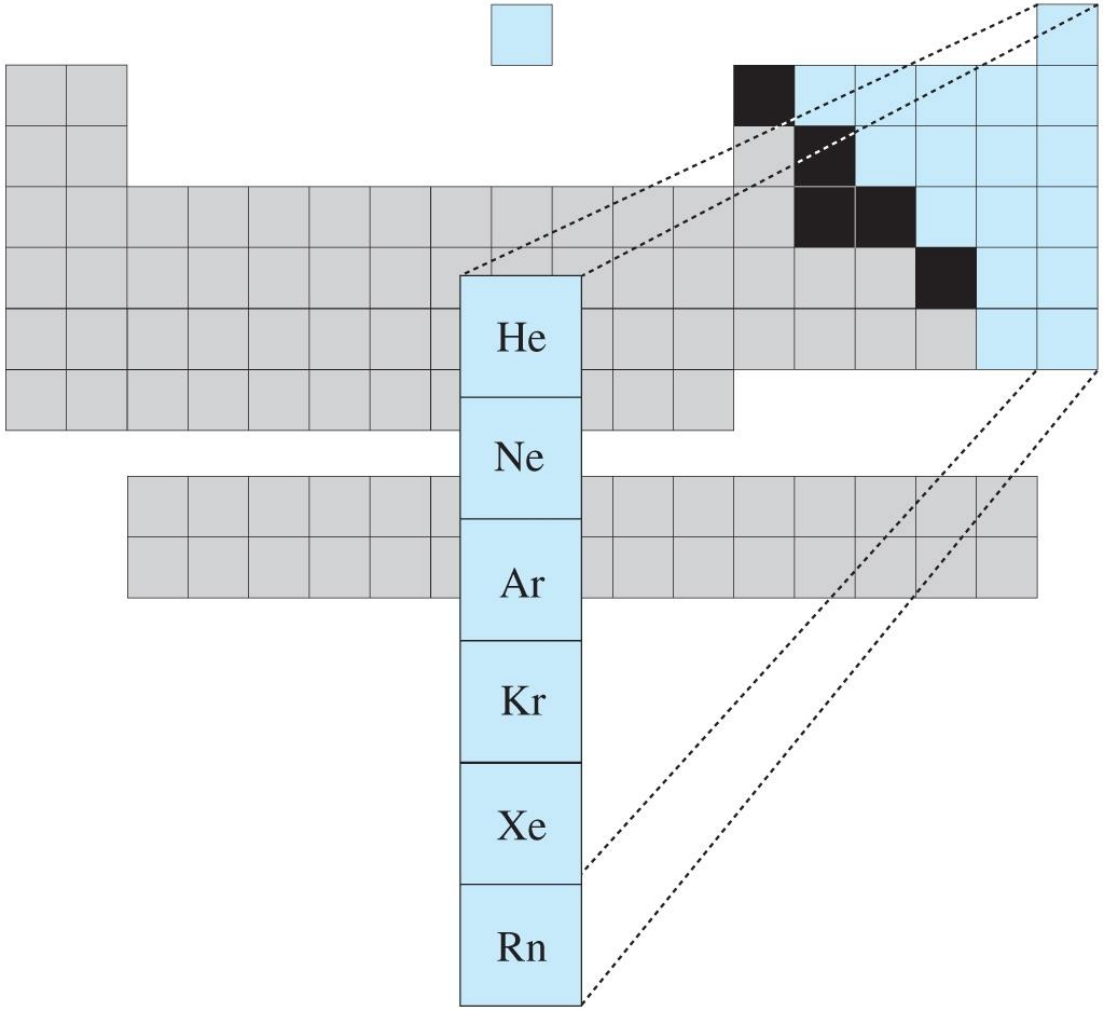
Die Elemente der Gruppe 18 – die Edelgase



http://www.uniterra.de/rutherford; http://de.wikipedia.org/wiki/Periodensystem; http://www.seilnacht.com/Lexikon/psframe.htm; http://pubs.acs.org/cen/80th/elements.html

Die Elemente der Gruppe 18 – die Edelgase: Eigenschaften

Edelgas	Dichte* ($g \cdot l^{-1}$)	Dichte** ($g \cdot ml^{-1}$)	Schmelz-temperatur (°C)	Siede-temperatur (°C)	Löslichkeit in Wasser* ($ml \cdot kg^{-1}$)
Helium (He)	0,17	0,12	–	–269	9,2
Neon (Ne)	0,84	1,21	–249	–246	11,3
Argon (Ar)	1,66	1,39	–189	–186	36
Krypton (Kr)	3,49	2,41	–157	–153	63,8
Xenon (Xe)	5,49	3,0	–112	–108	115,9
Radon (Rn)	9,1	4,0	–71	–62	246,8

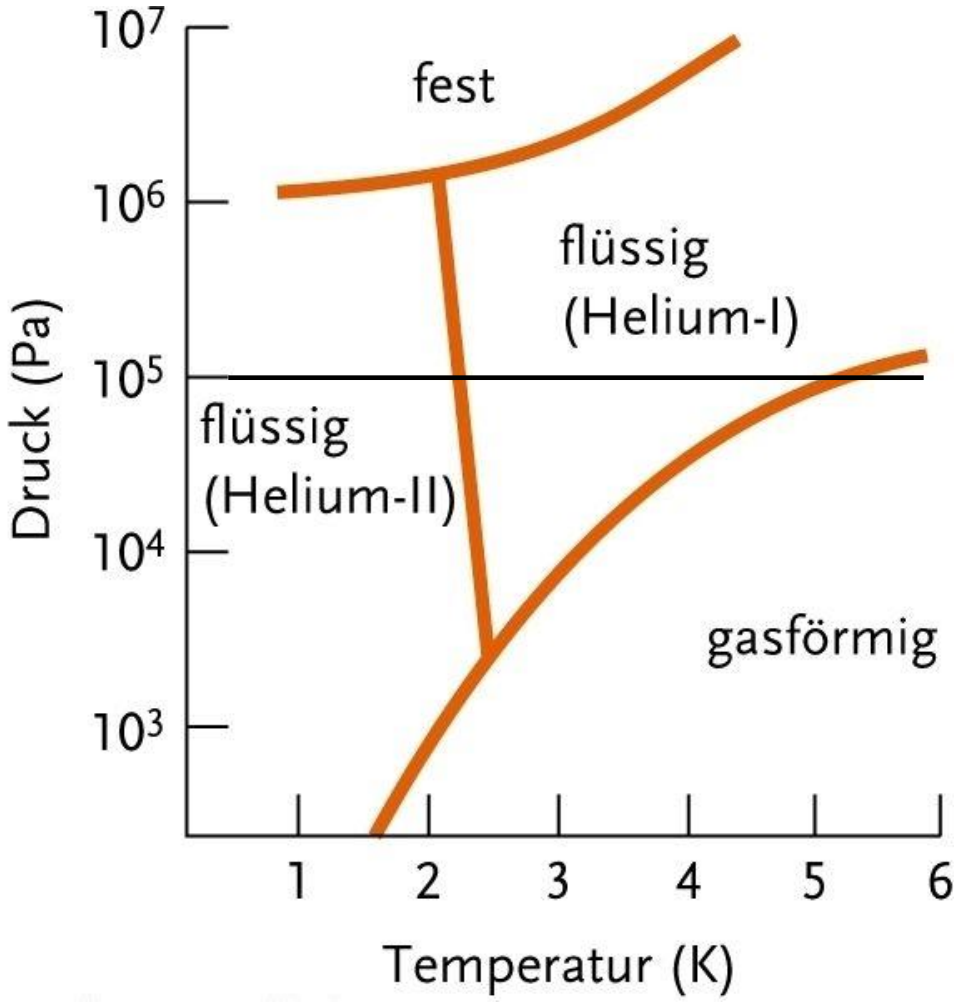
* Werte für 20 °C und 1013 hPa ** Werte für die Flüssigkeit bei Siedetemperaturen

Die Elemente der Gruppe 18 – die Edelgase: Eigenschaften

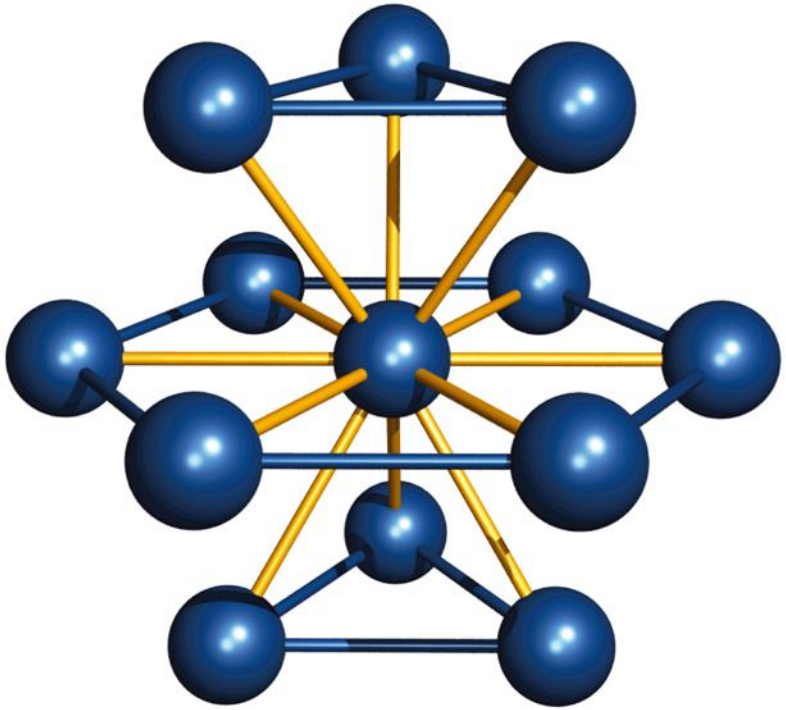
	Helium He	Neon Ne	Argon Ar	Krypton Kr	Xenon Xe	Radon Rn
Ordnungszahl Z	2	10	18	36	54	86
Elektronenkonfiguration	$1s^2$	[He] $2s^2 2p^6$	[Ne] $3s^2 3p^6$	[Ar] $3d^{10}$ $4s^2 4p^6$	[Kr] $4d^{10}$ $5s^2 5p^6$	[Xe] $4f^{14} 5d^{10}$ $6s^2 6p^6$
Ionisierungsenergie in eV	24,6	21,6	15,8	14,0	12,1	10,7
Promotionsenergie $np \rightarrow (n+1)s$ in eV	–	16,6	11,5	9,9	8,3	6,8
Schmelzpunkt in °C	−272	−249	−189	−157	−112	− 71
Siedepunkt in °C	−269	−246	−186	−153	−108	− 62
Kritische Temperatur in °C	−268	−229	−122	− 64	17	105
Van der Waals-Radien in pm	120	160	190	200	220	–
Farbe des in Gasentladungsröhren ausgestrahlten Lichts	gelb	rot	rot	gelbgrün	violett	weiß

