

Edelgasverbindungen

Silvana Röse, Patrick Dannecker

Institut für anorganische Chemie – Seminar zum Fortgeschrittenenpraktikum



Inhalt

- Geschichte
 - Entdeckung der Edelgase
 - Entdeckung der Edelgasverbindungen
- Allgemein
- Xenonfluoride
 - Synthese
 - Strukturen
- Xenonoxide und Fluoridoxide
 - Strukturen
 - Darstellung
 - Eigenschaften
- Andere Edelgasverbindungen
 - Kryptondifluorid & Radonverbindungen
 - Untypische Edelgasverbindungen
 - Theoretische Verbindungen in der Zukunft

Entdeckung der Edelgase

1868 Unbekannte Linie im Sonnenspektrum entdeckt

1883 **Rayleigh**: Beobachtung der Dichteunterschiede von atmosphärischem ($1,2572 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$) und chemischem Stickstoff ($1,2506 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$)
→ Isolierung aller Edelgase außer Rn
→ Beschreibung der α -Teilchen

1889 Erhitzen von Cleveit → Helium

Entdeckung der Edelgasverbindungen

Clathrate: Einschlussverbindungen

z.Bsp: $(C_6H_4(OH)_2)_3E$
Hydratclathrate

Unter hohem Druck kristallisieren die Edelgase mit der Flüssigkeit aus.

- selektiv, d.h. die Edelgase lassen sich damit trennen
- Veränderung der Kristallstruktur: z.bsp: mit eingeschlossenem Edelgas kristallisiert Wasser kubisch und nicht hexagonal

Besonderheit: Xe dient als Anästheticum

Vermutung: Wechselwirkung verändert Struktur des Wassers ähnlich den Clathraten

Entdeckung der Edelgasverbindungen

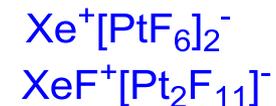
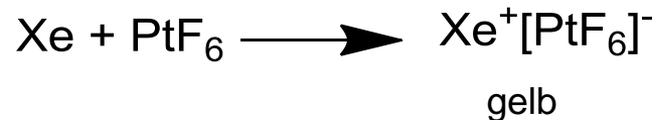
Anfang der 60er:

Neil Bartlett:



→ 1. IE von Xe und O₂ fast identisch

→ Ionenradien der Kationen ebenfalls sehr ähnlich



1962 R. Hoppe: XeF₂
 H.H.Claassen: XeF₄

Bisher isolierte „typische“ Verbindungen:

Element	Halogenide	Oxide	Oxidfluoride
Kr	KrF ₂		
Xe	XeCl ⁺ , XeF ₂ , XeF ₄ , XeF ₆	XeO ₃ , XeO ₄	XeOF ₂ , XeO ₂ F ₂ , XeOF ₄ , XeO ₃ F ₂
Rn	RnF ₂	RnO ₃	

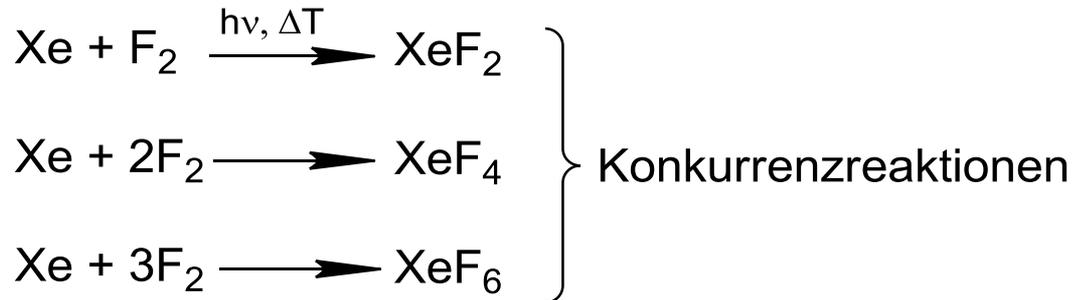
Für He, Ne und Ar bisher nur Clathrate.

