

18 група (інертні гази)

проф. В'юник І. М.

Хімічний факультет
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
Кафедра неорганічної хімії

Місце інертних газів в Періодичній системі

- Інертні гази (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, відкриті 1894 р.)
- Атоми інертних газів мають на валентному рівні по 8 електронів (крім He (2)). Ці заповнені рівні дуже стійкі, про що свідчать величини I_1 .
- Інертні гази відносяться до 18-ої групи П. С.. Раніше їх об'єднували в нульову групу П. С.. Назву цієї групи обґрунтовували неможливістю одержання сполук інертних елементів (їх нульовою валентністю).
- Таке виділення не було обґрунтованим. З одного боку, інертні гази не є абсолютно інертними. До сьогоднішнього часу одержані фторидні та оксигенвмістні сполуки Xe, Kr, Rn.

Місце інертних газів в Періодичній системі

- З другого боку, підвищена інертність характерна не лише для інертних газів. Наприклад, Pt — Me, Au, які містяться не в нульовій групі, хімічно дуже пасивні. Крім того, деякі із них мають закінчену останню електронну оболонку: Pd — $4s^2 4p^6 4d^{10}$.

- Розміщення І. Г. в 18 групі є доцільним, перш за все тому, що зникає ненормальний порядок груп.

Атоми І. Г. мають 8-ми електронну оболонку (крім He) і, таким чином, розміщення їх у 18 групі є обґрунтованим. Про це свідчать, наприклад, і величини максимального ступеня окиснення Xe (XeF_8 , XeO_4).

- Здатністю утворювати координаційні сполуки аналоги He також в деякій мірі нагадують платинові метали. Всі ці факти указують на те, що місце І. Г. у 18 групі П. С.

Характеристики та електронна будова атомів

- Загальна характеристика інертних газів: (Рідкісні або благородні гази).
- Усі елементи цієї групи у вільному стані — низькокиплячі речовини, фізичні константи яких дуже закономірно змінюються зі збільшенням заряду ядра атома.
- Оскільки між атомами I. Г. не можуть виникати звичайні зв'язки, які здійснюються парою електронів, то ці сили можуть бути лише слабкими Ван – дер – Ваальсовими: вони прямо пропорційні поляризуємості і обернено пропорційні значенню потенціала іонізації.
- Таким чином, вони зростають із збільшенням розміру атома та дифузності електронної хмаринки.

Характеристики та електронна будова атомів

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Ел. формула	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6$	$4s^2 4p^6$	$5s^2 5p^6$	$6s^2 6p^6$
I_1 , еВ	24.58	21.56	15.76	14.00	12.13	10.75
$T_{\text{кип.}}$, °C	-269	-246	-186	-153	-107	-65
$\Delta H_{\text{пароутв.}}$, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	0.022	0.44	1.5	2.31	3.27	4.30
$r_{\text{ат.}}$, Å	1.22	1.60	1.92	1.98	2.18	2.2
Вміст в атм. % об.	$5.24 \cdot 10^{-4}$	$1.82 \cdot 10^{-3}$	0.934	$1.14 \cdot 10^{-3}$	$8.7 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-20}$
стабільні ізотопи	2	3	3	6	9	—
S $\frac{\text{мл.}}{\text{л.}}$ при 0°C	10	—	60	—	500	—

Характеристики та електронна будова атомів

- Здатність І. Г. вступати у взаємодію з атомами інших елементів дуже обмежена. Відсутність неспарених електронів обумовлює неможливість утворення ковалентного зв'язку.
- До недавнього часу вважалося, що атоми І. Г. не можуть вступати у взаємодію за рахунок іонного зв'язку, так як мають великий I_1 .

В 1962 р. Бартлету вперше удалось одержати сполуки Хе іонного характеру $\text{Xe}^+ [\text{PtF}_6]^-$. Пізніше були одержані сполуки Kr і Rn.

- Здатність І. Г. вступати у хімічну взаємодію посилюється із зменшенням I_1 та зменшенням енергії, необхідної для перетворення І. Г. в стан, що характеризується присутністю неспарених електронів.

