Eric N. Sloth (Argonne Natl. Lab., Argonne, Ill.). *J. Phys. Chem.* 67, 925-6(1963). A time-of-flight mass spectrometer was used to verify the existence of XeF_4 . In the same expts., an independent species more volatile than XeF_4 was observed and identified as XeF_2 . In addn., some oxyfluorides were seen. The mass spectra indicated that both XeOF_3 and XeOF_4 may have an independent existence. The presence of XeOF_4 suggests that XeF_6 exists.

Bernard Porter

C.A. 1963.SB.13

13/1/7a

1963

Xe-cadmium

Xe-F

Xe-F-O

The use of infrared spectroscopy in the preparation and study of xenon compounds. D. F. Smith, *Noble-Gas Compds.* 1963, 39-46(Eng). A circulating loop contg. an ir cell located in a spectrophotometer beam has been described. When a Xe-F mixt. was circulated in the system, the temp. increased slowly and the spectrum indicated the formation of XeF_2 ; this was followed by the formation of XeF_4 . This latter compd. appeared to result from the reaction of XeF_2 , produced in the 1st part of the heated zone, with F. Sufficiently pure XeF_2 could be prep'd. at the rate of 50 mg./hr. Conditions are described for the high production rate of XeF_2 . The reaction $\text{XeF}_2 + \text{F}_2 \rightarrow \text{XeF}_4$ in the absence of Xe has also been studied. The loop was also used to detect impurities such as XeOF_4 in samples of XeF_4 and XeF_6 . XeF_6 gives an ir band abnormally broad at 610 cm^{-1} and a weaker broad band at 520 cm^{-1} ; XeOF_4 gives a band at

C.A. 1966. 65. 8

11745efg

608 cm.^{-1} , a negligible absorption at 520 cm.^{-1} , and a band with strong Q branch at 927 cm.^{-1} . XeF_6 with quartz gave XeOF_4 in the beginning, but later the quartz became inert. A vapor-phase hydrolysis of XeF_6 was also used to prepare XeOF_4 with high yields. XeOF_4 is a clear, colorless liquid, f.p. -41° . The loop was also used to measure the temp. variation of the satd. vapor pressure of XeOF_4 and XeF_6 . The heats of sublimation of XeF_6 , XeF_2 , and XeF_4 are almost the same, but XeOF_4 has a smaller heat; hence, it can be sepd. from the Xe fluorides.

S. Prakash

1963

Speculation concerning the nature of binding in xenon fluorine compounds. Joshua Jortner, Stuart A. Rice, and E. Guy Wilson (Univ. of Chicago). *J. Chem. Phys.* 38, 2302-3(1963). The bonding in the Xe fluorides was described in terms of delocalized mol. orbitals formed mainly by combination of $p\sigma$ type Xe and F orbitals. The delocalization model leads to binding if long-range attractive forces are operative. For Xe + F, dispersion forces and charge-transfer forces are predominant at large sepns.

Henry Leidheiser, Jr.

C.A. 1963. 59. 6

5784 ab

1963

Chemical shifts in xenon fluorides. D. Lazdins, C. W. Kern, and M. Karplus (Columbia Univ.). *J. Chem. Phys.* 39(6), 1611-12(1963). A qual. interpretation is discussed for the chem. shifts of Xe and F in XeF_n ($n = 2(\text{I}), 4(\text{II}), 6(\text{III})$) and of Kr and F in KrF_4 (IV) observed in nuclear magnetic resonance spectra. The formation of highly ionic bonds, which involve primarily the F $2p$ and the Xe $5p$ orbitals, is postulated. For such an electronic distribution, the paramagnetic term dominates the chem. shifts of both nuclei; therefore, a Saika-Slichter type valence-bond approach (CA 48, 4969g) is used. The paramagnetic shielding of Xe or F is a function of the gross at. population of the valence-shell p orbital, i ($i = x, y, z$). Zero-overlap ω -type M.O. calcs. give the gross charges of Xe and F, resp., as: I 1.156, -0.578; II 2.000, -0.500; III 2.640, -0.440; IV 1.670 (for Kr), -0.418. The relative shielding is then found by the use of the isolated Xe atom and the F_2 mol. as reference points. This model is consistent with the large Xe shift $|\Delta\sigma_{\text{Xe}}(\text{II})| > |\Delta\sigma_{\text{Xe}}(\text{I})|$ and the trend $\Delta\sigma_{\text{F}}(\text{I}) > \Delta\sigma_{\text{F}}(\text{II}) > \Delta\sigma_{\text{F}}(\text{III})$.