Eigenschaften der stabilsten Verbindungen:

- Niedrige Dissoziationsenergie des Reaktionspartners (Halogenide)
- Niedrige Promotionsenergie des Edelgases
Ar > Kr > Xe > Rn
- Niedrige Oxidationsstufe des Edelgases

Xenonfluoride

Synthese:



Trennung:

XeF_2 : schnelle Abtrennung bevor es weiter reagiert

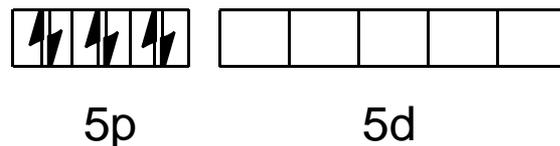
XeF_6 : - F_2 -Überschuss und niedrige Temperatur
-an Ni-Draht (700°-800°C) bei geringem Druck und Kühlung mit Stickstoff
→ aber immer mit XeF_4

XeF_4 : $\text{Xe} + 2\text{O}_2\text{F}_2 \longrightarrow \text{XeF}_4 + 2\text{O}_2$ bei geringer Temperatur
und niedrigem Druck

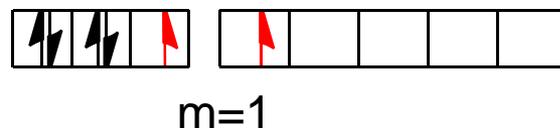
Strukturen

VB- Näherung:

Grundzustand Xe: $[\text{Kr}]4d^{10} 5s^2 5p^6$



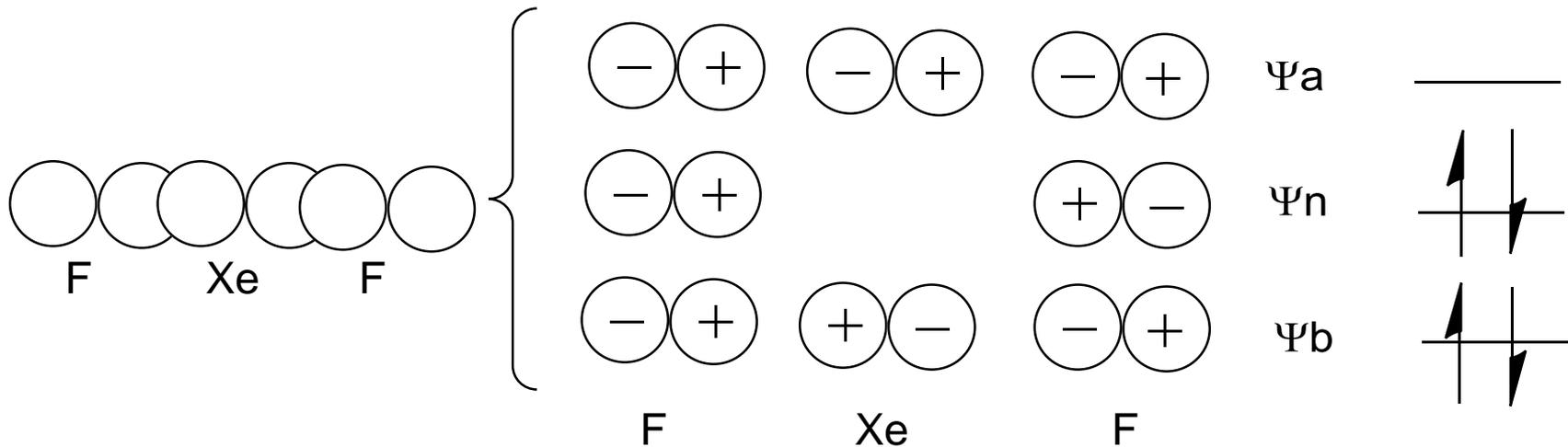
Valenzzustand Xe: $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^{6-m} 5d^m$



Verbindung	e-Paare	Hybridisierung	erwartet	beobachtet
XeF ₂	5	sp ³ d	linear	linear
XeF ₄	6	sp ³ d ²	quadratisch	quadratisch planar
XeF ₆	7	sp ³ d ³	nicht oktaedrisch	verzerrter oktaeder

ABER: Anregung wird auf 10eV geschätzt.

