Lewismodeller och ädelgasföreningar

Lars Eriksson
(lars.eriksson@mmk.su.se)

10 november 2015

Innehåll

1 Inledning **1**

2 Lewisformler och molekylers geometriska form **2**
2.1 Några exempel på Lewisformler och användning i reaktionsformler 3
2.1.1 Vätgasmolekylen, H_2 3
2.1.2 Kvävedioxid, NO_2 eller dikvävetetroxid, N_2O_4 3

3 Några ädelgasföreningar **4**
3.1 Xenondioxid, XeO_2 4
3.2 Xenontrioxid, XeO_3 5
3.3 Xenontetroxid, XeO_4 6
3.4 kaliumxenonat-nonahydrat, $K_4(XeO_6).(H_2O)$ 6
3.5 Xenondifluorid, XeF_2 7
3.6 Xenontetrafluorid, XeF_4 8
3.7 Xenonhexafluorid, XeF_6 9
3.8 Xenonoxotetrafluorid, $XeOF_4$ 12

1 Inledning

Kemiska föreningar mellan ädelgaser och andra grundämnen, främst syre eller fluor har postulerats som stabila för ungefär 100 år sedan. Ungefär 1962 publicerades de första lyckade synteserna av ädelgasföreningar och ett år senare fanns det rätt många publikationer, huvudsakligen av xenonföreningar. Här nedan kommer ett antal xenonföreningar att beskrivas, både med ett försök att rita Lewisformler, förutsäga molekylära strukturer och att jämföra med experimentella strukturer när de finns tillgängliga. För de fall experimentella strukturer inte finns tillgängliga jämförs några molekyler med olika strukturer beräknade med noggranna kvantmemiska metoder. Observera att kvantkemiskt beräknade modeller inte helt kan ersätta experimentellt bestämda strukturer som jämförelser men de representerar ändå mycket bra modeller. Här nedan ges

först en liten bakgrund till att rita Lewisformler därefter applicerar vi dessa regler på några ädelgasföreningar. Xenon behöver inte följa oktettregeln.

2 Lewisformler och molekylers geometriska form

Begreppet Lewisformler används för att rita "streckformler" av olika molekyler där varje streck respresenterar ettelektronpar, både bindande elektronpar och fria elektronpar. Bindande elektronpar associeras vanligtvis med att angränsande atomer binder till varandra oberoende av resten av omgivningen, något som ibland går under namnet valensbindningsmodellen, VB. För att konstruera Lewisformler kan följande regler användas.

1. Räkna antal valenselektroner i molekylen, addera eller subtrahera eventuell laddning.
2. Beräkna antal "bindningar" som halva antalet valenselektroner.
3. Placera ut bindningar och fria elektronpar så att formell laddning minimeras.
4. Oktettregeln måste uppfyllas för C, N, O och F.
5. Fria eletronpar tar ofta större plats än bindande elektronpar.
6. Eventuella resonansformer är tillåtna.
7. Molekyler med udda antal elektroner måste med nödvändighet innehålla ensamma oparade elektroner. Dessa molekyler kallas "radikaler".
8. Geometrin bestäms därefter med den s.k. VSEPR-modellen (Valence Shell Electron Pair Repulsion). I korthet går den ut på att elektronparen, bindande elektronpar såväl som fria elektronpar repellerar varandra. De placeras så långt som möjligt ifrån varandra.

2.1 Några exempel på Lewisformler och användning i reaktionsformler

2.1.1 Vätgasmolekylen, H_2

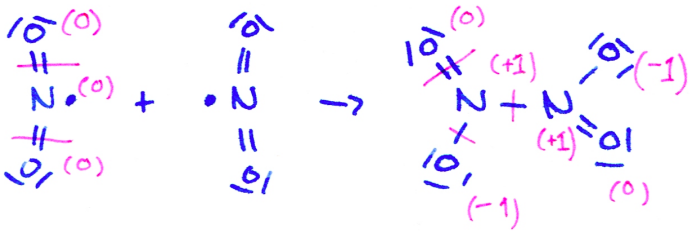
Två väteatomer med en elektron var, bildar en vätgasmolekyl med en bindning mellan molekylerna. Varje väteatom bidrar med en elektron till bindningen i vätgasmolekylen. Här är inte oktettregeln möjlig eftersom väte endast har plats för två valenselektroner. För väte kan man kanske prata om en duettregel?

