

Struktur und theoretische Bedeutung der Edelgas-Verbindungen

Von P. HEMMERICH

Institut für Anorganische Chemie, Universität Basel

Die Stabilität der Edelgas-Elektronenkonfiguration ist eine Erfahrungstatsache, welche seit Entdeckung dieser Elemente durch Lord RAYLEIGH und RAMSAY 1894–1898 allen Fortschritten der Experimentalchemie widerstanden hat – bis zum Jahre 1962. Die Edelgasstabilität ergibt sich andererseits auch theoretisch aus dem Pauli-Prinzip und den Regeln von HUND, welche von der neueren Atom- bzw. Molekül-Orbital-Theorie unverändert übernommen werden: Die *p*-Elektronenkonfiguration ist nur in den Edelgasen bereits in elementarem Zustand vollsymmetrisch und diamagnetisch, d. h. die Grundterme lauten 1S_0 .

Man sieht aber daraus, daß die Aufbautheorie des Periodensystems nur insofern Auskunft gibt über die Reaktivität der Edelgase, als deren Konfigurations-symmetrie oder magnetische Eigenschaften sich im Laufe einer chemischen Reaktion wesentlich ändern, was nicht unbedingt der Fall sein muß: Mit zunehmender Ordnungszahl, d. h. sinkender Ionisationsenergie des Gases, wird die durch Delokalisation von Valenzelektronen verursachte Symmetriestörung zunehmend geringer.

Schon um 1930 hat GRIMM¹ die Ionenbeständigkeiten in hypothetischen Edalgashalogeniden anhand von Kreisprozessen diskutiert und darauf hingewiesen, daß für die schweren Gase sogar die exergone Bildung ionogener Fluoride aus den Elementen im Bereich des Möglichen liegt. Dabei ist noch unberücksichtigt, daß für ein solches hypothetisches Ionenpaar, z. B. Xe^+F^- , eine beträchtliche Deformationsenergie anzunehmen ist, d. h. daß ein polares Molekülradikal XeF energieärmer sein dürfte als das analoge Ionenpaar. Eine rohe Abschätzung der anfallenden Bindungsenergie ist möglich aufgrund des Konzeptes der Elektronegativität (PAULING, MULLIKEN²), wonach für den Energieinhalt einer kovalenten Bindung A–B gilt

$$E_{AB} \sim \sqrt{E_{AA} \cdot E_{BB}} + a(\epsilon_A - \epsilon_B)^2.$$

Für Edelgase verschwindet E_{AA} , so daß E_{AB} im wesentlichen von der Differenz der Elektronegativitäten ($\Delta\epsilon$) bestimmt wird. Aufgrund dieses Konzeptes sind positive Energien zu erwarten für die Bindungen ArF , KrF , XeF , RnF sowie $XeCl$ und $RnCl$.

Da aufgrund dieser keineswegs neuen Überlegungen Edelgasreaktionen thermodynamisch durchaus möglich

scheinen, war es verwunderlich, daß deren experimentelle Verwirklichung so lange auf sich warten ließ. Dies dürfte den unerwartet hohen Aktivierungsenergien zuzuschreiben sein, denen zufolge die Darstellung von Edalgashalogeniden aus den Elementen nur mit Hilfe elektrischer Entladungen oder bei Temperaturen über 300°C gelingt. Die Handhabung elementaren Fluors unter solchen Bedingungen stellt aber extreme verfahrenstechnische Probleme: Insbesondere die Katalyse durch elektrische Entladungen (ν) hat hier eine breite Anwendung gefunden. In diesem Zusammenhang sei auf die jüngst erschienene methodologische Zusammenfassung von A. G. MASSEY³ verwiesen.

Die jüngsten chemischen Studien an Edelgasen haben bisher zur Entdeckung der folgenden Reaktionen bzw. Produkte geführt:

- 1) $Xe + F_2 \xrightarrow[\nu]{-80^\circ} XeF_2^4$
 $2 XeF_2 \xrightarrow{\Delta} Xe + XeF_4^4$
- 2) $\left. \begin{matrix} Xe \\ Kr \end{matrix} \right\} + 2 F_2 \xrightarrow[\nu]{20^\circ} \left. \begin{matrix} Xe \\ Kr \end{matrix} \right\} F_4^5$
- 3) $Xe + 3 F_2 \xrightarrow{60 \text{ Atm}, 300^\circ} XeF_6^{6,7}$
 $XeF_6 + 3 H_2O \longrightarrow XeO_3 + 6 HF^8$
- 4) $Xe + PtF_6^9 \longrightarrow XePtF_6^{10}$
- 5) $Rn + n F_2 \longrightarrow RnF_{2n}^{11}$

³ A. G. MASSEY, Use of Electrical Discharges in Preparative Inorganic Chemistry, *J. Chem. Educat.* 40 (1963) 311.