MO-Theorie

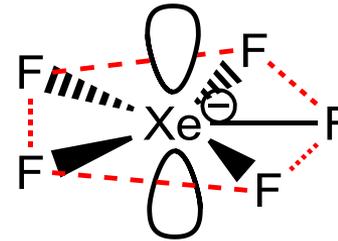
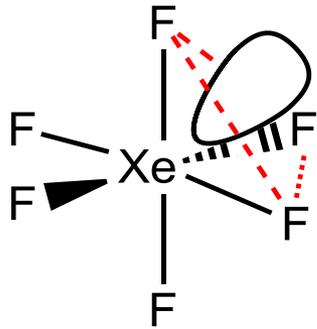


→ 3Zentren-4Elektronen-Bindung

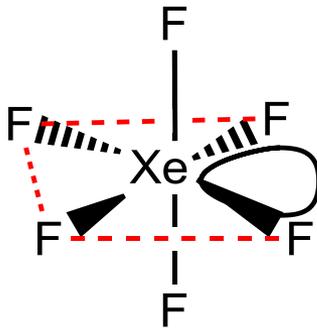
→ Nur ein MO über gesamtes Molekül → linear

ABER: Strukturvoraussage stimmt nicht für XeF_6

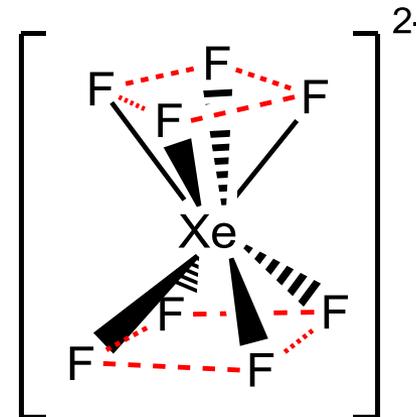
VSEPR-Modell



pentagonal planar, fluktuiert nicht!



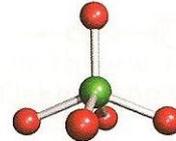
kein Dipolmoment → fluktuiert



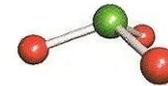
Struktur nach VSEPR



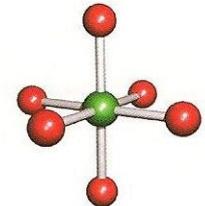
tetraedrisch



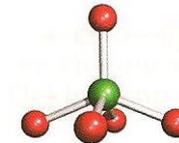
trigonal pyramidal



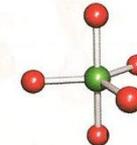
oktaedrisch



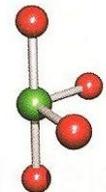
quadratisch pyramidal



trigonal bipyramidal



pseudo trigonal bipyramidal (bispfenoidal)



Darstellung

Hydrolyse unter verschiedenen Bedingungen

Edukte	Produkte	Reaktionsbedingungen
$\text{XeF}_6 + 3 \text{H}_2\text{O}$	$\text{XeO}_3 + 6 \text{HF}$	Vollständige Hydrolyse
$\text{XeF}_6 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{XeOF}_4 + 2 \text{HF}$	Partielle Hydrolyse
$6 \text{XeF}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$	$2 \text{XeO}_3 + 4 \text{Xe} + 3 \text{O}_2 + 24 \text{HF}$	Hydrolyse von XeF_4
$2 \text{XeF}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	$2 \text{Xe} + \text{O}_2 + 4 \text{HF}$	Hydrolyse von XeF_2 (zunächst kinetisch gehemmt)

Darstellung

Andere Methoden

Edukte	Produkte
$\text{XeF}_6 + \text{NaNO}_3$	$\text{XeOF}_4 + \text{FNO}_2 + \text{NaF}$
$\text{XeOF}_4 + \text{XeO}_3$	$2 \text{XeO}_2\text{F}_2$
$2 \text{XeF}_6 + \text{SiO}_2$	$2 \text{XeOF}_4 + \text{SiF}_4$