2.1.2 Kvävedioxid, NO_2 eller dikvävetetroxid, N_2O_4

Två molekyler av kvävedioxid med varsin oparad elektron bildar en bindning med varandra. Oktettregeln antas gälla för alla atomer vilket blir till ett problem för ensamma kvävedioxidmolekyler, med nödvändighet eftersom den innehåller ett udda antal valenselektroner. Detta är dock inget problem för produkten. Formell laddning anges för varje atom.

$$\text{Antal valenselektroner i } NO_2 : 5 + 2 \cdot 6 = 17 \rightarrow 8.5 \text{ elektronpar}$$

$$\text{Antal valenselektroner i } N_2O_4 : 2 \cdot 5 + 4 \cdot 6 = 34 \rightarrow 17 \text{ elektronpar}$$



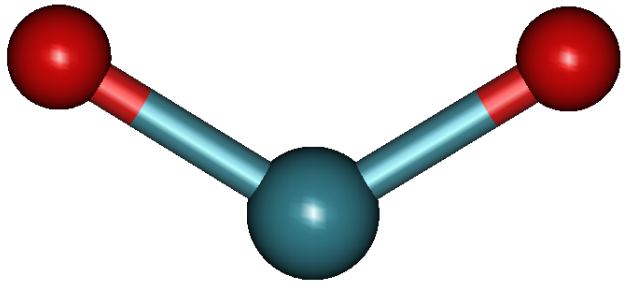
3 Några ädelgasföreningar

Här nedan visas några xenonföreningar och några förslag på Lewisstrukturer. Formell laddning för de olika syreatomerna och fluoratomerna fås till noll genom att till syre alltid ha dubbelbindning och två fria elektronpar samt till fluor alltid ha enkelbindning och tre fria elektronpar. Varianter med annan formell laddning visas dock ibland.

3.1 Xenondioxid, XeO_2

Antal valenselektroner i XeO_2 : $8 + 2 \cdot 6 = 20 \rightarrow 10$ elektronpar

Förslagsvis antar vi den högra varianten som den mest rimliga lewisstrukturen. Hur ser den ut rent geometriskt? Linjär eller rent av tetraedrisk runt Xe? För närvarande finns ingen kristallstruktur känd (tror jag) men olika teoretiska modeller antyder det troligen inte ens är böjd utan ett buckligt nätverk av xenonatomer som koordineras av fyra syren var. Varje syre delas mellan två olika xenonatomer. För tillfället ger vi bara ett exempel på en molekylär böjd modell beräknad med kvantkemiska metoder. Den böjda modellen är mer fördelaktig ur ett energiperspektiv än den raka linjära molekylen.

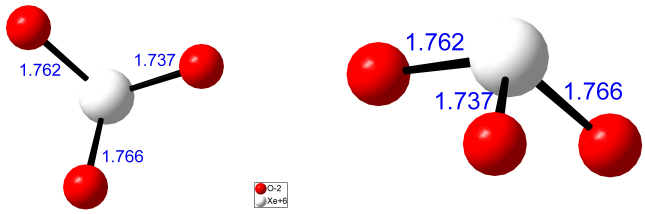


Bindningsavstånden är 1.93Å och vinkeln 117°.