Milton Landy

C.A. 1964. 60. 2
1248d

Oppug
Keehof

Xe-F

1963

Chgs

Some theoretical aspects of bonding in Xe-F compounds.
Joyce J. Kaufman (RIAS, Inc., Baltimore, Md.). U.S. Dept.
Com., Office Tech. Serv., AD 295, 125, 8 pp.(1962). From U.S.
Govt. Res. Rept. 38(9), 9(1963). TCVD

C.A. 1964. 60. 8

8880ab

1964

Фториды
Ксенона.Обзор

3 Д61. Природа связи в фторидах ксенона и родственных молекулах. Coulson C. A. The nature of the bonding in xenon fluorides and related molecules. «J. Chem. Soc.», 1964, Apr., 1442—1454 (англ.)

Обзор. Обсуждаются современные теории электронного строения фторидов ксенона. Подробно рассмотрены четыре модели: 1) модель октаэдрич. гибридов; 2) модель, учитывающая эффекты электронной корреляции; 3) молекулярно-орбитальная модель и 4) модель, основанная на методе валентных структур. Первая модель, по мнению автора, неудовлетворительна из-за необходимости промотирования электронов Хе на высшие d -уровни (d^2sp^3 -октаэдрич. гибриды), что требует слишком большой энергии. Вторая модель, будучи в принципе правильной, не в состоянии объяснить высокую стабильность фторидов ксенона (основную роль в этой модели играют энергетически небольшие эффекты спиновой поляризации). Третья и четвертая модели, как

фз. 1965. 378

утверждает автор, позволяют дать полуколичеств. объяснение всем имеющимся эксперим. данным о фторидах ксенона, при этом не требуется привлечения радикально новых идей, а достаточно ограничиться уже хорошо разработанной концепцией многоцентровых орбиталей. Предлагается ряд экспериментов для выяснения расположения уровней энергии в XeF_2 и XeF_4 . Кроме того, предложена структура октафторида ксенона XeF_8 в форме октаэдра с двумя симметричными молекулами-лигандами F_2 , расположенными под прямым углом к оси $\text{F}_2\text{—Xe—F}_2$.

В. Быховский.

$\text{XeF}_2 + e \rightarrow \text{XeF} + \text{F}^-$ [оттук 8199] 1979.

$e + \text{XeF}_2 \rightarrow \text{Xe} + \text{F} + \text{F}^-$ Begun E. M.
et al.

Смесь кривых
с дисперсией Int. J. Mass. Spectr.
and Ion Phys;
1979, 30, 373-382.

Electron collisions with XeF_2 .

Xe HF

Omnuck 12292 1981

/95: 141106n Microwave and radio frequency spectra of xenon-hydrogen fluoride. Baiocchi, F. A.; Dixon, T. A.; Joyner, C. H.; Klemperer, W. (Dep. Chem., Harvard Univ., Cambridge, MA 02138 USA). *J. Chem. Phys.* 1981, 75(5), 2041-6 (Eng). The spectroscopic consts. for $^{129}\text{Xe-HF}$, $^{131}\text{Xe-HF}$, $^{132}\text{Xe-HF}$, $^{129}\text{Xe-HF}$, $^{131}\text{Xe-HF}$, and $^{132}\text{Xe-HF}$ obtained from mol. beam elec. resonance spectra are given. The structure and weak bond force consts. derived from the spectroscopic consts. are consistent with data on other noble gas-HF complexes. Elec. field gradient at the Xe nucleus for a given HF orientation scales with the elec. field gradient arising from HF.

4.17.

C. A. 1981, 95, N16.

Xe—HF

Оттиск 12292 1981

5 Б339. Микроволновый и радиочастотный спектры Xe—HF. Baiocchi F. A., Dixon T. A., Joyner C. H., Klemperer W. Microwave and radio frequency spectra of Xe—HF. «J. Chem. Phys.», 1981, 75, № 5, 2041—2046 (англ.)