⁴ R. HOPPE, W. DÄHNE, H. MATTAUCH und K. M. RÖDDER, *Angew. Chem.* 74 (1962) 903. C. L. CHERNICK *et al.*, *Science* 138 (1962) 136.

⁵ H. H. CLAASSEN, H. SELIG und J. G. MALM, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 3593. A. D. KIRSHENBAUM, L. V. STRENG, A. G. STRENG und A. V. GROSSE, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 360. A. V. GROSSE, A. D. KIRSHENBAUM, A. G. STRENG und L. V. STRENG, *Chem. Eng. News* 41 (1963) 47.

⁶ J. G. MALM, I. SHEFT und C. L. CHERNICK, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 110.

⁷ E. E. WEAVER, B. WEINSTOCK und C. P. KNOP, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 111.

⁸ D. F. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 816. Bei der Hydrolyse von XeF_4 soll nach D. H. TEMPLETON, A. ZALKIN, J. D. FORRESTER und S. M. WILLIAMSON (*J. Amer. Chem. Soc.* 85 [1963] 817) ebenfalls XeO_3 erhalten werden, während N. BARTLETT und P. R. RAO von $Xe(OH)_4$ sprechen (*Science* 139 [1963] 506). Diese Verhältnisse scheinen noch ungenügend abgeklärt.

⁹ B. WEINSTOCK, J. G. MALM und E. E. WEAVER, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 4310.

¹⁰ N. BARTLETT, *Proc. Chem. Soc.* 1962, 218.

¹¹ P. R. FIELDS, L. STEIN und M. H. ZIRIN, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 4164.

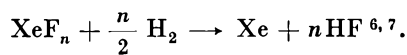
¹ H. G. GRIMM, *Handbuch der Physik* (GEIGER und SCHEEL), Band 24, Kapitel 6, S. 528 (1927).

² Zusammenfassende Darstellung: H. O. PRITCHARD und H. A. SKINNER, *Chem. Rev.* 55 (1955) 745.

Bis auf das Radonfluorid, welches noch nicht genau charakterisiert werden konnte, sind alle Edelgasfluoride farblose, gut kristallisierte Substanzen von relativ hohem Dampfdruck. Auch das Xenontrioxid bildet farblose Kristalle, welche leicht Wasser anlagern und in trockenem Zustand schon bei geringer mechanischer oder thermischer Anregung unter heftiger Detonation in die Elemente zerfallen.

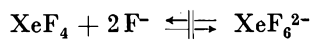
Eine gewisse Ausnahme macht nur das XePtF_6 , welches hellorange gefärbt, aber immer noch unzersetzt sublimierbar ist. Es kann sich also auch hier nicht um eine stark polare Verbindung handeln, es muß vielmehr, da F als Brückenatom nicht vorkommt, eine direkte Elektronen-Wechselwirkung Xe-Pt vorliegen.

Die Edelgasalogenide sind starke Oxydationsmittel, analytisch am einfachsten durch ihre quantitative Umsetzung mit H_2 erfäßbar.



Sie reagieren jedoch mit Lösungsmitteln nicht unbedingt oxydativ, sondern, wie z. B. mit H_2O , solvolytisch, somit der Edelgaschemie wie der Fluorchemie weite, noch nicht im mindesten erschlossene Felder eröffnend⁸.

XeF_4 und XeF_6 lösen sich in HF abs., jedoch ohne die elektrische Leitfähigkeit zu erhöhen⁹. Insbesondere die Reaktion

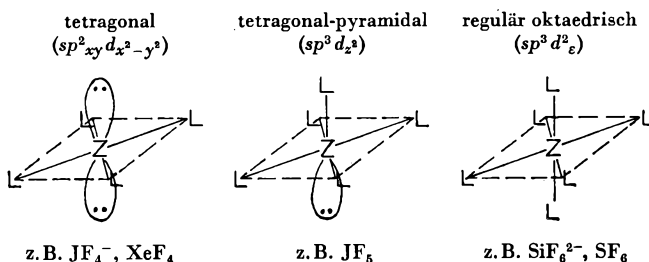


tritt daher nicht ein, d. h. 16 Valenzelektronen können nicht an Xe lokalisiert sein, sondern maximal 14.