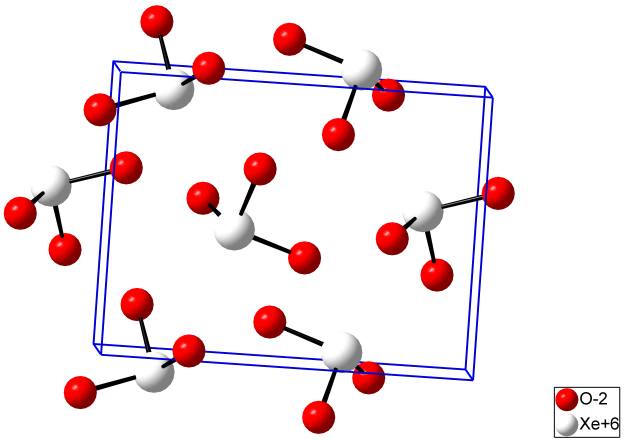
3.2 Xenontrioxid, XeO_3

Antal valenselektroner i XeO_3 : $8 + 3 \cdot 6 = 26 \rightarrow 13$ elektronpar

Enligt Lewisstrukturen med lägst formell ladddning på de olika atomerna, omges xenonatomen av ett fritt elektronpar och tre dubbelbindningar, vilket skulle kunna tolkas som att molekylen blir tetraedrisk. Samma geometriska tolkning kan lätt göras med båda varianterna av Lewis-struktur.



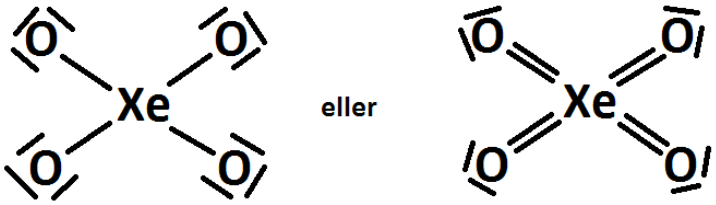
Experimentellt visar också molekylen tetraedersymmetri, i och för sig något distorderad men ändå rätt nära tetraedersymmetri. Vinklarna är 100, 101 och 108 grader.



Packning av XeO_3.

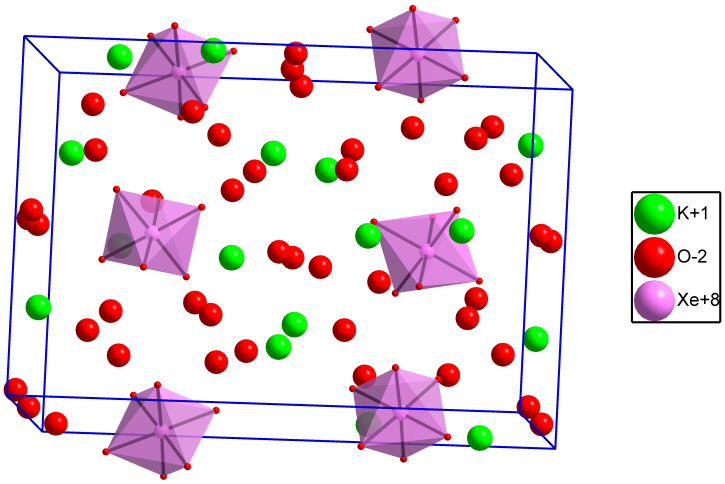
3.3 Xenontetroxid, XeO_4

Antal valenselektroner i XeO_4 : $8 + 4 \cdot 6 = 32 \rightarrow 16$ elektronpar



Inga tillförlitliga kristallstrukturer har hittats för XeO_4, den detonerar spontant vid de mest olämpliga tillfällen om den tillåts värmas upp. Däremot är s.k hexaoxoxenonatjoner stabila vid rumstemperatur. En jonförening med XeO_6^{4-}-joner visas här nedan.