Методом электрич. резонанса в молек. пучке измерены в области частот 4—17 ГГц МВ- и РЧ-спектры $^{129}\text{Xe—HF}$ (I), $^{131}\text{Xe—HF}$ (II), $^{132}\text{Xe—HF}$ (III), $^{129}\text{Xe—DF}$ (IV), $^{131}\text{Xe—DF}$ (V), $^{132}\text{Xe—DF}$ (VI), в основном колебательном состоянии. Анализ спектров выполнен в приближении линейной молекулы с учетом квартичного центробежного искажения, $^{131}\text{Xe-}$ и D-ядерных квадрупольных взаимодействий и спин-спинового взаимодействия. Для I, II, III, IV, V и VI, соотв., вращательные постоянные равны (в МГц) $B_0=2039,690(4)$, $2035,563(5)$, $2033,552$, $1995,469(5)$, $1991,268(3)$ и $1989,217(4)$, а постоянные центробежного искажения (в кГц). $-D_0=$ $=18,32(19)$, $18,19(16)$, $18,19$, $15,87(16)$, $15,77(9)$ и $15,73(14)$. Постоянные $^{131}\text{Xe-}$ ядерного для II, V и

М.П;

X, 1982, 19, N5

D-ядерного для IV, VI квадрупольных взаимодействий, соотв., равны (в МГц) —8,589(39), —10,567(27), 0,223(19) и 0,223(19). По эффекту Штарка для I и IV, соотв., определены величины дипольных моментов $\mu = 1,7359(4)$ и $1,9537(7)$ D. Определены структурные и динамич. параметры комплексов. Для I и IV, соотв., расстояния между атомом Хе и центром масс двухатомной молекулы равны $r_{ц.м.} = 3,7772$ и $3,7339$ А и расстояния Хе—F равны 3,8152 и 3,8111 А. При этом углы между осью HF и $r_{ц.м.}$ составляют $35,7$ и $29,55^\circ$, соотв. Относит. сила взаимодействия Хе—HF по сравнению с др. комплексами оценена по градиенту электр. поля вблизи ядра Хе. Установлено, что градиент электр. поля вблизи Хе пропорционален градиенту поля от HF. По сравнению с комплексом Хе—HCl большая величина градиента электр. поля для Хе—HF объясняется более высоким дипольным моментом HF и более благоприятным распределением внешнего заряда для поляризации атома Хе.

С. Н. Мурзин

Xe-HF

отпуск [12292]

1981

2 Д579. Микроволновый и радиочастотный спектры комплекса Xe-HF. Microwave and radio frequency spectra of Xe-HF. Baiocchi F. A., Dixon T. A., Joyner C. H., Klemperger W. «J. Chem. Phys.», 1981, 75, № 5, 2041—2046 (англ.)

Методом электрич. резонанса в молекулярном пучке получен вращательный спектр ван-дер-ваальсового комплекса Xe-HF в диапазоне 4—16,5 ГГц. Идентифицированы линии вращательных переходов с $J \leq 4$ комплексов Xe-HF и Xe-DF с изотопами ^{129}Xe , ^{131}Xe и ^{132}Xe в основном колебательном состоянии. Определены значения вращательной постоянной B_0 , центробежной постоянной D_0 , постоянных квадрупольной связи ядер Xe и D ($eqQ = -8,589$ МГц для $^{131}\text{Xe-HF}$) и дипольного момента ($\mu = 1,7359$ ед. Дебая для $^{127}\text{Xe-HF}$). Полученные результаты сопоставлены с литературными данными для других комплексов инертных газов с галогенидами водорода. Отмечено, что основной вклад в градиент-поля q на ксеноне дает HF. М. Р. Алиев

М. П;

ф. 1982, 18, № 2.

F+Xe

[Оттиск 14516]

1982

Спектр
рассея-
ние

Haberland H.,

Z. Phys., 1982, A 307,
11, 35-39.

He⁺ HF

[Ommuck 14211]

1982

Mutson J. L., Howard

B. J.,

амфотропн.

метамолекул.

потенциалы

Mol. Phys., 1982,

45, N4, 791-805.



Xe...H(D)F

(om. 19963)

1984

Legon A.C., Willoughby
L.C.,

сделан
ночью

Chem. Phys. Lett., 1984,
109, NS, 502-508.

Xe • HF

(DM. 25936)

1986

Fraser G.T., Pine A.S.,

J. Chem. Phys., 1986, 85,

Do, M.H.

115, 2502-2515.