Характеристики та електронна будова атомів

- Хімічна активність $\text{Xe} > \text{Kr}$, а Rn повинна бути більшою, чим Xe. Однак, це важко встановити, оскільки Rn — радіоактивний, що утруднює експериментальне його вивчення.
- He, Ne, Ar — розглядають як типові елементи, для них до сьогодні ще не одержані хімічні сполуки.
- Kr, Xe, Rn — об'єднують у підгрупу криптону.

У елементів підгрупи Kr, як і у типових p - елементів 18 групи, на валентному шарі міститься по 8 електронів. Оскільки у атомів I. Г. усі валентні орбіталі заповнені, в звичайних умовах їх молекули — одноатомні.

Характеристики та електронна будова атомів

- Суттєва відмінність елементів підгрупи Kr від інших I. Г. обумовлюється меншим I_1 .

Якщо проаналізувати величини I_1 для елементів різних періодів і співставити їх, то виявляється, що від Xe легше відірвати електрон, чим від N, або O. Ще легше це зробити у випадку Rn ($I_1(\text{Rn}) \approx I_1(\text{S})$).

- Очевидно, сильний окисник може відірвати від Rn, Xe, Kr по одному електрону (Rn^+ , Xe^+ , Kr^+). Відірвати більшу кількість електронів навряд чи можливо, так як I_2 дуже великі.

Характеристики та електронна будова атомів

- Можливим є і утворення сполук за рахунок ковалентних зв'язків, якщо перевести атоми І. Г. у збудований стан, так як за рахунок енергії прикладеної ззовні електрони s – та p – підрівнів переходять на вакантні місця d – підрівня.
- Цього не можна зробити для атомів He і Ne, так як вони не мають d – підрівня:



- Оскільки можливе часткове збудження електронів, число неспарених електронів може збільшитися до 2, 4, 6 і максимум 8.

Характеристики та електронна будова атомів

- Так для Хе одержано сполуки, в яких він проявляє ступінь окиснення +2, +4, +6, +8. Одержано також сполуки Kr(+2). Відомості про сполуки Rn суперечливі і потребують подальшого підтвердження.
- Хе за характером сполук нагадує близький до нього по значенню I_1 йод.

Розповсюдженість у природі

- Розповсюдженість у природі: І. Г. в природі зустрічаються виключно у вільному стані: в природних газах, у мінеральних водах (розчинні).
- Гелій в космосі.
- І. Г. присутні у вулканічних, рудничних газах, в газах нафтових свердловин. Наприклад, деякі природні гази в США містять до 7% He, в Польщі до 0.4% He у природному газі.
- Присутність He встановлена в усіх мінералах, які є радіоактивними. Ar також міститься в радіоактивних мінералах, а Rn — в мінеральних радіоактивних водах.

Одержання простих речовин

- Одержання простих речовин. Не з невеликою кількістю домішок Ne одержують із природних газів, які містять Ne, за методом Дьюара.

Для цього газ пропускають над сильно адсорбуючими речовинами (кокс, активоване вугілля, силікагель і інші), охолодженими рідким повітрям. При цьому адсорбуються усі гази, крім Ne, Ne і H_2 .

Водень відокремлюють методом дифузії через розжарений Pd (Ne не дифундує).

- Спектрально чистий Ne одержують нагріванням радіоактивних мінералів у вакуумі, Ne — фракційною перегонкою повітря.

Одержання простих речовин

- Для відділення He от Ne Дьюар запропонував використати рідкий He.
- Ar одержують також із повітря.
- Вміст Kr і Xe в повітрі і інших природних газах незначний. Вони можуть бути одержані фракціонуванням великої кількості рідкого повітря та фракційною адсорбцією.

Наприклад, цим методом із 439 т. повітря Астон одержав 130 см^3 Kr та 575 см^3 Xe (1 м³ повітря містить 9.3 л. Ar і лише 0.08 см^3 Xe).

- Xe — (грецька) чужий. Ксенон в криптоновій фракції повітря мав вигляд чужого. Дійсно він був чужим, так як першим вступив у хімічну взаємодію.