Die Elemente der Gruppe 18 – die Edelgase: Eigenschaften

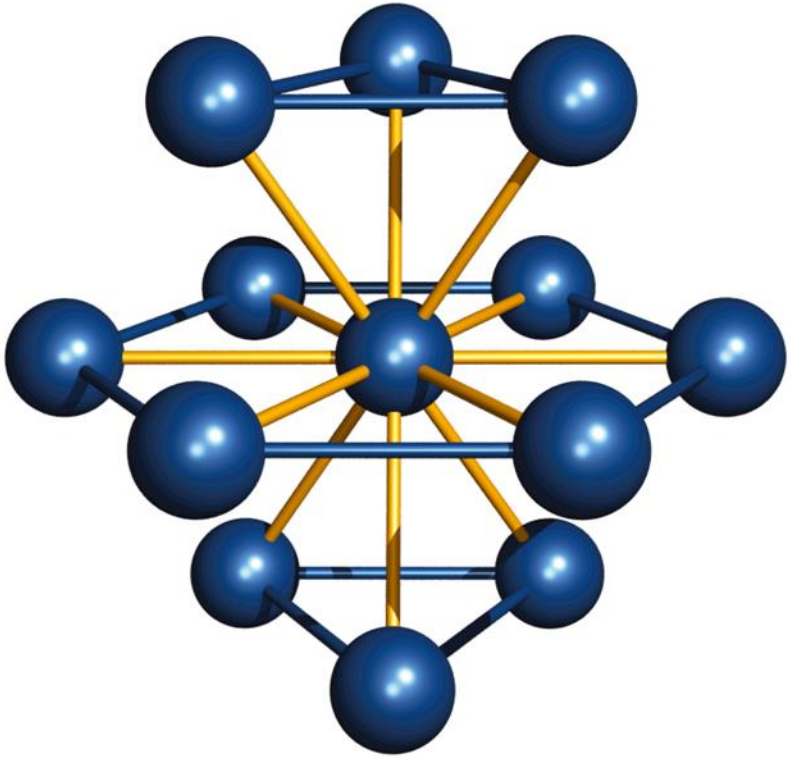
Phasendiagramm des Heliums



Die Elemente der Gruppe 18 – die Edelgase: Eigenschaften



Hexagonal dichteste Kugelpackung



Kubisch dichteste Kugelpackung

Die Elemente der Gruppe 18 – die Edelgase: Eigenschaften

Zusammensetzung der Luft

Bestandteil	Volumenanteil in %	Volumenanteil in 5000 m^3
Stickstoff, N_2	78,08	3904,5 m^3
Sauerstoff, O_2	20,95	1047,5 m^3
Argon, Ar	**0,934**	**46,5 m^3**
Kohlenstoffdioxid, CO_2	0,036	1,5 m^3
Neon	**0,0018**	**80 l**
Helium	**0,0005**	**25 l**
Krypton	**0,0001**	**5 l**
Xenon	**0,000009**	**0,45 l**
Radon	**$6 \cdot 10^{-18}$**	**$3 \cdot 10^{-10}$ ml**

Die Elemente der Gruppe 18 – die Edelgase: Entdeckungsgeschichte

Entdeckung der Edelgase

1786 — **Henry Cavendish:**
Arbeiten über die Luftzusammensetzung

1868 — **Pierre-Jules-César Jannsen, Sir Joseph Norman Lockyer:**
Beobachtung einer neuen Linie (587 nm, Emission) im Sonnenspektrum während einer totalen Sonnenfinsternis in Indien;
Postulat der Existenz eines neuen Elementes, *Helium*

1889 — **William Francis Hillebrand:**
Isolierung eines Gases beim Auflösen von Uranerzen

1892 — **Lord Rayleigh:**
Dichteunterschied zwischem "atmosphärischem" (1,2567 g/l) und "chemischem" (1,2505) Stickstoff

1894 — **Sir William Ramsey, Lord Raleigh:**
Isolierung von *Argon*; neues, einatomiges Element mit einer relativen Atommasse von 39,9
große Kontroversen über "this kind of a chemical monster brought unexpected and unwelcome, like the cuckoo, into the previously happy family of the elements";
"an unwelcome intrusion upon the periodic table of elements"

1895 — **Sir William Ramsey, Per Theodor Cleve:**
Isolierung und Identifizierung von *Helium* aus Cleveit (UO_2)

1895 — **Ferdinand-Frédéric-Henri Moissan:**
Keine Reaktion zwischen *Argon* und Fluor

1898 — **Sir William Ramsey, Morris William Travers:**
Isolierung von *Krypton*, *Neon* und *Xenon* aus flüssiger Luft

1902 — **Friedrich Ernst Dorn, Ernest Rutherford, Frederick Soddy:**
Nachweis und Isolierung des radioaktiven *Radons* ("Radium-Emanation")

Edelgasverbindungen

1902 — **Guiseppe Oddo:**
Zunahme der Valenz innerhalb einer Gruppe des Periodensystems; bereits Krypton sollte zur Verbindungsbildung neigen

1924 — **W. Kossel, A. von Antropoff:**
Voraussage der Existenz und Versuche zur Synthese von Halogenverbindungen der schweren Edelgase;
Einordnung als Gruppe VIIIb in das Periodensystem

1933 — **Linus Pauling:**
Voraussage von H_4XeO_6 und XeO_6^{4-} -Salzen, sowie von KrF_6, XeF_6 und XeF_8

1932-1933 — **Don M. L. Yost, Albert L. Kaye:**
vergebliche Versuche zur Darstellung von XeF_6 aus Xenon und Fluor durch Funkenentladung

nach 1933 — **Linus Pauling:**
"The noble gases are completely unreactive, they do not form any chemical compounds"....."the failure of these inert elements to form chemical compounds is similarly due to the great stability of their electronic structures".

1962 — **Neil Bartlett:**
Reaktion von Xenon mit Platin(VI)fluorid

Rudolf Hoppe:
Darstellung von XeF_2

Howard Claassen, Henry Selig, John G. Malm:
Darstellung von XeF_4

1963 — Unabhängige Darstellung von XeF_6 durch drei Arbeitsgruppen
Synthese von KrF_2

Edelgasverbindungen

(Dank an Prof. B. Müller, Justus-Liebig-Universität Gießen)

Xenondifluorid XeF_2 wird in einem Gefäß aus Polytetrafluorethen aufbewahrt.

	Oxidations-zahl	Eigenschaften	Molekülstruktur
KrF_2	$+2$	farblose Kristalle $\Delta H_B^\circ = +15$ kJ/mol metastabil bei $t < 0\,°C$	linear
XeF_2	$+2$	farblose Kristalle $\Delta H_B^\circ = -164$ kJ/mol; Smp. 129 °C	linear
RnF_2	$+2$	Festkörper	
XeF_4	$+4$	farblose Kristalle $\Delta H_B^\circ = -278$ kJ/mol; Smp. 117 °C	quadratisch
XeF_6	$+6$	farblose Kristalle $\Delta H_B^\circ = -361$ kJ/mol; Smp. 49 °C	verzerrt oktaedrisch

Grundgedanken einer Molekülorbitaltheorie (MO-Theorie):
Molekülorbitale durch Linearkombination von Atomorbitalen (LCAO-Methode)

Vorgehensweise bei der Konstruktion eines MO-Schemas:

A) (Valenz-)orbitale des Zentralatoms(-körpers) und der Liganden/Substituenten

B) Bildung eines (mehrerer) Satzes symmetrieadaptierter Liganden/Substituenten-Orbitale

C) Kombination der Orbitale

Regeln:

(1) Wechselwirkung nur möglich zwischen Orbitalen gleicher Symmetrie

(2) Für eine gute Orbitalwechselwirkung dürfen die Energien der beteiligten Orbitale nicht zu unterschiedlich sein.

(3) Orbitale kombinieren umso besser, je größer ihre Überlappung ist.