3.4 Kaliumxenonat-nonahydrat, $K_4(XeO_6).(H_2O)$

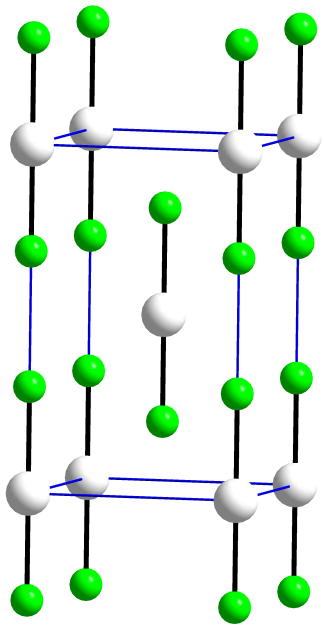


3.5 Xenondifluorid, XeF_2

Antal valenselektroner i XeF_2 : $8 + 2 \cdot 7 = 22 \rightarrow 11$ elektronpar

Den enda rimliga Lewisstrukturen är den med tre fria elektronpar på vardera fluoratomerna vilket ger tre fria elektronpar kvar till xenon. En linjär molekyl med de tre fria elektronparen på Xe i en trigonal bipyramid är en tänkbar struktur.

Den experimentellt observerade geometrin är linjära molekyler.

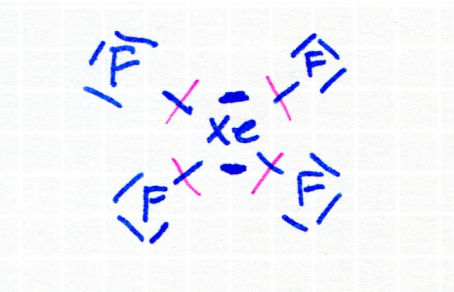


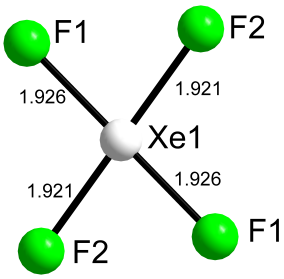
Packningen av XeF_2-molekyler med enhetscellen markerad.

3.6 Xenontetrafluorid, XeF_4

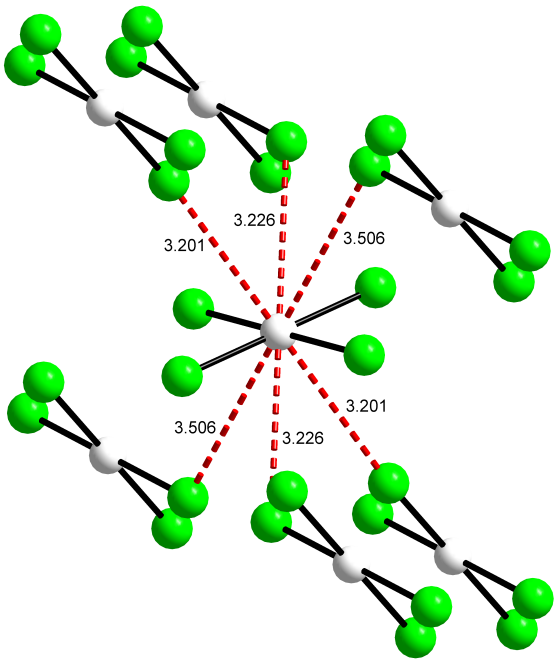
Antal valenselektroner i XeF_4 : $8 + 4 \cdot 7 = 36 \rightarrow 18$ elektronpar

Med fyra stycken bundna fluoratomer blir det två fria elektronpar kvar på xenon. Placeras de två fria elektronparen på var sin sida runt xenon blir det en plan kvadratisk koordination för de fyra fluoratomerna runt xenon. På sätt och vis bildas en oktaederkonfiguration av elektronpar runt xenon. De fria elektronparen tar något större plats än de bindande paren.