Застосування інертних газів

- Застосування І. Г. в техніці. І. Г. застосовуються, в основному, при зварюванні металів (аргон), для заповнення електричних світильників, в радіотрубках і лічильниках Гейгера (Ar), в розрядних трубках (Ne).
- Rn в радіотерапії (джерело α -частинок), радонові ванни, визначення віку породи.
- Ne у суміші з O_2 у водолазній справі, для наповнення дрижаблів, для досягнення низьких температур ($-269^\circ C$).
- Фториди і оксиди Хе — сильні окисники. Вони окиснюють навіть такі метали як Pt. HeO_3 застосовують в техніці вибухових речовин (близький до тринітротолуолу).
- Ксеноновий світильник "Сіріус" — 300 кіловат. Хе — рентгенографія головного мозку.

Гелій

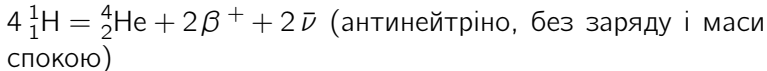
- Гелій ($1s^2$). Особлива стабільність електронної структури атома He відрізняє його від решти елементів. Він має найбільше значення I_1 , а поляризуємість його атома найменша.
- Взаємодія атомів He можлива лише за рахунок міжмолекулярних сил. Однак, внаслідок слабкої поляризуємісті молекул He міжмолекулярні сили можуть проявлятися тільки при низьких температурах або при високому тискові.
- У вигляді простої речовини He за фізичними властивостями найближче до H_2 . Як і H_2 кристалічний He має гексагональну структуру.

Гелій

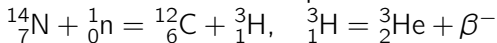
- Твердий He можна одержати лише при високому тискові. Гірше інших газів розчиняється у H_2O : у 2 рази гірше, чим H_2 та в 51000 раз гірше HCl . Адсорбується лише при -185°C .
- $\text{He(I)} \xrightarrow{\leq 4.18\text{K}} \text{He(II)}$ Зникає в'язкість, висока теплопровідність, надтекучість, легкий, рідкий, самий холодний.
- За звичайних умов інертний, але при сильному збуренні може утворювати іони He_2^+ (при електричних розрядах). За звичайних умов He_2^+ нестійкий.
- Можливе утворення HeH^+ . Pt_xHe (Hg, W, Pd, Bi, Fe). Природа не встановлена (хімічні сполуки або тверді розчини) (при $t = 100^\circ\text{C}$ розчиняється).

Гелій

- He — найбільш розповсюджений елемент космосу (після H) (${}^4\text{He}$, ${}^3\text{He}$). Накопичення ядер ${}^4\text{He}$ у Всесвіті обумовлено термоядерною реакцією, яка є джерелом сонячної та зоряної енергії:



- ${}^3\text{He}$ утворюється за рахунок реакцій, які протікають під впливом космічних випромінювань:



Неон

- Неон: $1s^2 2s^2 2p^6$. Властивості Ne схожі на властивості He. Як і He Ne має високий I_1 . За звичайних умов сполук валентного типу не утворює.

Основна відмінність — відносно більша поляризуємість атома, тобто більша схильність утворювати міжмолекулярні зв'язки.

- Має також низькі $T_{\text{кип.}}$ і $T_{\text{пл.}}$ (поступається лише He і H_2). Має кращу розчинність у H_2O , чим He та кращу адсорбційну здатність.
- Твердий утворює КГЦГ на відміну від гексагональної у He. Як і He хімічно інертна речовина, утворює при збуренні іони Ne_2^+ .

Аргон

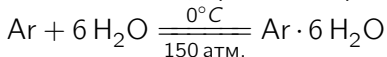
- Аргон: $3s^23p^6$. Більш схильний до утворення міжмолекулярних зв'язків, чим He і Ne. Характеризується дещо вищими $T_{\text{кип.}}$ і $T_{\text{пл.}}$.