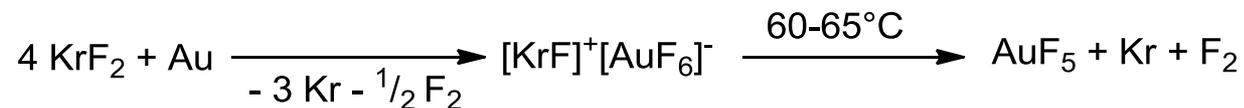
Eigenschaften

- Verbindungen sind alle explosiv (XeO_4 $\Delta_f H^\circ[298\text{K}] = +643$ kJ/mol)
- Wirken stark oxidierend
- Relative Fluorierungsstärke von links nach rechts:
 - $\text{XeF}_6 > \text{XeO}_2\text{F}_4 > \text{XeO}_3\text{F}_2 > \text{XeOF}_4 > \text{XeF}_4 > \text{XeO}_2\text{F}_2 > \text{XeF}_2$

Kryptondifluorid & Radonverbindungen

■ Kryptondifluorid

- Struktur wie XeF₂
- Anwendung: Fluorierungsreagenz



■ Radonverbindungen

- Kaum erforscht
 - Mögliche Verbindungen können nicht abgeschirmt werden
 - Kleine Halbwertszeit
 - Bisher nur Vermutungen über Radonfluoride, allerdings ohne Strukturnachweis

Bereits synthetisierte Verbindungen

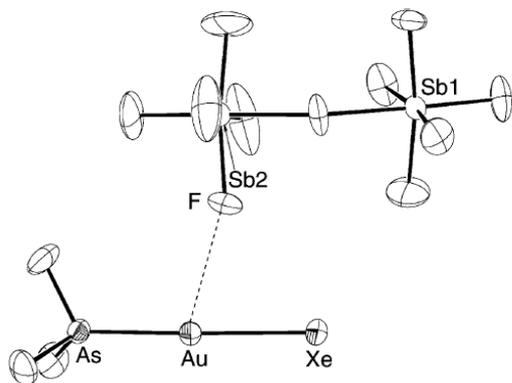
- Xe-Cl Bindungen:
 XeCl_2 , $[\text{XeCl}]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$, $(\text{F}_5\text{C}_6)\text{XeCl}$
- Xe-C Bindungen:
 $(\text{F}_5\text{C}_6)\text{Xe}^{\text{II}}(\text{AsF}_6)$, $[(2,6\text{-F}_2\text{H}_3\text{C}_6)\text{Xe}^{\text{II}}](\text{BF}_4^-)$
- Xe-N Bindungen:
 $[(\text{F}_5\text{C}_6)\text{Xe}[\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2]]$, $\text{Xe}[\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2]_2$

- Halogen-Edelgas-Hydride:
 HXeX (X=Cl, Br, I), HKrCl , FArH
- Edelgas-Metall-Halogenide:
 EgMX (M=Cu, Ag, Au; X=F, Cl; Eg=Ar, Kr, Xe)