Was bedeutet nun die Existenz dieser Verbindungen für unser Verständnis von der Natur der chemischen Bindung?

Alle diese Moleküle vereinigen mehr als acht Elektronen in der äußersten Schale des Zentralatoms, nämlich acht vom Edelgas plus je eines von jedem Fluoratom. Der hier entscheidende Energiefaktor ist gegeben durch das Ligandfeld der Fluoratome. Nun fügen sich eine große Zahl altbekannter «Komplex»-Verbindungen der *p*-Elemente nicht der Lewisschen Regel von der bevorzugten Stabilität der Achterschale. Zur Umgehung dieses Dilemmas beschritt man bisher folgenden Weg:

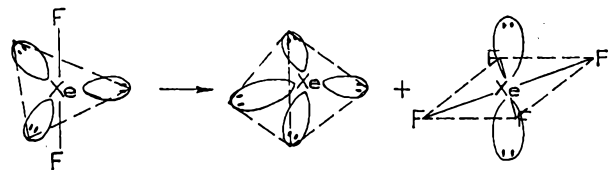
Das oktaedrische Ligandfeld, welches von der dritten Periode ab vorkommt, wird – unter Verzicht auf die Oktettregel – erklärt durch die Annahme von *spd*-Hybrid-Orbitalen. Die Varianten des oktaedrischen Ligandfeldes sind¹²



Es ist klar, daß *d*-Orbitale in der zweiten Periode energetisch nicht verfügbar sind. Aber auch in der dritten Periode ist die spektroskopische (*p* → *d*)-Promotionsenergie, welche im oktaedrischen Komplex durch das Ligandfeld überkompensiert werden muß, noch sehr hoch.

Das grundlegende Axiom der älteren Theorie ist die Forderung, daß jedes bindende Orbital sich nur über zwei atomare Zentren erstrecken dürfe und mit zwei Elektronen besetzt sein müsse. Zur Erklärung aromatischer Systeme, d. h. delocalisierter π -Elektronen, bedarf es daher einer speziellen Erweiterung, nämlich der Resonanztheorie oder – wie wir es auch nennen können – Theorie der Mehrzentren- π -Bindung. Die Bindungsverhältnisse in B_2H_6 , BeCl_2 , NO, KO_2 beanspruchen, jedes für sich, in diesem Rahmen eine neue *ad-hoc*-Erklärung, erst recht gilt dies für die Struktur elektronisch angeregter Zustände.

Während nun das XeF_2 erwartungsgemäß trigonalbipyramidale Decett-Konfiguration hat und leicht disproportioniert



unter Bildung von stabilen Konfigurationen höherer Symmetrie, d. h. «tetraedrischem» Xe und «oktaedrischem» XeF_4 , analog $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_4^+ \text{PCl}_6^-$, sollte XeF_6 mit 14 Elektronen überhaupt instabil sein: Bei Energieausgleich zwischen den 6 bindenden und dem einen nichtbindenden Elektronenpaar am Zentralatom müßte XeF_6 als relativ asymmetrisch gebaute pentagonale Bipyramide oder als verzerrtes Oktaeder vorliegen: d. h. als sp^3d^3 -Hybrid, wie es im JF_7 ¹³ verwirklicht ist. Ein Komplex ZL_6 mit 14 Valenzelektronen stellt dabei einen Testfall dar für das theoretische Konzept der *spd*-Hybrid-Orbitale.