Краще адсорбується та розчиняється у H_2O , має у твердому стані ГЦКГ.

- Внаслідок великої стійкості електронної структури його сполуки валентного типу не одержані, за звичайних умов хімічно інертний.
- Ar утворює молекулярні сполуки включення — клатрати з H_2O , фенолом, толуолом і т. інше.
- Клатрат $\text{Ar} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ — кристалічна речовина, яка розкладається при атмосферному тискові при $t^\circ = -42.8^\circ\text{C}$.

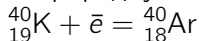
Аргон

- Його можна одержати за реакцією:



- Також з H_2S , SO_2 , CO_2 , HCl аргон утворює подвійні гідрати, тобто змішані.

- В природі утворюється при K – захопленні електрона:



- Як уже відмічалось зі збільшенням молекулярних радіусів збільшується поляризуємість молекул.

Збільшення поляризуємісті молекул в ряду $\text{He} — \text{Ne} — \text{Ar} — \text{Kr} — \text{Xe}$ характеризується слідуючим співвідношенням $1 : 2 : 3 : 12 : 20$.

Підгрупа Kr

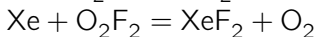
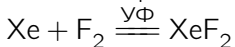
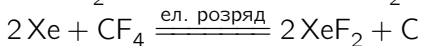
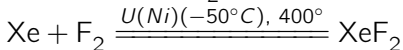
- Зростання поляризованості відбивається на посиленні міжмолекулярної взаємодії і на зростанні $T_{\text{кип.}}$, $T_{\text{пл.}}$ у Kr та його аналогів.
- В цьому ж ряду збільшується також розчинність у H_2O та інших розчинниках, зростає схильність до адсорбції і т. інше. У твердому стані подібно до Ne і Ar елементи підгрупи Kr мають ГЦКГ.
- В ряду Ne — Rn зростає стійкість сполук включення. При цьому для елементів підгрупи Kr одержано крім гідратів і інші молекулярні сполуки клатратного типу.

Підгрупа Kr

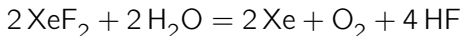
- Різниця в стабільності клатратних сполук використовується для розділення благородних газів. Всі ці сполуки необхідно віднести до КС, в яких атом І. Г. має 4 пари електронів, проявляє властивості донора, а атоми Н приєднаних молекул — властивості акцептора.

Сполуки Kr та Xe (+2)

- Сполуки Хе та Kr у ступені окиснення (+2). Для Kr і Хе одержано дифториди. Їх одержують із простих речовин при нагріванні (XeF_2) та при електророзряді (KrF_2):



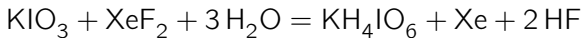
- XeF_2 — стійкі безбарвні кристали ($T_{\text{пл.}} = 140^\circ\text{C}$, $d = 4.32 \text{ г/см}^3$), має лінійну будову. Піддається гідролізові:



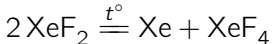
Сполуки Kr та Xe (+2)

- Особливо швидко відбувається гідролітичний розклад у лужному середовищі, у нейтральному і кислому середовищі — повільно. У H_2O при 0°C розчиняється 25 г/л.

- Водний його розчин — сильний окисник. Окиснює $\text{I(V)} \longrightarrow \text{I(VII)}$, $\text{Ce(III)} \longrightarrow \text{Ce(IV)}$, $\text{Co(II)} \longrightarrow \text{Co(III)}$, $\text{Ag(I)} \longrightarrow \text{Ag(II)}$:



- XeF_2 диспропорціонує:



- Взаємодія F_2 з Kr



Самодовільно розкладається на Kr та F_2 .