Edelgasverbindungen: MO-Diagramm für das Molekül XeF_2

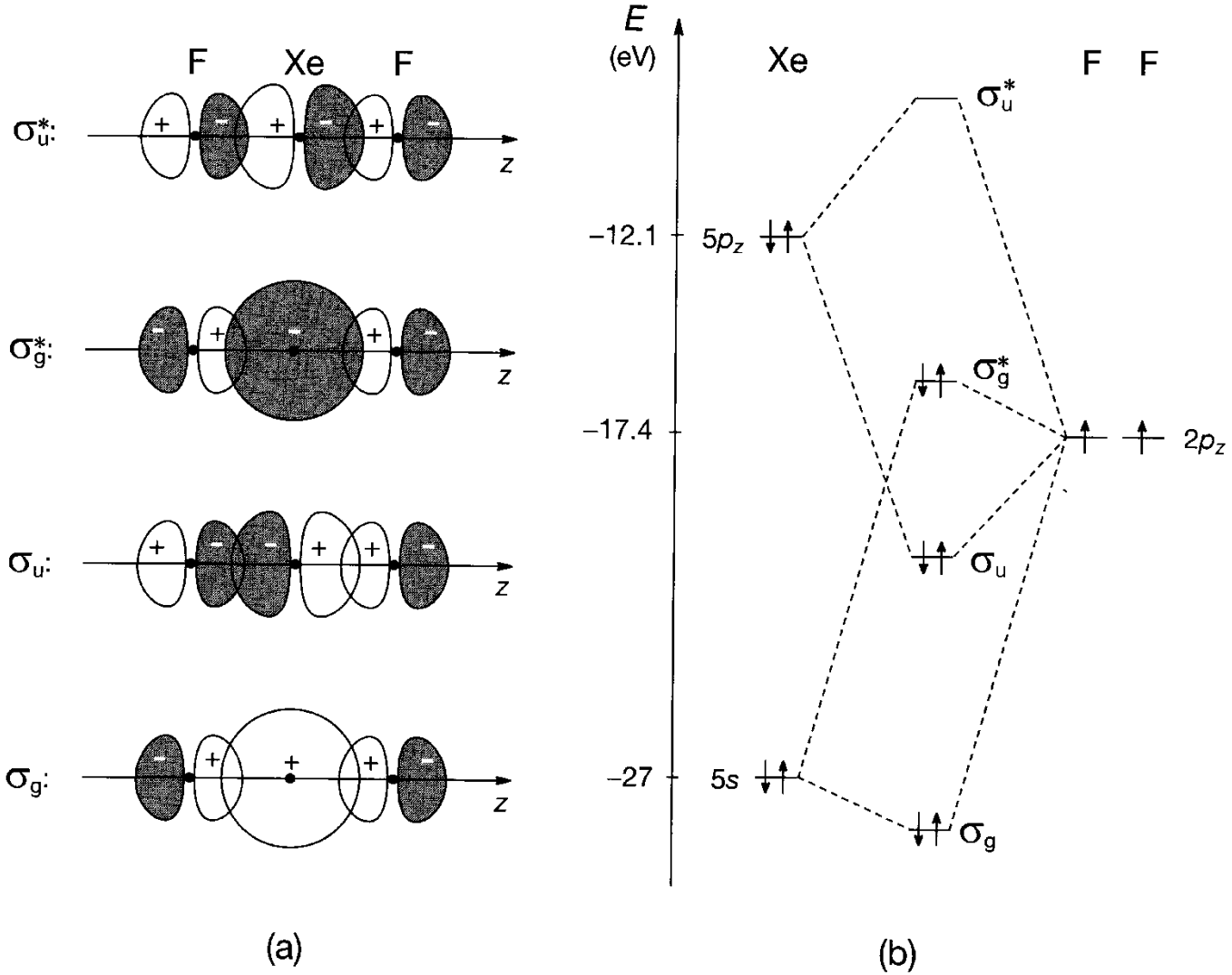
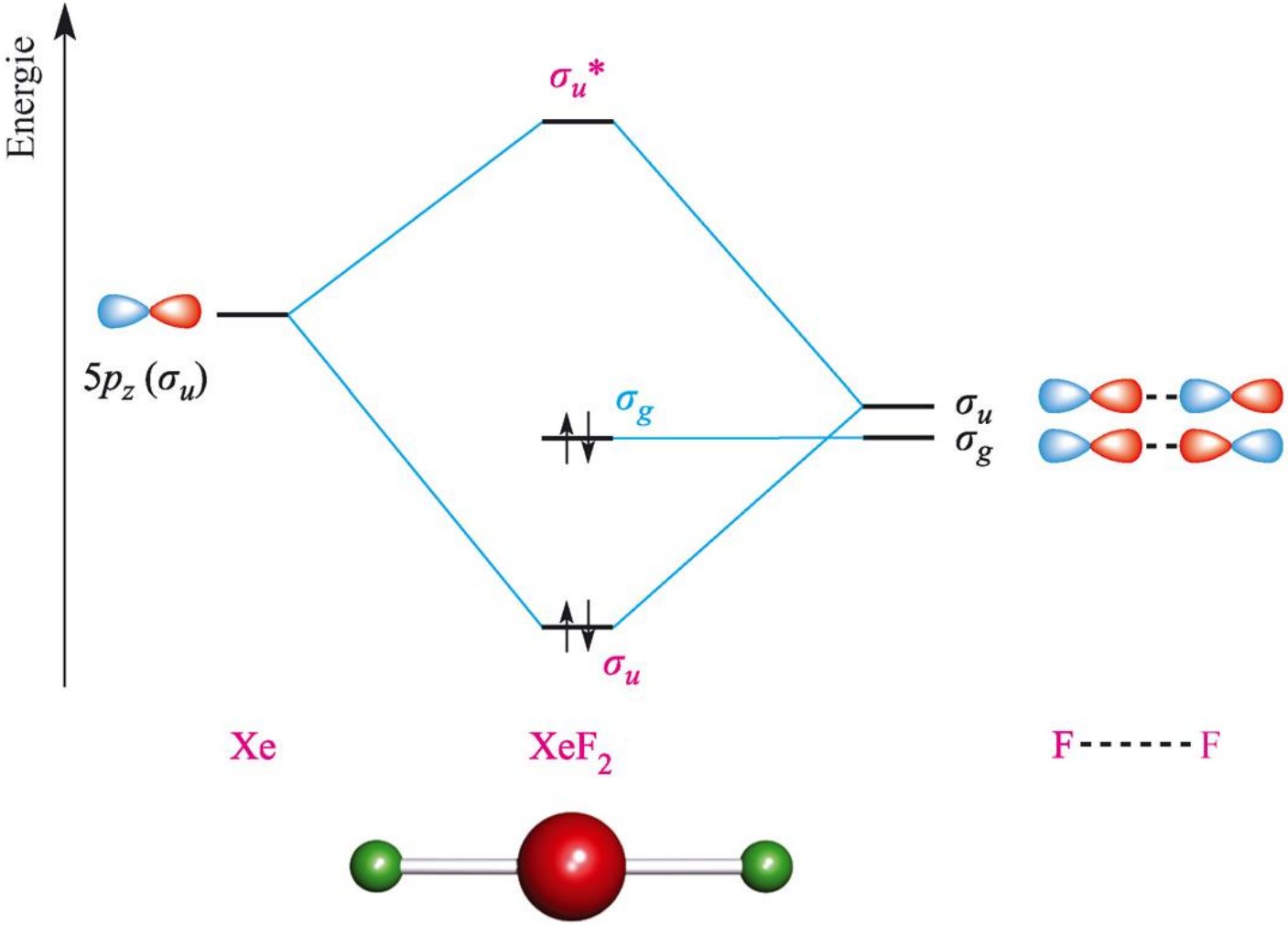


Abb. 14.2 Die kovalente Bindung im Xenondifluorid.
(a) Linearkombinationen für die vier σ-Molekülorbitale.
(b) Schematisches Energieniveaudiagramm für die σ-Molekülorbitale (das 2*s*-AO von Fluor liegt bei −46.4 eV und kann daher vernachlässigt werden).

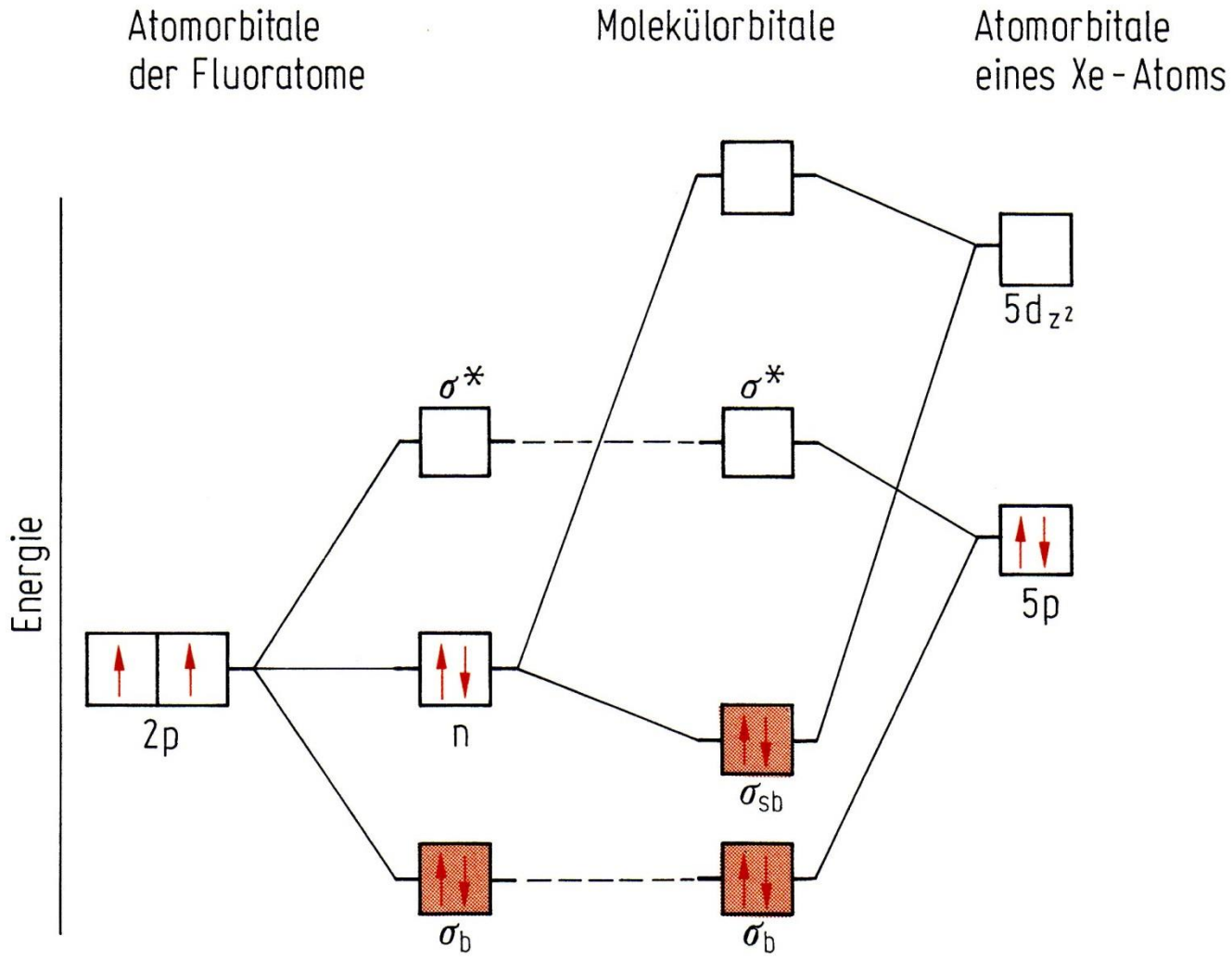
Steudel, „Chemie der Nichtmetalle“, de Gruyter, **2008**