XeF_x
 $x=2, 4, 6$

1986

5 Д132. Расчеты с помощью релятивистски параметризованного расширенного метода Хюккеля. IX. Итеративный вариант и его применение к некоторым соединениям ксенона, тория и урана. Relativistically parameterized extended Hückel calculations. IX. An iterative version with application to some xenon, thorium and uranium compounds. Larsson Sven, Рyykkö Pekka. «Chem. Phys.», 1986, 101, № 3, 355—369 (англ.)

М.П.

Описанный ранее («J. Phys. Chem.», 1984, 88, 4892) релятив. вариант расширенного метода Хюккеля модифицирован для включения самосогласования по зарядам (итеративный вариант). Параметры взяты из расчетов атомов релятив. методом X, и при расчете диагональных матричных элементов учтено кулоновское взаимодействие с зарядами на других атомах. Проведены расчеты XeF_x , $x=2, 4, 6$, UO_2^{2+} , $\text{UO}_2\text{X}_4^{2-}$, $\text{X}=\text{Cl}, \text{F}$, $\text{UO}_2\text{F}_6^{4-}$, UF_6 , ThO_2 . Для соединений Xe зарядовые распределения лучше, чем в неитеративном варианте и приближаются к неэмпирическим. Объяснена линейность.

15

ср. 1986, 18, N.5

UO_2^{2+} , $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{2-}$, $\text{UO}_2\text{F}_4^{2-}$

UO_2^{2+} . Обсуждено влияние дополнительных лигандов. Отмечена роль $6p\text{-AO}$ в ядерном квадрупольном взаимодействии для актиноидов в актинилах. Интерпретирован рентгеновский фотоэлектронный спектр UF_6 . Библ. 93.
В. Л. Лебедев.



Xe · HF

1986

Legon A.C., Miller D.J.

Proc. Roy. Soc. London,
1986, A 404, 89-99,
N 1826.

u.n.

(see ● Ar · HF; III)

XeF_5^+

1986

Sergienko V.I., Kostin
V.I. ~~+~~ et al.

u. n.

J. Fluor. Chem., 1986,
32, N 4, 367-378.

(cur.  SbF_5^{2-} , III)

ХеУФ
ХеДФ

ОМ. 30353 1988

Краснов К.С.,
Филиппенко М.В.,

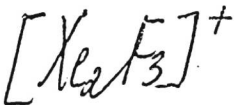
ОНИИТЭХИМ.

д.п.

(обзор)

Деп. N 378-ХП-86,
Черкассы, 1988.

1989

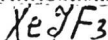


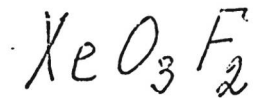
111: 240182q Electronic structures of trifluorodixenon(+) and xenon iodide trifluoride. Examples of 5c,6e hypervalent bonding. Dixon, David A.; Arduengo, Anthony J., III; Farnham, William B. (Exp. Stn., Wilmington, DE 19380-0328 USA). *Inorg. Chem.* 1989, 28(26), 4589-93 (Eng). The electronic structures of known $[\text{Xe}_2\text{F}_3]^+$ and unknown $[\text{XeIF}_3]$ are calcd. by using ab initio MO theory with polarized, split-valence basis sets. Geometries are gradient optimized, and force fields are calcd. Both mols. are linear. Calcs. on IF and XeF_2 are also done to aid in the anal. of the results for XeIF_3 . The calcd. and exptl. structures differ in that the exptl. structure is bent at the central fluorine F_c and the $\text{Xe}-\text{F}_c$ bond distances are calcd. to be 0.09 Å too long. The calcd. vibrational frequencies for $[\text{Xe}_2\text{F}_3]^+$ are in reasonable agreement with the exptl. values after scaling. The geometry and frequencies for XeIF_3 show that the mol. consists of interacting IF and XeF_2 fragments. The min. dissocn. energy for XeIF_3 with respect to the two fragments is 17 kcal/mol. The bonding is analyzed in terms of the canonical MOs and in terms of localized MOs detd. by the Boys criteria. The σ bonding in $[\text{Xe}_2\text{F}_3]^+$ is a good example of a hypervalent 5c,6e bond. For XeIF_3 , the interaction is smaller and the bonding is not as delocalized although the components of the 5c,6e hypervalent bond are still present. This is clearly demonstrated by the unequal contributions of the XeF_2 and IF fragments to the various σ orbitals.