isoliert

noch nicht isoliert

Xenon als Ligand - $[(F_3As)AuXe]^+[Sb_2F_{11}]^-$



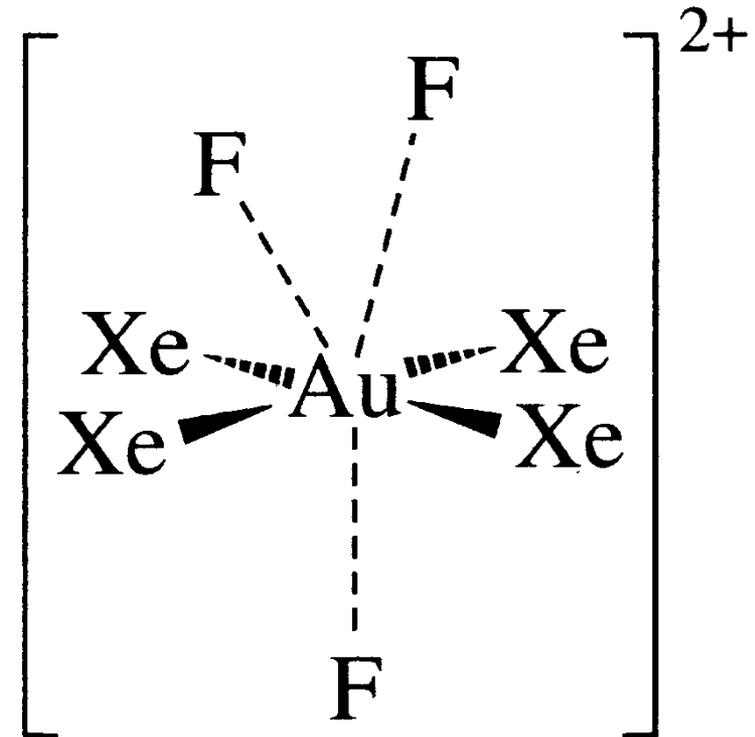
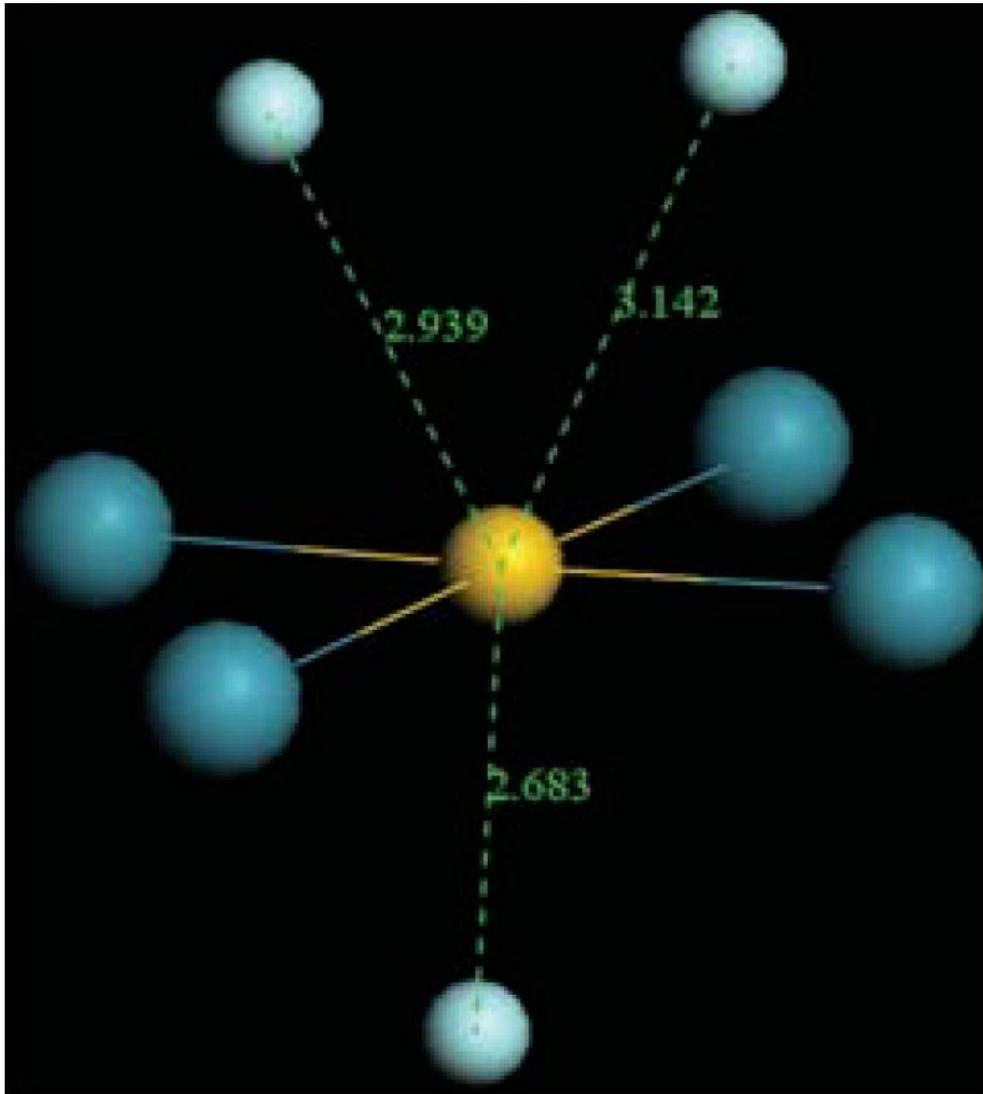
■ **Synthese:**