Edelgasverbindungen: MO-Beschreibung

MO-Diagramm für das Molekül XeF_2



Edelgasverbindungen: MO-Diagramm für das Molekül XeF_2



Edelgasverbindungen: MO-Diagramm für das Molekül XeF_2

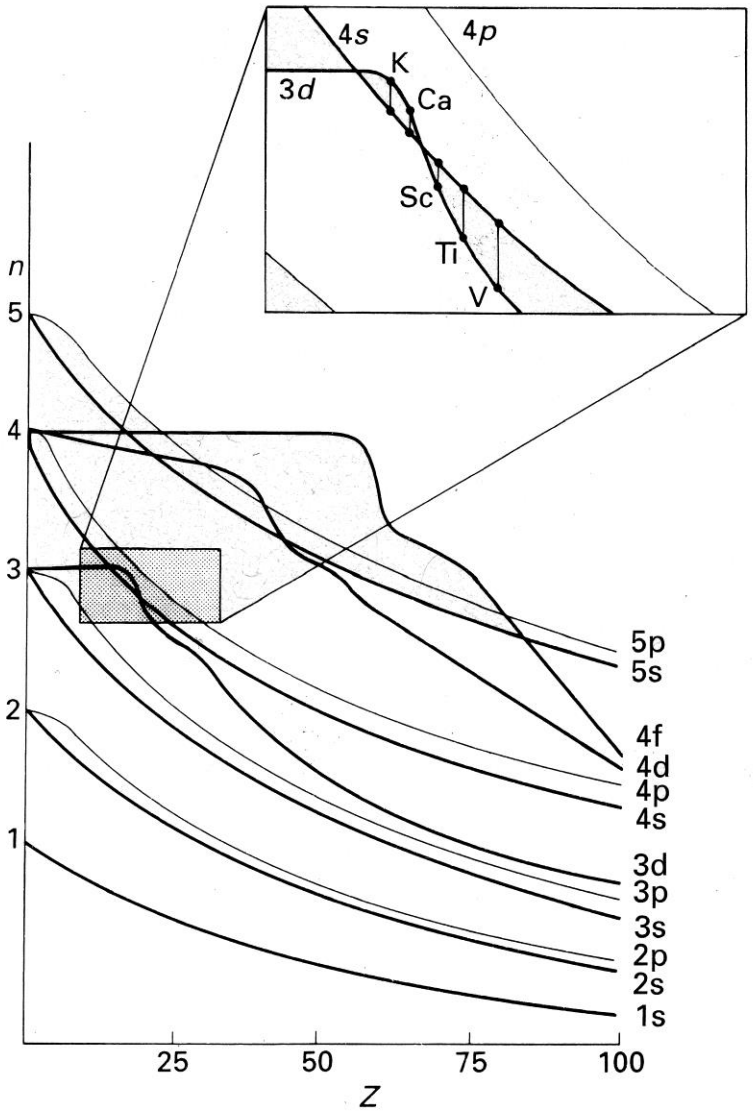


Abb. 13.21 Die Orbitalenergien der Elemente. In der Nähe von Kalium wechselt die Reihenfolge der Orbitale 3d und 4s (siehe Ausschnitt).

Edelgasverbindungen: MO-Diagramm für das Molekül XeF_2

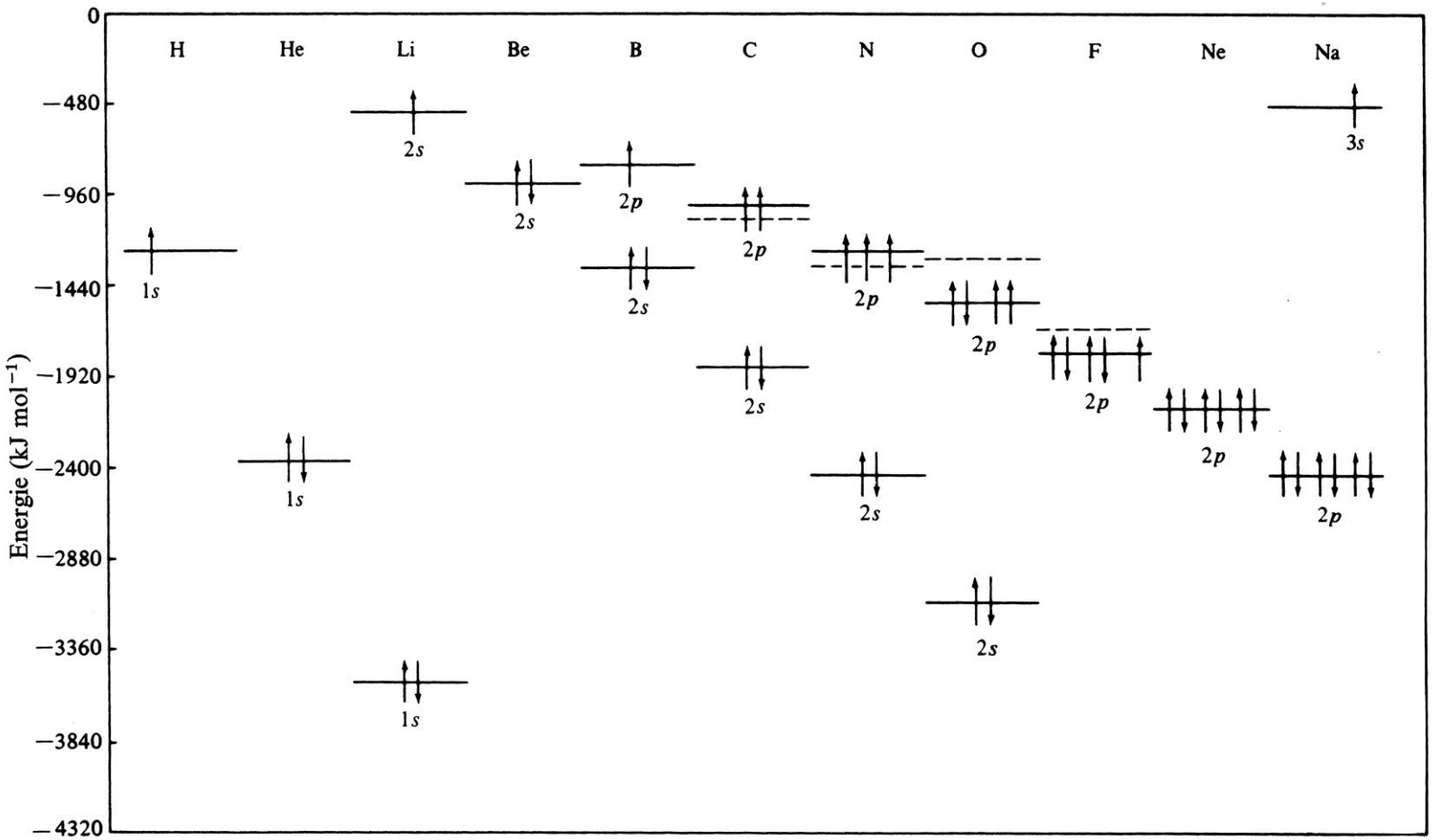
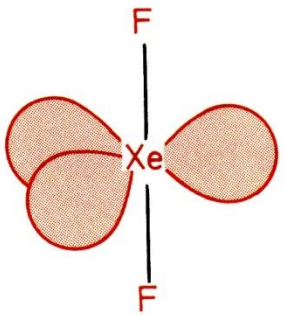
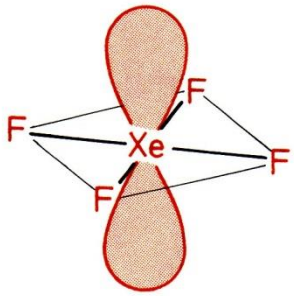


Abb. 2.14 Orbitalenergien der Elemente Wasserstoff bis Natrium. Durchgezogene Linien geben die *Einelektronenorbital-Energien* an. Die experimentellen Orbitalenergien (= negative Ionisierungsenergien) sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet; sie haben wegen der Wechselwirkung zwischen den Elektronen etwas andere Werte.