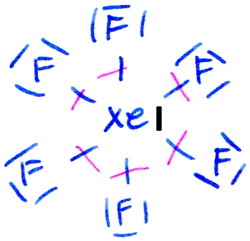
Närmaste grannar till Xe bildar nästan en regelbunden kvadrat.
Vinklarna är 80 deg respektive 100 deg.



Näst närmaste grannar till Xe ligger avsevärt längre bort.

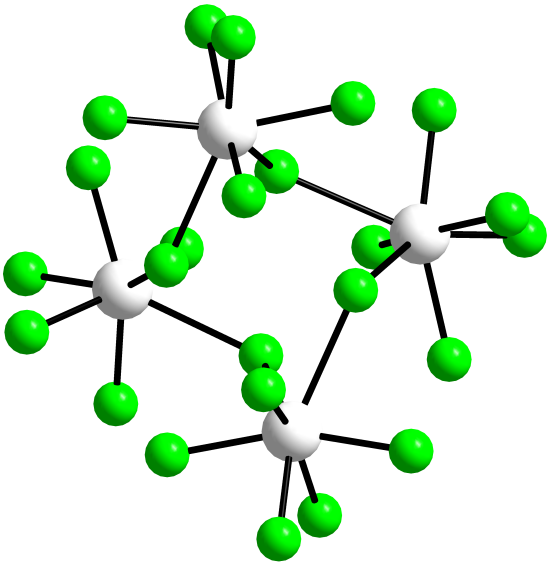
3.7 Xenonhexafluorid, XeF_6

Antal valenselektroner i XeF_6 : $8 + 6 \cdot 7 = 50 \rightarrow 25$ elektronpar

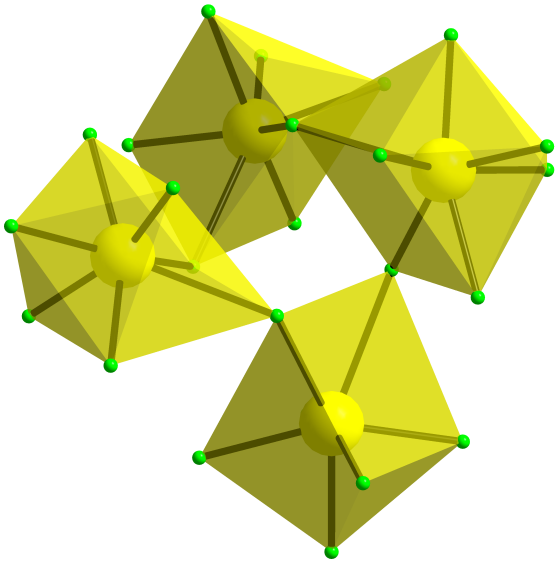


25 elektronpar ger ett extra utöver en oktaederliknande struktur som upptar 24 par.

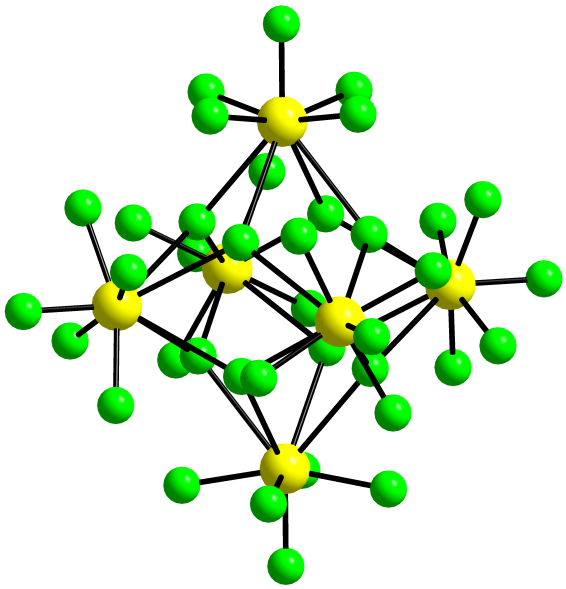
Det extra elektronparet på Xenon skulle man kanske kunna bortse ifrån, det kan anses vara delokaliserat över den relativt stora strukturen, men riktigt så tycks det inte vara om man tittar på experimentellt bestämda strukturer. En av de kända strukturerna visar sju-koordination av fluor runt varje xenon, varav två flour delas mellan två angränsande xenon-atomer.