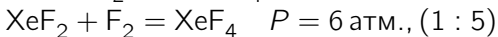
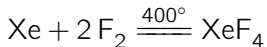
Сполуки Kr та Xe (+2)

- З кислотними фторидами EF_2 утворюють солеподібні сполуки типу $\text{XeF}_2 \cdot 2 \text{SbF}_5$ ($T_{\text{пл.}} = 63^\circ\text{C}$), $\text{XeF}_2 \cdot 2 \text{NbF}_5$ ($T_{\text{пл.}} = 88^\circ\text{C}$), $\text{KrF}_2 \cdot 2 \text{SbF}_5$ ($T_{\text{пл.}} = 50^\circ\text{C}$).
- Будова $\text{F}_5\text{Sb}-\text{F}-\text{Xe}-\text{F}-\text{SbF}_5$. Вони більш стійкі, чим EF_2 .
- Є відомості про XeCl_2 та XeBr_2 , які утворюються при β -розпаді (ICl_2^- , IBr_2^- (^{127}I)).
- $2 \text{XeF}_2 + 2 \text{HClO}_4 (\text{безводна}) = 2 \text{XeClO}_4 + 2 \text{HF} + \text{F}_2$

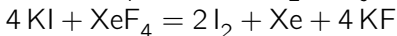
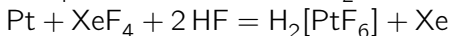
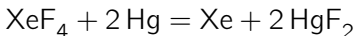
Сполуки Kr та Xe (+4)

- Сполуки Kr та Xe у ступені окиснення (+4): Синтезовано XeF_4 , XeOF_2 .

Це безбарвні кристалічні речовини. XeF_4 — стійкий за звичайних умов, $T_{\text{пл.}} = 114^\circ\text{C}$, топиться без помітного розкладання, молекула має квадратно–площинну будову, це найбільш легко синтезуєма сполука Xe:

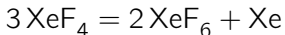


- Похідні Xe (+4) — сильні окисники:

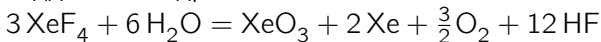


Сполуки Kr та Xe (+4)

- При нагріванні диспропорціонує:



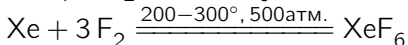
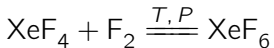
- Піддається гідролізові:



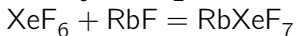
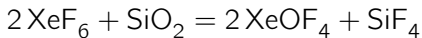
- Є відомості про XeCl_4 та XeBr_4 , які утворюються при β -розпаді радіоактивного ізотопу ^{127}I іонів ICl_4^- та IBr_4^- . XeOF_2 ($T_{\text{пл.}} = 90^\circ\text{C}$, малостійкий).

Сполуки Хе (+6)

- Сполуки Хе(+6): Синтезовані XeF_6 , XeO_3 , XeOF_4



- XeF_6 — безбарвні кристали, $T_{\text{пл.}} = 48^\circ\text{C}$, має форму скривленого октаедра, хімічно активна сполука, стійка при кімнатній температурі, зберігають у Ni контейнерах, взаємодіє з кварцем, з основними фторидами:



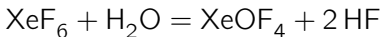
- $2 \text{RbXeF}_7 \xrightarrow{50^\circ\text{C}} \text{XeF}_6 + \text{Rb}_2\text{XeF}_8$

- $\text{Rb}_2\text{XeF}_8 \xrightarrow{>400^\circ} 2 \text{RbF} + \text{XeF}_6$

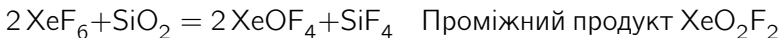
Сполуки Хе (+6)

- XeOF_4 — безбарвна речовина, $T_{\text{пл.}} = -28^\circ\text{C}$, молекула має форму квадратної піраміди.