рацем
смесь

Ⓡ(11)

C.A. 1989, 111,
n 26





1989

Gnanasekaran S.,
Ranganayaki S. et al.

Asian J. Chem. 1989,

1 (2), 173-7.

суд,
носуд.,
м. н.

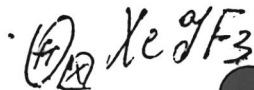
(суд. $\bullet \text{O}_3\text{O}_3\text{F}_2$; III)



1990

114: 30276j Electronic structures of dioxenon trifluoride cation (1+) and xenon iodide trifluoride. Examples of 5c,6e hypervalent bonding. Fehlner, Thomas P. (Univ. Notre Dame, Notre Dame, IN USA). *Chemtracts: Anal., Phys., Inorg. Chem.* 1990, 2(3), 277-9 (Eng). The title research of D. A. Dixon, et al. (1989) is reviewed with commentary and 10 refs.

Электрон-
структура



c.A. 1991, 114, NY

XeF₆

1991

Schmitz F., Kutzelnigg W.

J. Fluor. Chem. 1991.

u. n.

54, n^o 1-3. c. 354.

(cu. ● ArF₆; III)

XeF₇⁺

1993

120: 64838h Heptacoordination: pentagonal bipyramidal heptafluoroxenon(1+) XeF₇⁺ and heptafluorotellurate(1-) TeF₇⁻ ions. Christie, Karl O.; Dixon, David A.; Sanders, Jeremy C. P.; Schrobilgen, Gary J.; Wilson, William W. (Rocketdyne, Rockwell Int. Corp., Canoga Park, PA 91309 USA). *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115(21), 9461-7 (Eng). The TeF₇⁻ anion was studied exptl. by vibrational and ¹⁹F and ¹²⁵Te NMR spectroscopy. Ab initio calcs. employing effective core potentials and d. functional theory calcs. at the self-consistent nonlocal level with the nonlocal exchange potential of Becke and the nonlocal correlation functional of Perdew were used for the anal. of the isoelectronic series TeF₇⁻, IF₇, XeF₇⁺. It is shown that XeF₇⁺ is a stable structure, that all three members of this series possess a pentagonal bipyramidal equil. geometry, and that from the two closest lying saddle point geometries only the monocapped trigonal prism, but not the monocapped octahedron, is a transition state for the intramol. axial-equatorial ligand exchange. The results from a normal coordinate anal. reveal the existence of an unusual new effect which counteracts the ligand-ligand repulsion effect and is characterized by axial bond stretching encouraging equatorial bond stretching. While in TeF₇⁻ the ligand-ligand repulsion effect dominates, in XeF₇⁺ the new effect becomes preponderant.

структура,
стабильн.

C. A. 1994, 120, 26

XeF_n

$n = 1, 2, 4, 6$

1997

теорет.
расчет
структур.
параметр.
и сравн.
данных

126: 321343e~ Relativistic all-electron Dirac-Fock-Breit calculations on xenon fluorides (XeF_n, $n = 1, 2, 4, 6$). Styszynski, Jacek; Cao, Xiaoping; Malli, Gulzari L.; Visscher, Lucas (Department of Chemistry, Simon Fraser University, Burnaby, BC Can. V5A 1S6). *J. Comput. Chem.* 1997, 18(5), 601-608 (Eng), Wiley. The MOLFDIR package of programs is used to perform fully relativistic all-electron Dirac-Fock and Dirac-Fock-Breit calcns. for the XeF_n ($n = 1, 2, 4, 6$) mols. assuming exptl. symmetries. The Xe-F bond length for XeF₂, XeF₄, and XeF₆ is optimized and the total ground-state energies are reported. The variation of the relativistic energy and the Breit correction with the internuclear distance is plotted. The role of relativistic corrections in the proper prediction of the Xe-F distance and the dissociation energy of the mol. is discussed. The problem of the redn. of the no. of scalar two-electron integrals is studied. Our results illustrate the possibilities, difficulties, and limitations of the finite basis Dirac-Fock calcns. for polyat. mols. of different symmetries.



С.А. 1997, 126, N 24

XeF_n^q

$n = 1, 2, 4, 6$

$q = -1, 0, +1, +2$

ab initio
расчет

свойств,

структура,
стабильность.

(all.



IF_n^q , III)

2001
Machado, Francisco B.C.
et al.,

Int. J. Quantum. Chem.
2001, 81(3), 238-45