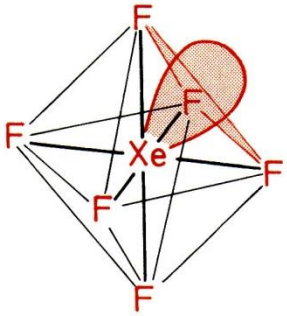
Edelgasverbindungen: Xe-Fluoride - Strukturen



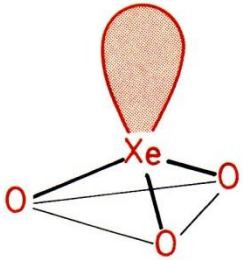
XeF_2



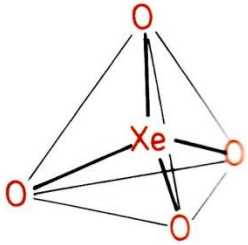
XeF_4



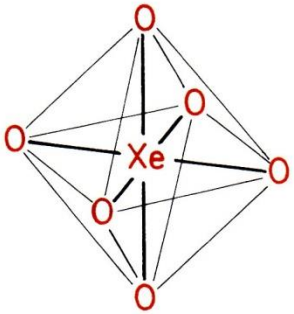
XeF_6



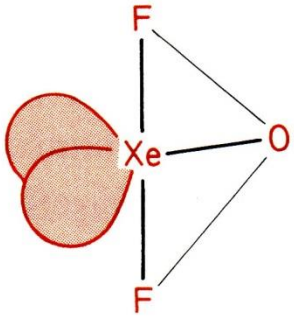
XeO_3



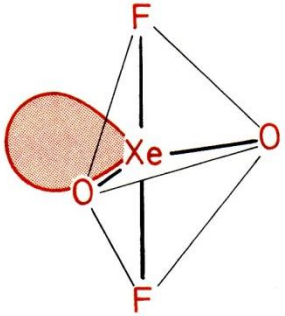
XeO_4



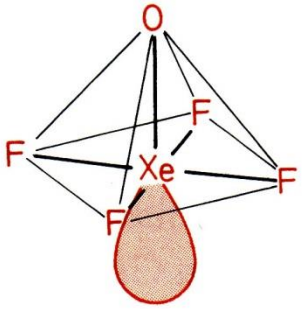
XeO_6^{4-}



$XeOF_2$

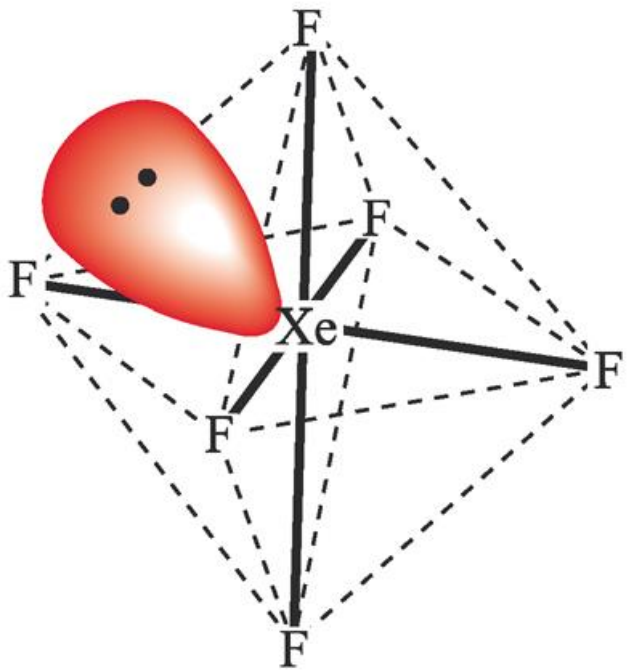


XeO_2F_2

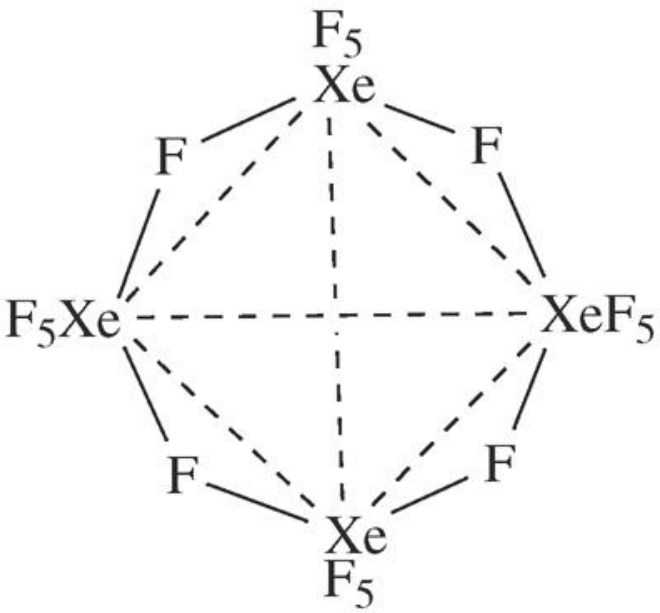


$XeOF_4$

Strukturen des Xenonhexafluorids, XeF_6



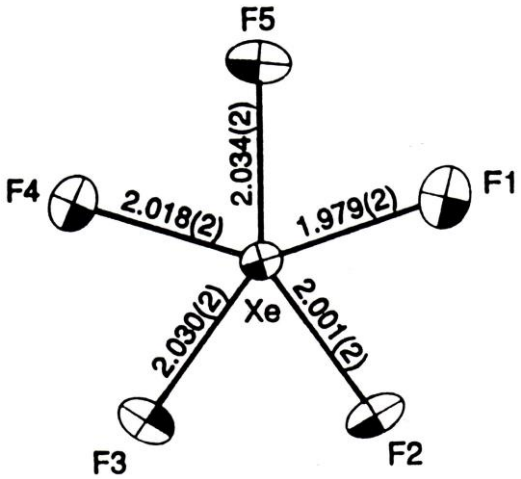
Gasphasenstruktur

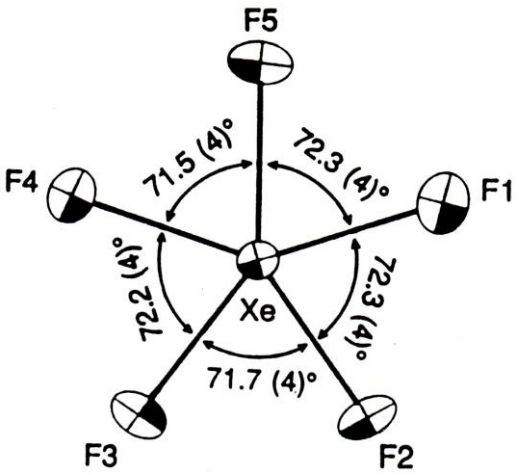


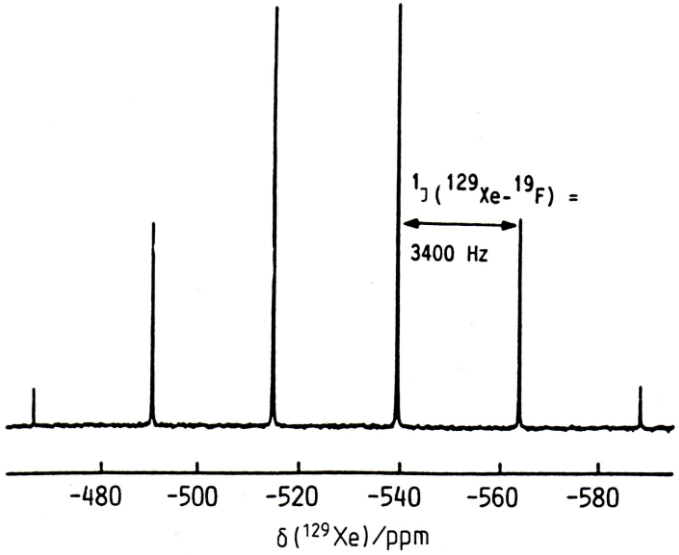
Tetramere Festkörperstruktur

$[XeF_5]^+F^-$

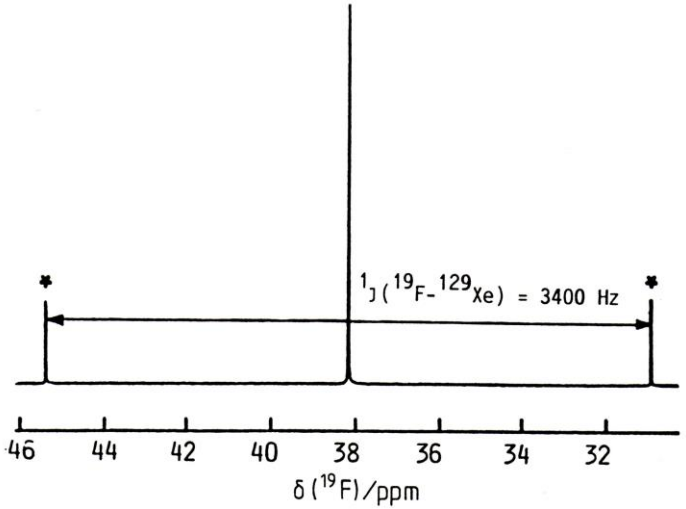
Struktur und NMR-Spektren von $[NMe_4]^+[XeF_5]^-$







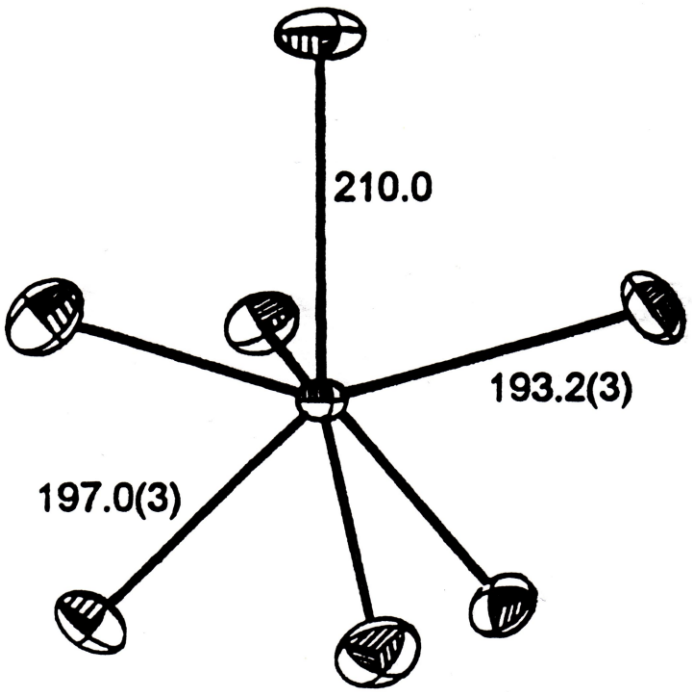
^{129}Xe-NMR-Spektrum



^{19}F-NMR-Spektrum

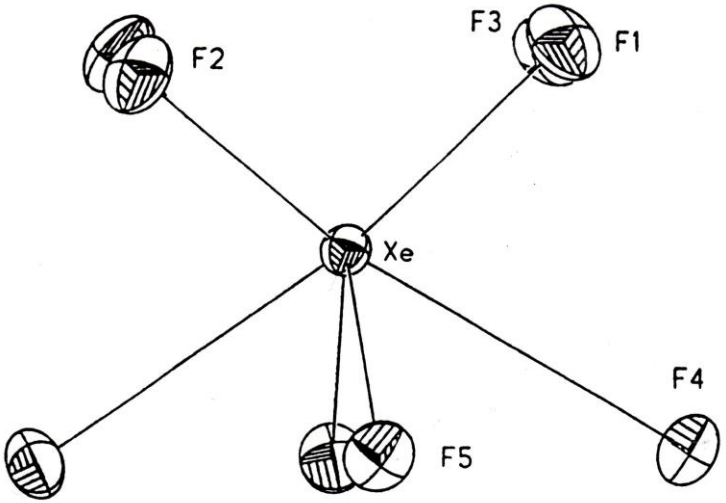
Struktur von XeF_7^- und XeF_8^{2-}

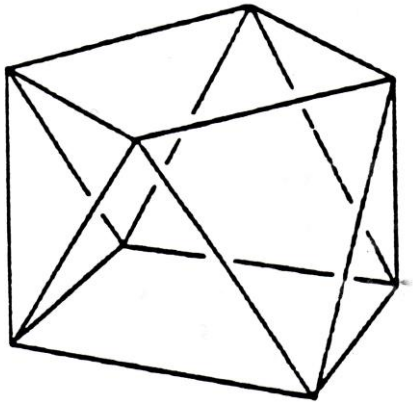
Molekülstruktur des Anions in $Cs^+[XeF_7]^-$