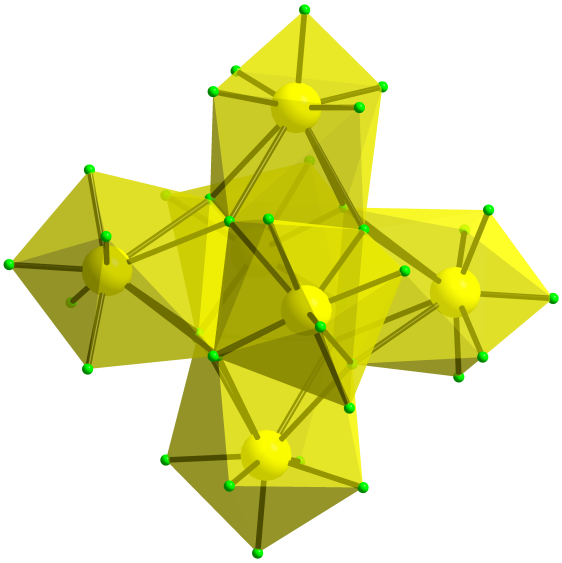
En tetramer av XeF_6.



En likadan tetramer av XeF_6 men som polyedermodell.



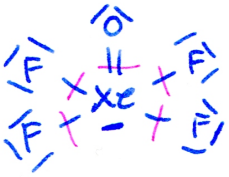
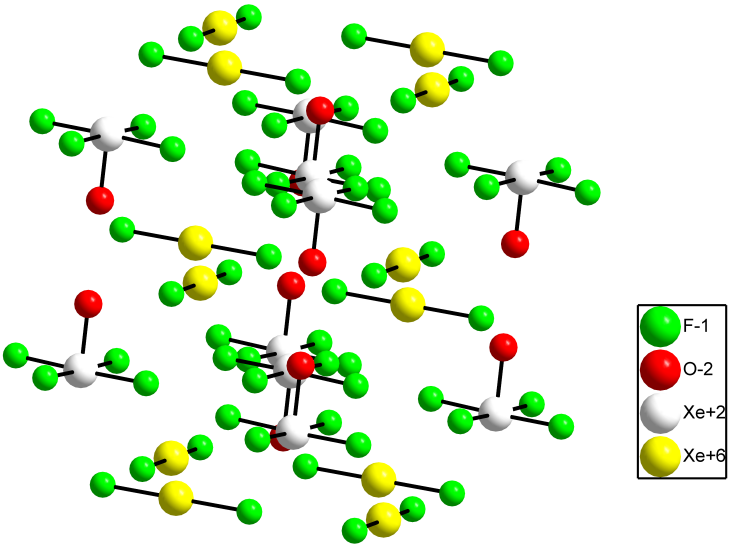
Vid 193K bildas en hexamer av XeF_6 där Xe koordineras av nio F. De åtta fluoratomer som delas mellan tre xenonatomer är bara ockuperade till 75 % i kristallstrukturen, därmed blir stökiometrin XeF_6 uppfylld.



En likadan (som ovan) tetramer av XeF_6 men som polyedermodell.

3.8 Xenonoxotetrafluorid, $XeOF_4$

Antal valenselektroner i $XeOF_4$: $8 + 6 + 4 \cdot 7 = 42 \rightarrow 21$ elektronpar



Det fria elektronparet på Xenon kan tolkas som den sjätte riktningen i en oktaeder. Experimentellt bestämda strukturer bekräftar Lewisstrukturen. $XeOF_4$ visas här nedan i blandning med XeF_2.