Bisher waren nur ionogene Systeme dieser Konfiguration bekannt, welche nur schwer in reiner Form erhältlich sind, so JF_6^- und SbBr_6^{3-} .¹⁴ Das letztere wurde schon 1933 untersucht und als regulär oktaedrisch befunden. Dieses Resultat paßte so wenig in die Theorie, daß es wieder vergessen wurde. NYHOLM und GILLESPIE¹⁵ erwähnen die SbBr_6^{3-} -Struktur in ihrer Review, jedoch ohne daraus Konsequenzen zu ziehen. Sie sagen: "These arrangements (der *s,p,d*-Hybrid-Orbitale, darunter die

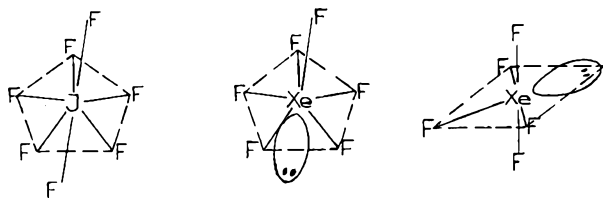
¹² Vgl. z. B. R. B. HESLOP und P. L. ROBINSON, *Inorganic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam 1960, S. 124 ff.

¹³ R. C. LORD, M. A. LYNCH, W. C. SCHUMB und E. J. SLOWINSKI, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 522.

¹⁴ J. L. HOARD und B. N. DICKENSON, *Z. Kristallogr.* 84 (1933) 436.

¹⁵ R. J. GILLESPIE und R. S. NYHOLM, *Quart. Rev. (London)* 11 (1957) 339.

Pentagonale Bipyramide Pentagonale Pyramide Verzerrtes Oktaeder



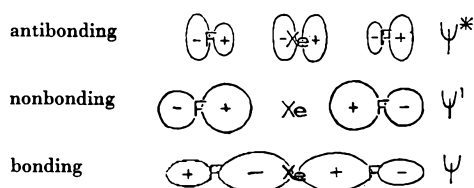
Nicht realisiert

pentagonal-bipyramidale Anordnung für 7 Valenzelektronenpaare) appear to hold without exception for the non-transitional elements". Diese Aussage trifft streng genommen also schon seit 1933 nicht mehr zu. Elektronenspin-Korrelation und Paarabstoßung erweisen sich als nicht ausreichend zur Begründung der anorganischen Stereochemie trotz der Fülle der Daten, welche sich daraus erklären lassen, wie in jüngster Zeit GILLESPIE¹⁶ in einer didaktisch überzeugenden Zusammenfassung zeigt.

Aufgrund dieses Konzepts wurde die Nichtexistenz des XeF_6 auch vorausgesagt¹⁷ fast zur gleichen Zeit, als XeF_6 erstmalig in sublimierbaren, stabilen Kristallen erhalten wurde.

Und wider alle Erwartung zeigt das Infrarotspektrum^{6,7} des XeF_6 nur *eine* (asymmetrische) F-Xe-F-Streckschwingung, das bandenarme Spektrum entspricht im übrigen völlig dem der vollsymmetrisch-oktaedrischen Hexafluoride, wie z. B. UF_6 , SF_6 . Es muß sich also auch beim XeF_6 um ein reguläres Oktaeder handeln. Das restliche nichtbindende Elektronenpaar am Xe kann infolgedessen nicht in einem den bindenden Paaren äquivalenten Orbital lokalisiert sein, d. h. es liegt kein sp^3d^3 -Hybrid vor.

Diese Lücke der Theorie wird nun ausgefüllt von dem Konzept der 3-Zentren- σ -Bindung, welches RUNDLE¹⁸ ganz unabhängig von der Entdeckung der Xenonfluoride – zur Erklärung der Strukturen von Interhalogenverbindungen – ausgearbeitet hat. RUNDLE postuliert eine lineare F-Xe-F-Bindung, in welcher das in der Bindungslängsachse liegende p -Orbital des Xenons mit den beiden verfügbaren p -Orbitalen der F-Atome kombiniert. Die Kombination dieser drei Atomorbitale ergibt drei Molekülorbitale, welche je über die drei Zentren sich erstrecken. Die Rechnung zeigt, daß von diesen Orbitalen je eines bindend, nichtbindend und antibindend ist. In räumlicher Veranschaulichung stellen sich die MO-Wellenfunktionen wie folgt dar:



¹⁶ R. J. GILLESPIE, *J. Chem. Educat.* 40 (1963) 295.

¹⁷ L. C. ALLEN, *Science* 138 (1962) 892.

¹⁸ R. E. RUNDLE, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 812.