überkappt oktaedrisch

Molekülstruktur des Anions in $[NO]^+_2XeF_8^{2-}$



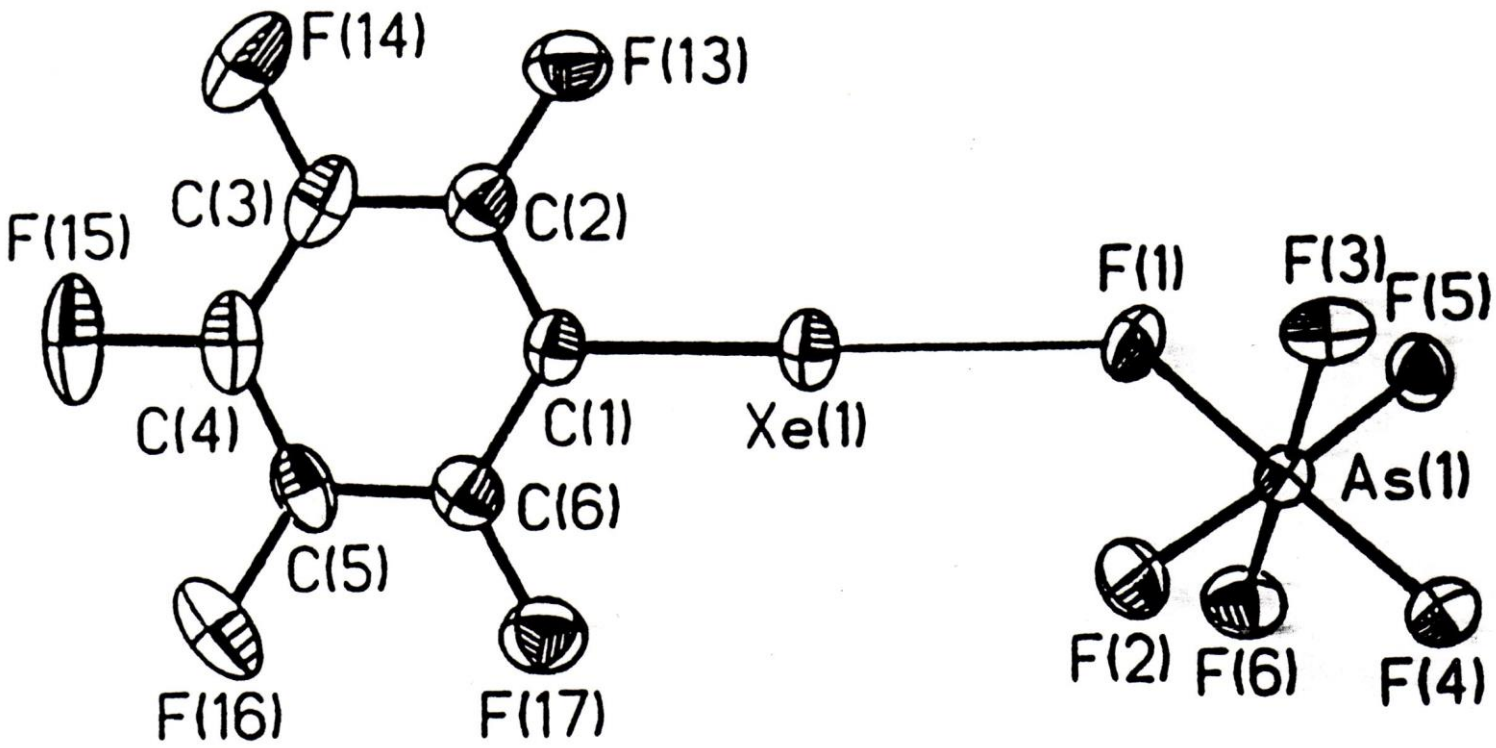


quadratisch-antiprismatisch

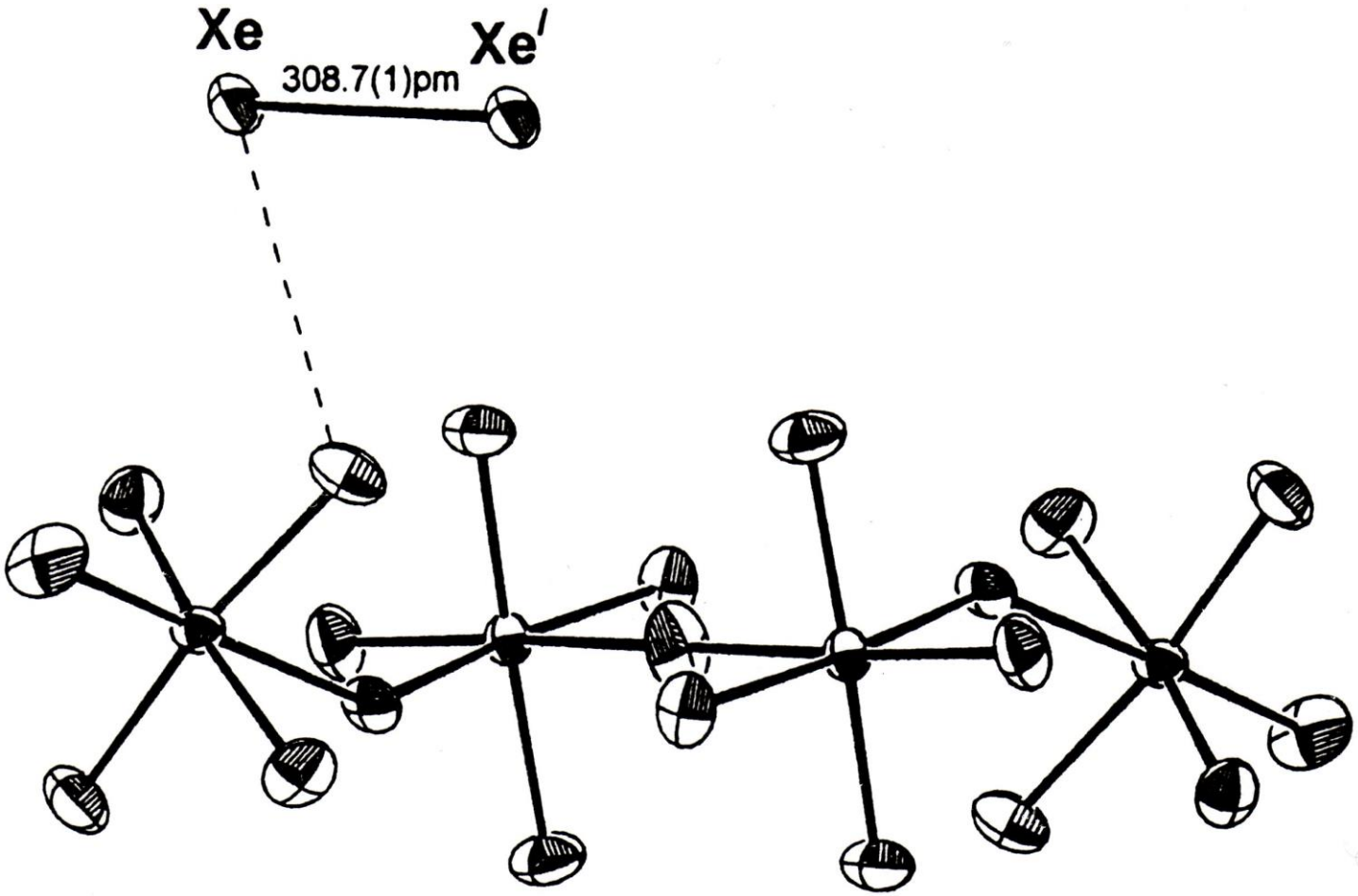
Eigenschaften von Xenonoxiden und Xenonoxidfluoriden

			Oxidations-zahl
	$XeOF_2$ gelbe Kristalle instabil $\Delta H_B^\circ > 0$		$+4$
XeO_3 farblose Kristalle explosiv $\Delta H_B^\circ = +402$ kJ/mol	XeO_2F_2 farblose Kristalle metastabil, Smp. 31 °C $\Delta H_B^\circ > 0$	$XeOF_4$ farblose Flüssigkeit Smp. -46 °C $\Delta H_B^\circ = -96$ kJ/mol	$+6$
XeO_4 farbloses Gas explosiv $\Delta H_B^\circ = +643$ kJ/mol	XeO_3F_2 Flüssigkeit Smp. -54 °C	XeO_2F_4 massenspektrometrisch nachgewiesen	$+8$

