

7.8 Exkurs: Auch Edelgase bilden Verbindungen

Edelgase, so steht es in Abschnitt 5.1, existieren im Gegensatz zu allen anderen Elementen als freie Atome, die auf der Valenzschale eine (Helium) bzw. vier doppelt besetzte Elektronenwolken enthalten. Aufgrund der kleinen Atomrümpfe und der hohen Rumpfladung ziehen die Edelgasatome ihre Valenzelektronen sehr stark an. Die Edelgasatome können ausserdem keine zusätzlichen Elektronen aufnehmen, da die in Abschnitt 5.2 formulierte Faustregel «Moleküle entstehen durch Überlagerung von einfach besetzten Wolken der Valenzelektronen zu bindenden Elektronenpaaren» nicht angewendet werden kann. Bis 1962 waren Verbindungen von Edelgasen unbekannt.

Dem englischen Forscher Neil Bartlett (geb. 1932) fiel 1961 bei der Untersuchung von O_2PtF_6 auf, dass dieses Salz O_2^+ -Ionen enthielt. Dies war eine erstaunliche Tatsache, da Sauerstoff wegen seiner hohen Elektronegativität normalerweise bei der Bildung von Salzen anderen Atomen Elektronen «entreissen» kann oder in Elektronenpaarbindungen das elektronegravere Atom ist. Die Verbindung Platinhexafluorid (PtF_6) war also in der Lage, einem O_2 -Molekül ein Elektron wegzunehmen.



Bei der Vorbereitung einer Vorlesung machte Bartlett eine weitere erstaunliche Feststellung: «Als ich auf der Suche nach irgendeinem Detail in meinen Unterlagen blätterte, fiel mein Blick zufällig auf das vertraute Diagramm der Ionisierungsenergien in Abhängigkeit von der Protonenzahl – und plötzlich sah ich, dass der Wert für Xenon gut mit dem für molekularen Sauerstoff übereinstimmte.»¹

$$\text{IE}(\text{Xe}) = 12.13 \text{ eV}$$

$$\text{IE}(\text{O}_2) = 12.2 \text{ eV}$$

Wenn PtF_6 den Sauerstoff-Molekülen Elektronen entreissen kann, so die Überlegung von Bartlett, dann sollte dies auch mit Xenon möglich sein. Das Element steht in der Hauptgruppe VIII A weit unten, besitzt also einen sehr grossen Atomrumpf und folglich auch eine relativ kleine Elektronegativität. Dies bedeutet, dass die Valenzelektronen schwach gebunden sind. Trotzdem rief die Idee, eine Verbindung von Xenon mit PtF_6 herzustellen, bei seinen Kollegen schallendes Gelächter hervor. Bartlett jedoch füllte zwei Glasbehälter, die durch eine Dichtung getrennt waren, mit Platinhexafluorid bzw. Xenon. Im Bericht des Forschers heisst es: «Als ich die Dichtung zwischen Platinhexafluorid und Xenon öffnete, fand sofort eine Reaktion statt.» Aus dem gasförmigen, tiefroten Gas PtF_6 bildete sich ein gelbes Pulver. «Ich ging hinaus auf den Korridor, auf der Suche nach jemandem, dem ich die Sache zeigen konnte. Im ganzen Gebäude fand ich keine Menschenseele.

1 Ball, P.: Brillante Denker, kühne Pioniere. Wiley-VHC. 2007. S. 160 ff.

Also ging ich zurück ins Labor.» Das Platinhexafluorid war imstande, vom Xenon-Atom ein Elektron aufzunehmen:



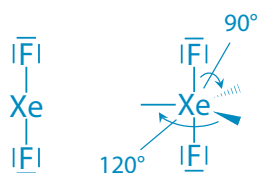
Genauere Untersuchungen zeigten, dass sich die Xenon-Ionen mit einem Fluor-Atom über eine Elektronenpaarbindung zu XeF^+ verbinden. Das neu entstandene Salz setzt sich folglich aus den beiden Ionen XeF^+ und PtF_5^- – zusammen.

Diese Entdeckung löste eine Flut weiterer Experimente aus. Rudolf Hoppe (deutscher Chemiker, 1922–2014) gelang es 1962, Xenondifluorid XeF_2 herzustellen. Weitere Verbindungen wurden synthetisiert, und heute kennt man eine Vielzahl von Xenonverbindungen wie Fluoriden, Oxiden, Oxidfluoriden usw. Auch mit den Edelgasen Krypton und Radon lassen sich Verbindungen herstellen, wobei jene mit Radon wegen der kurzen Halbwertszeit des radioaktiven Elements keine grosse Bedeutung haben.

Beispiele

a. Xenondifluorid XeF_2

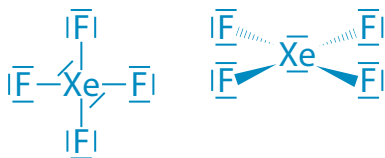
Mithilfe des Elektronenpaarabstoßungs-Modells lässt sich die Struktur des Moleküls ermitteln. Das Xenon-Atom liefert je ein Elektron für die beiden Elektronenpaarbindungen, sodass drei doppelt besetzte, nicht bindende Elektronenpaare beim Edelgasatom verbleiben. Diese ordnen sich trigonal mit einem Abstand von je 120° in einer Ebene, und die beiden Fluor-Atome stehen senkrecht darüber und darunter. Es handelt sich also um eine trigonal-bipyramidale Struktur, wobei die drei Atomrümpfe auf einer Geraden liegen. Das Molekül ist linear. Eine Herleitung der Formel dieser Verbindung durch Überlagerung einfach besetzter Wolken ist nicht mehr möglich. Lewis- und Struktur-Formel:



b. Xenontetrafluorid XeF_4

Vom Xenon-Atom stammt je ein Elektron für die vier Elektronenpaarbindungen mit den Fluor-Atomen. Damit bleiben zwei doppelt besetzte, nicht bindende Elektronenpaare beim Edelgasatom. Um den Atomrumpf von Xenon befinden sich demnach sechs Elektronenwolken, die sich maximal abstossen und deshalb einen Oktaeder (Achtflächner) bilden. Die Rümpfe der Atome von Fluor und Xenon liegen in einer Ebene in den Ecken eines Quadrats. Die bindenden Elektronenpaare bilden Winkel von 90° . Oberhalb und unterhalb von Xenon befinden sich die beiden nicht bindenden Elektronenpaare. Das Molekül ist quadratisch planar. Auch in diesem Fall versagt die Vorstellung einer Überlagerung einfach besetzter Elektronenwolken.

Lewis- und Struktur-Formel:



Sonderstellung der Edelgase Helium, Neon und Argon

Die hohen Ionisierungsenergien der Edelgase Helium, Neon und Argon verhindern bis heute eine Verbindungsbildung. Es gibt keine Stoffe, die diesen Atomen ein Elektron entziehen können.

Tabelle 7.5 Ionisierungsenergien für das jeweils erste Elektron der Atome He, Ne, Ar, Kr, Xe und Rn

Edelgas	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
IE in eV	24.59	21.56	15.76	14.00	12.13	10.75