Zur Besetzung dieser drei Orbitale stehen vier Elektronen zur Verfügung, wovon zwei das bindende, weitere zwei das nichtbindende Orbital einnehmen, während das antibindende Orbital leer bleibt. Das nichtbindende Elektronenpaar ist fast ausschließlich im Bereich der Liganden lokalisiert.

Xe stellt nun insgesamt seine drei orthogonalen p -Orbitale zur Bildung solcher 3-Zentren-4-Elektronen-Bindungen (3z-4e-Bindungen) zur Verfügung. Lokalisiert man zwölf Valenzelektronen des XeF_6 in diesen Bindungen, so bleibt ebenfalls ein Paar übrig – aber für dieses steht, anders als im Falle der Hybridtheorie, ein energiearmes, vollsymmetrisches nichtbindendes Orbital beim Xenon zur Verfügung, nämlich das s -Orbital.

XeF_6 erlaubt somit eine experimentelle Differenzierung der beiden Bindungstheorien und einen Entscheid zugunsten der Mehrzentren- σ -Bindung.

Verallgemeinert man dieses Konzept, so ergibt sich eine verblüffend einfache Möglichkeit der Synopsis aller bekannten Typen chemischer Bindungen im Rahmen der MO-Theorie¹⁹, die aus folgenden Sätzen erhellen mag:

«Chemische Bindung» bedeutet allgemein Linearkombination von n überlappenden Atomorbitalen (AO) an n atomaren Zentren unter Bildung von n Molekülorbitalen (MO) und deren Besetzung durch m Elektronen, deren jedes über alle Zentren delokalisiert ist. Die Bindung wird dargestellt durch die Summe der besetzten MO. Ist n eine gerade Zahl, so erhält man je $\frac{1}{2}n$ bindende und antibindende MO. Ist n eine ungerade Zahl, so erhält man je $\frac{1}{2}(n-1)$ bindende und antibindende plus ein nichtbindendes MO. Bindende Elektronen liefern einen positiven Beitrag zur Bindungsenergie, antibindende einen negativen und nichtbindende keinen. Maximale Bindungsenergien werden daher erreicht, wenn möglichst alle bindenden und möglichst kein antibindendes Orbital besetzt sind. Allgemein sind also Bindungen möglich, an welchen n Zentren und m Elektronen beteiligt sind, wobei gilt $0 < m < 2n$, unabhängig von der geometrischen Form der Bindung (σ - oder π -Charakter).

Beispiele:

a) Zwei Zentren: Die klassische kovalente Bindung ist die 2-Zentren-2-Elektronen-Bindung (2z-2e-Bindung), als symmetrische (unpolare) σ -Bindung die stabilste Bindung überhaupt. Bei Entnahme oder Zugabe von Elektronen fällt die Energie sehr stark ab: Beispiel für $(2z-1e)_\sigma$ ist das Wasserstoffmolekülion H_2^+ , für $(2z-3e)_\sigma$ das Ion He_2^+ , also ein Edelgas-Molekülion. Beide Partikel sind aus der Plasmaphysik²⁰ bekannt und haben positive Bindungsenergien. $(2z-1e)_\pi$ ist bisher nicht mit Sicherheit gefunden worden, während $(2z-3e)_\pi$

¹⁹ Ein auf die Bedürfnisse des Chemikers zugeschnittener Vergleich der Leistungsfähigkeit von VB- und MO-Theorie findet sich bei P. J. DURRANT und B. DURRANT, *Introduction to Advanced Inorganic Chemistry*, Longmans, London 1962, S. 171 ff.

²⁰ Eine neuste Übersicht bringt J. L. FRANKLIN, *The Chemical Behaviour of Ions in Gases*, *J. Chem. Educat.* 40 (1963) 284.

in vielen nichtklassischen paramagnetischen Partikeln²¹, vor allem den Molekülen NO und O₂, verwirklicht ist.

b) Drei Zentren: $(3z-2e)_\sigma$ ist die einfachste Darstellung der Bor-Wasserstoff-Bindung, welche durch Kombination von zwei B-sp³-Hybrid-Orbitalen und dem H-s-Orbital entsteht. Im B₂H₆ ist damit die Oktettregel gewahrt²². Dieselbe Bindungsart in anderer Geometrie liegt vor in den «nichtklassischen» Carbonium-Ionen²³.