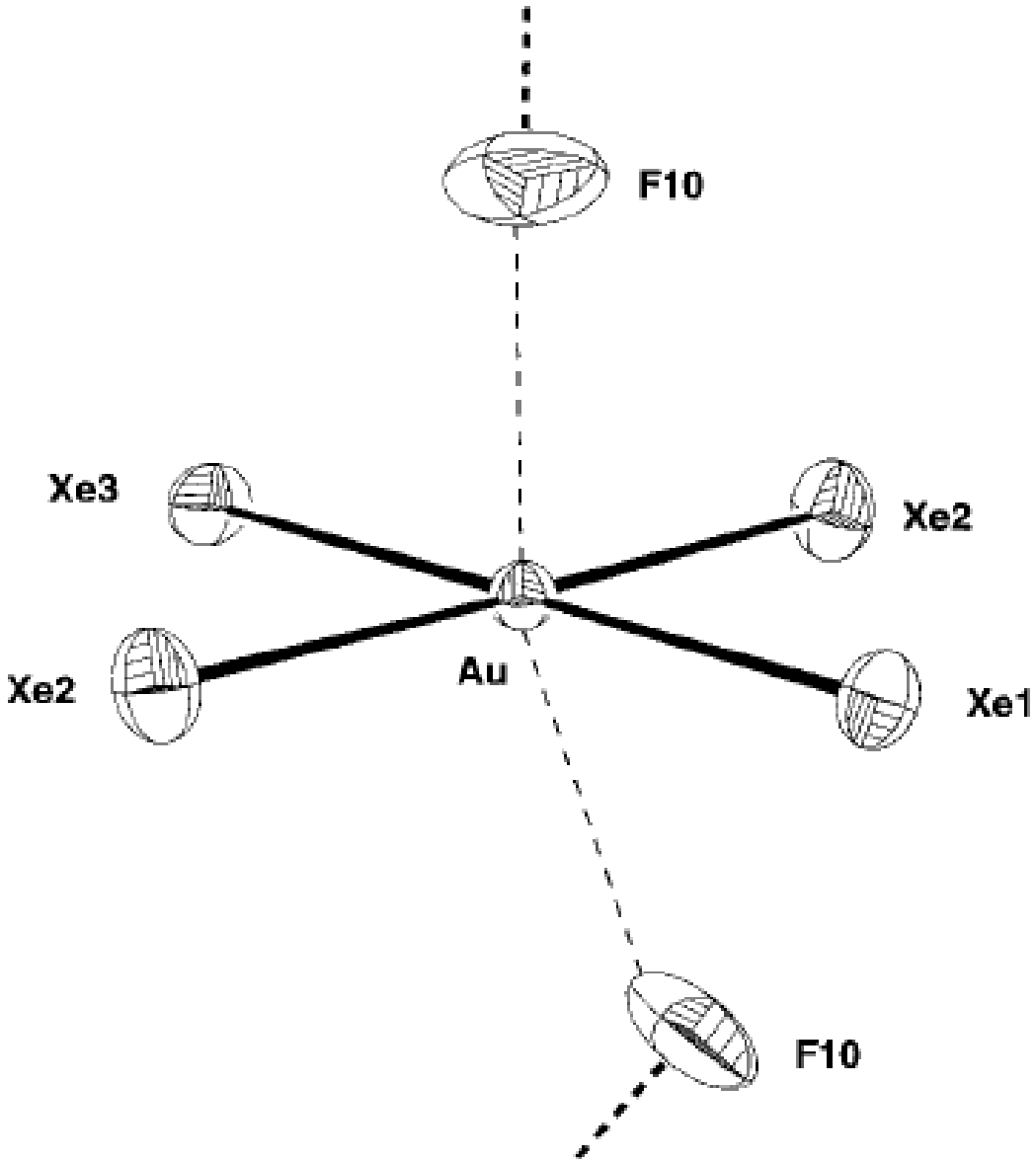
Molekülstruktur von $[C_6F_5Xe]^+[AsF_6]^-$



Molekülstruktur von $[Xe_2]^+[Sb_4F_{21}]^-$ (Xe_2^+ = Dixenylkation)



Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[AuXe_4]^{2+}[Sb_2F_{11}]^-_2$

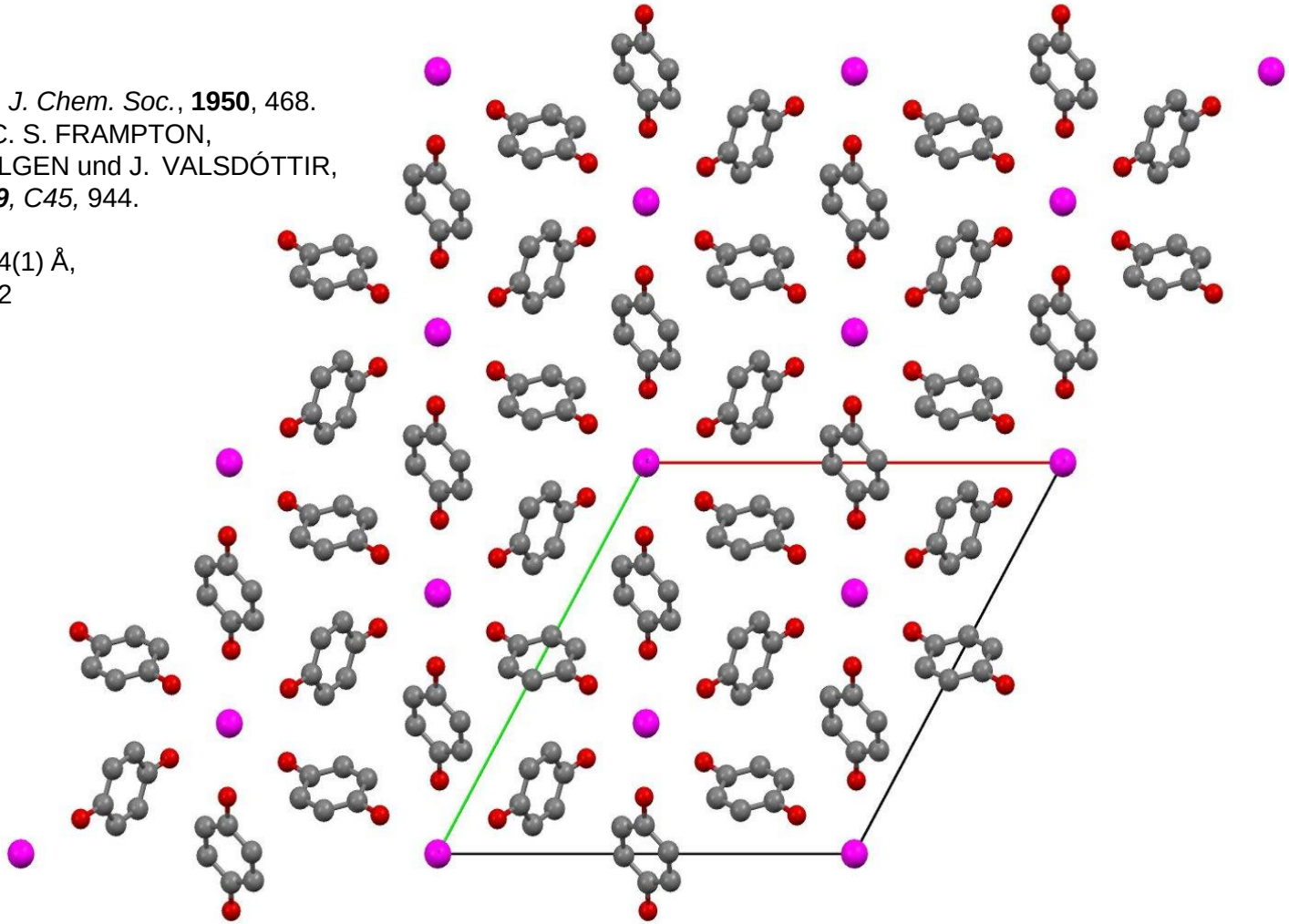


Chatherate

Bis 1962 waren keine kovalenten Edelgas-Verbindungen bekannt. Aber Einlagerungsverbindungen sind schon seit längerem bekannt: Xe in *p*-$(HO)_2C_6H_4$

Synthese: H. M. POWELL, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 468.
Struktur: T. BIRCHALL, C. S. FRAMPTON, G. J. SCHROBILGEN und J. VALSDÓTTIR, *Acta Cryst.* ***1989***, *C45,* 944.