Wie kann eine solche Verbindung existieren?

- Relativistischer Effekt: Erreicht bei Gold sein erstes Maximum
- $[SbF_6]^-$ ist eine sehr schwach koordinierende Lewis-Base

Xenon als Ligand - $[\text{AuXe}_4]^{2+}([\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-)_2$



Weitere Xenon-Verbindungen

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1																	1 H*	2 He
2	3 Li	4 Be*											5 B*	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S*	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc*	22 Ti*	23 V	24 Cr*	25 Mn*	26 Fe*	27 Co*	28 Ni*	29 Cu*	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br*	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag*	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I*	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	* Lu	71 Hf	72 Ta	73 W	74 Re	75 Os	76 Ir	77 Pt	78 Au	79 Hg	80 Tl	81 Pb	82 Bi	83 Po	84 At	85 Rn
7	87 Fr	88 Ra	** Lr	103 Rf	104 Db	105 Sg	106 Bh	107 Hs	108 Mt	109 Uun	110 Uuu	111 Uub	112 Uut	113 Uuq	114 Uup	115 Uuh	116 Uus	117 Uuo
			* La	57 Ce	58 Pr	59 Nd	60 Pm	61 Sm	62 Eu	63 Gd	64 Tb	65 Dy	66 Ho	67 Er	68 Tm	69 Yb	70 Lu	
			** Ac	89 Th	90 Pa	91 U*	92 Np	93 Pu	94 Am	95 Cm	96 Bk	97 Cf	98 Es	99 Fm	100 Md	101 No	102 Lr	

Legende:

- Dunkelblau - bereits synthetisiert
 - * Element-Xe Bindungen nur bei niedriger Temperatur in Matrix
- Hellblau - Theoretisch eine Verbindung möglich
- Gelb – Keine Verbindung möglich

Zukunftsmusik

- Oligomere und Polymere aus Xenon und Kohlenwasserstoffen(–Xe–C₂–)
- Xenonlegierungen
- Heliumverbindungen wie HHeF oder (H₃B)OBeHe
- Edelgas-Stickstoff Dreifachbindungen EgN³⁺ .

Literatur

- Huheey, J., Keiter, E., Keiter, R. *Anorganische Chemie*;Walter de Gruyter & Co.KG:Berlin, **2003**, pp965-978
- Klapötke, T., M., Eornieporth-Oetting, I., C. *Nichtmetallchemie*;VCH Verlagsgesellschaft mbH:Weinheim, **1994**,pp439-456
- Housecroft, C., E., Sharpe, A., G. *Anorganische Chemie*;Pearson Education Deutschland GmbH, **2006**,pp544-553
- Holleman, A., F., Wiberg, E., Wiberg, N., *Lehrbuch der anorganischen Chemie*;Walter de Gruyter Berlin, **2007**, pp417-428
- Roempp Online *Xenon-Verbindungen*;Georg Thieme:Stuttgart, **2005**, RD-24-00087
- Hwang, I.-C., Seidel, S. and Seppelt, K., *Angew. Chem.* **2003**, 115: 4528–4531.
- W. Grochala, *Chem. Soc., Rev.* 36 **2007**, 1632-1655
- S. W. Peterson, J. H. Holloway, B. A. Coyle and J. M. Williams., *Science* :**1971** 173 (4003): 1238–1239