$(3z-4e)_\sigma$ ist z. B. die symmetrische Wasserstoffbrücke, welche im HF₂⁻ verwirklicht ist. Deren Stabilität läßt PIMENTEL²⁴ sogar vermuten, daß auch dem Molekül HeF₂ eine gewisse Stabilität zukomme, jedoch darf dies vorläufig, in Anbetracht der hohen Elektronegativität des He, als wenig wahrscheinlich angesehen werden. Als $(3z-4e)_\sigma$ können ferner alle linearen X-Y-X-Bindungen beschrieben werden, welche sich auch – mit Ausnahme von XeF₆ und JF₆⁻ – als spd-Hybride erklären lassen.

$(3z-2e)_\pi$ ist verwirklicht im «aromatischen» Cyclopropenium-Kation²⁵, $(3z-4e)_\pi$ im Ozon²¹.

c) Mehrzentren- σ -Bindungen liegen dem Winsteinschen Konzept der «Homoaromatizität»²³ zugrunde. Im Benzol liegt eine $(6n-6e)_\pi$ -Bindung vor. Zwar läßt sich die Hückelsche $(4n+2)$ -Regel für die Stabilität aromatischer Systeme aus dem Konzept der Mehrzentren- π -Bindung nicht direkt ableiten, aber es läßt sich daraus verstehen, daß Aromaten bis zu zwei antibindende Elektronen aufnehmen können, ohne daß Veränderungen der Skelettgeometrie eintreten²⁶, also die Möglich-

keit einer $(nz-[n+2]e)$ -Bindung. Die (metallische) Bindung des Graphits ist demnach $\lim_{n \rightarrow \infty} (nz-ne)_\pi$.

Man sieht, daß sich in das Konzept der n -Zentren- m -Elektronen-Bindung so verschiedene Typen wie die aliphatische, die aromatische, die Borhydridbindung, die Wasserstoffbrücke, die metallische sowie die koordinative Bindung (in ihren einfachen Varianten) gleich sinnvoll einordnen lassen, ohne zusätzliche *ad-hoc*-Annahmen im Einzelfall zu erfordern.

Die Mehrzentren- σ -Bindung wird immer dann die bessere Darstellung der tatsächlichen Bindungsverhältnisse geben, wo die spd-Hybrid-Theorie den Energieausgleich zwischen energetisch relativ ungleichwertigen Orbitalen verlangt, also vor allem bei schwereren Zentralatomen, wo die s,p -Separation groß ist.

Es wird Aufgabe der Zukunft sein, über dies Konzept zu entscheiden durch Vergleich von berechneten und experimentellen Ladungsdichten, wobei vor allem jüngste Meßtechniken wie die Elektronenspinresonanzspektroskopie²⁷ und die Auswertung des Mößbauer-Effekts²⁸, welche die exakte Bestimmung des Delokalisationsgrades «markierter» Elektronen (Spindichte in Radikalen) ermöglichen, für die Chemie aussichtsreich sind. Schon heute läßt sich jedoch sagen, daß die Edelgas-Verbindungen in diesem Zusammenhang entscheidende neue Perspektiven eröffnen.

Die Anregung zu dieser synoptischen Darstellung verdanke ich Herrn Prof. Dr. H. ERLIENMEYER. Sie wurde auszugsweise vorgetragen im März 1963 vor der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel als Teil des Habilitationsverfahrens zur Erlangung der Venia legendi in Anorganischer Chemie sowie im Kolloquium des Chemischen Instituts an der Universität Lausanne.

²¹ Vgl. z. B. L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca 1960, Kapitel 10.

²² Vgl. hierzu Ref. 19, S. 510 ff.

²³ Vgl. z. B. J. WINSTEIN und J. SONNENBERG, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 3248.

²⁴ G. C. PIMENTEL und R. D. SPRATLEY, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 826.

²⁵ R. BRESLOW und H. HÖVER, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 2644.

²⁶ G. H. HOIJTINK, E. DE BOER, P. H. VAN DER MEIJ und W. P. WEIJLAND, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 74 (1955) 277.

²⁷ D. J. E. INGRAM, *Free Radicals as Studied by Electron Spin Resonance*, Butterworth, London 1958.

²⁸ E. FLUCK, W. KERLER und W. NEUWIRTH, Der Mößbauer-Effekt und seine Bedeutung für die Chemie, *Angew. Chem.* 75 (1963) 461.