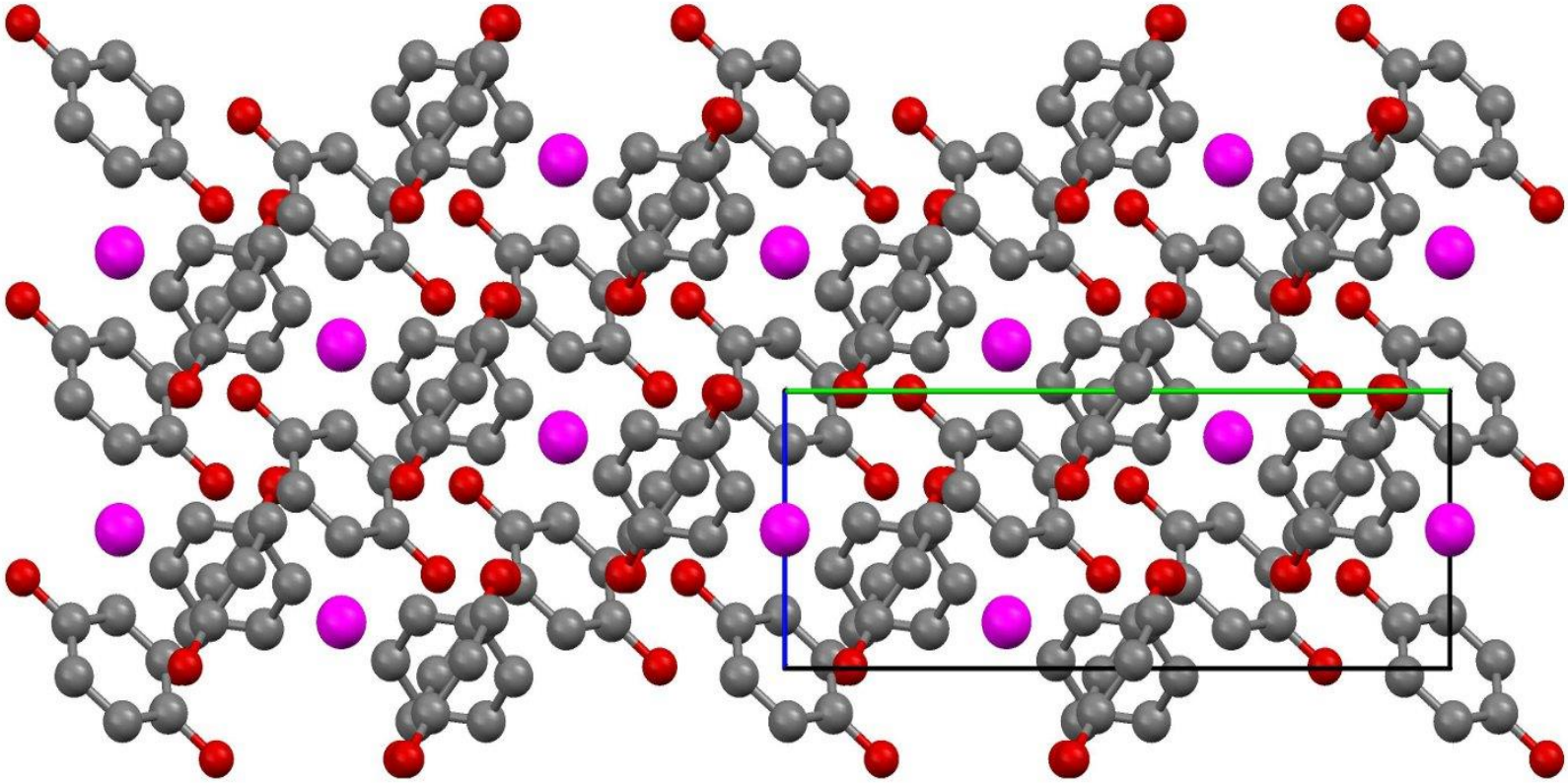
R–3, a=b=16.610(3) Å, c=5.524(1) Å, $\alpha=\beta=120°$, $\gamma=90°$, wR_1 = 0.0242



Blick parallel zur c-Achse

Chatherate

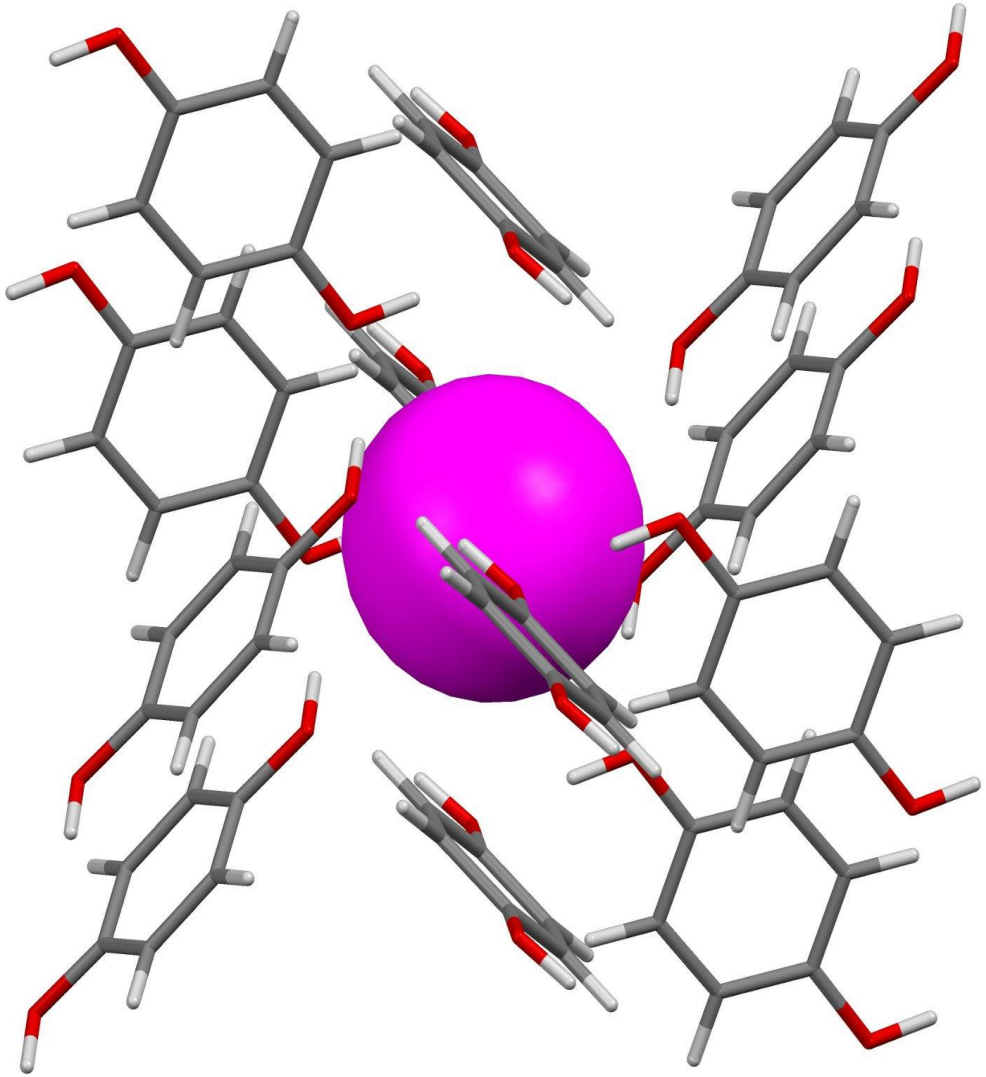
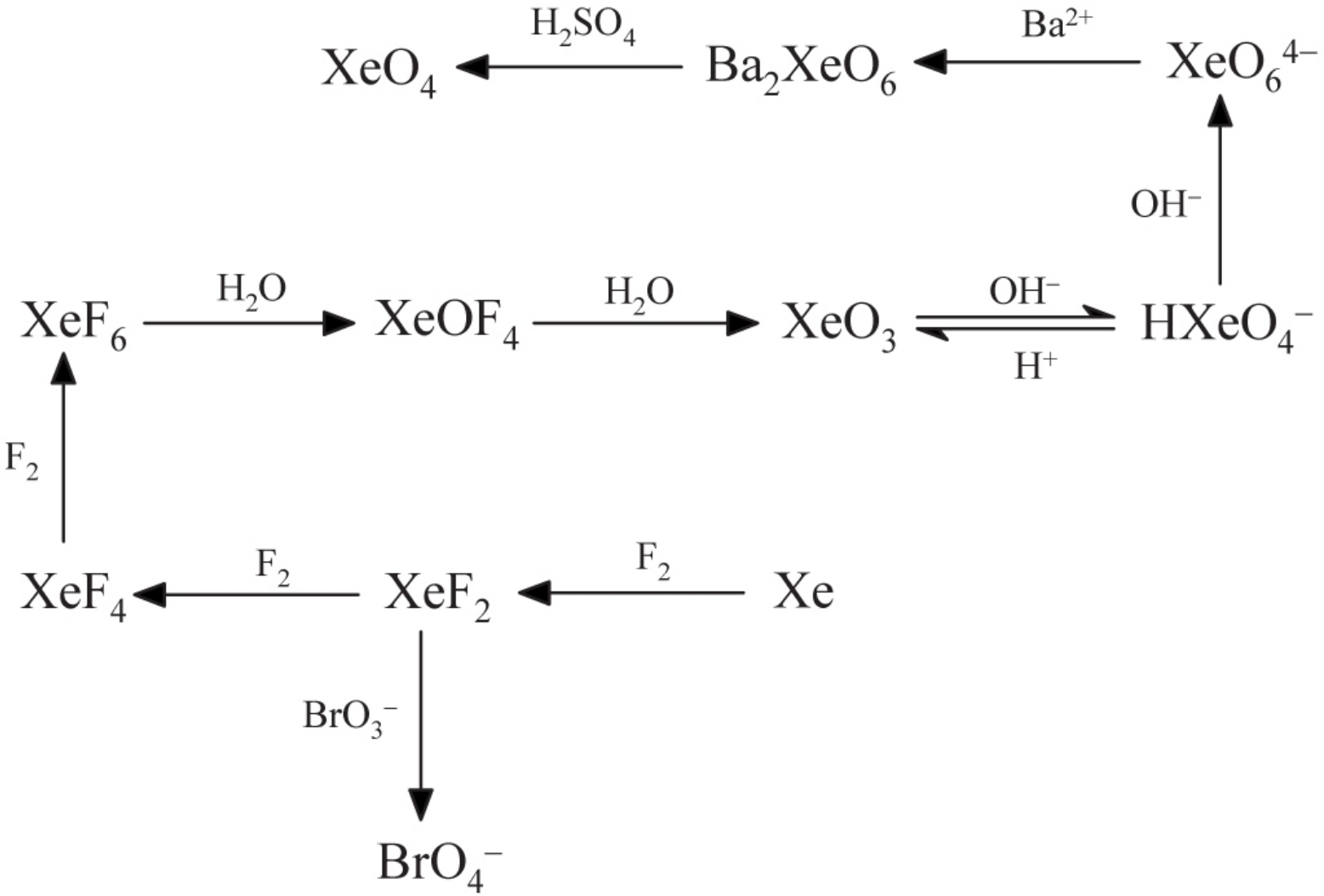
Bis 1962 waren keine kovalenten Edelgas-Verbindungen bekannt. Aber Einlagerungsverbindungen sind schon seit längerem bekannt: Xe in *p*-$(HO)_2C_6H_4$



Blick parallel zur a-Achse

Chatherate

Bis 1962 waren keine kovalenten Edelgas-Verbindungen bekannt. Aber Einlagerungsverbindungen sind schon seit längerem bekannt: Xe in *p*-$(HO)_2C_6H_4$



Einige Reaktionen des Xenons im Überblick