Кращим методом одержання є частковий гідроліз XeF_6 :



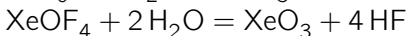
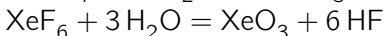
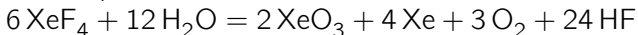
- Можно одержати



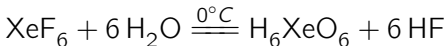
- $\text{XeOF}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{XeO}_3 + 4 \text{HF}$

Сполуки Хе (+6)

- Триоксид ксенону (XeO_3) — біла кристалічна, нелетка, надзвичайно вибухова речовина. Молекула XeO_3 має структуру тригональної піраміди.
- XeO_3 легко утворюється в результаті гідроліза XeF_6 , XeOF_4 та XeF_4 :



- За потужністю вибуху XeO_3 наближується до тротилу. Достатньо декількох сотень мг XeO_3 , щоб ексікатор розлетівся ущент. Відповідна XeO_3 кислота нестійка (H_6XeO_6) утворюється в результаті гідроліза XeF_6 при 0°C :



Сполуки Хе (+6)

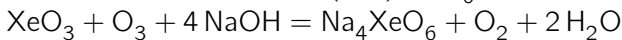
- Якщо до продуктів цієї реакції швидко додати $\text{Ba}(\text{OH})_2$, то випаде білий аморфний осад оксоксенату барію (Ba_3XeO_6)



- Похідні Хе(VI) — сильні окисники:

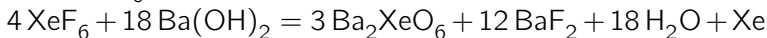


- Проте при дії на них більш сильних окисників вони перетворюються у похідні Хе(VIII) XeO_6^{4-} — перксенати

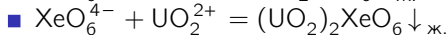
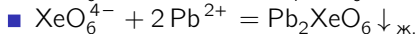
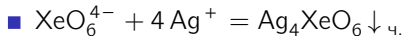


Сполуки Хе (+6)

- Перксенат натрію можна виділити у вигляді безбарвного кристалогідрату: $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. При диспропорціонуванні XeF_6 :



- Якісні реакції на XeO_6^{4-} :

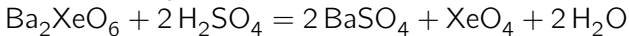


Сполуки Хе (+8)

- Сполуки ксенону (+8): XeF_8 — рідина, XeO_4 — газ і солі XeO_6^{4-}
- XeF_8 вперше виділили югославські хіміки, як побіжний продукт, при добуванні XeF_6 .
Нестійка сполука, існує при низьких температурах. Уже при 77K розкладається: $\text{XeF}_8 = \text{XeF}_6 + \text{F}_2$
- XeO_4 — за звичайних умов газ, молекула має форму тетраедра, твердий XeO_4 вибухає, розкладаючись на Хе і O_2 (навіть при -40°C).
- За звичайних умов розкладається повільно:
 $3\text{XeO}_4 = 2\text{XeO}_3 + \text{Xe} + 3\text{O}_2$

Сполуки Хе (+8)

- ХеО₄ можна одержати при дії безводної Н₂SO₄ на Ва₂ХеО₆ або Na₄ХеО₆:



- Склад та структура гексаоксоксенатів (8) (за аналогією з перйодатами, перксенатів) повністю відповідає положенню Хе у V-ому періоді П. С.

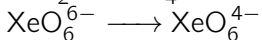
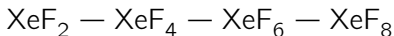
Як і інші оксо-іони *p*- елементів V-го періоду, ХеО₆⁴⁻ має структуру октаедра з атомом Хе в центрі:



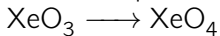
- Оксоксенати (VIII) Na₄ХеО₆ · 6 Н₂О, Na₄ХеО₆ · 8 Н₂О, Ва₂ХеО₆ · 1.5Н₂О стійкі, у воді практично не розчиняються. Відомі також аніони НХеО₆³⁻, Н₂ХеО₆²⁻, Н₃ХеО₆⁻.

Сполуки Xe (+8)

- По мірі росту ступеню окиснення Xe в сполуках спостерігається загальна закономірність: стабільність бінарних сполук падає, а аніонних комплексів зростає.



стійкість зростає →



стійкість падає →

- $\text{PtF}_6 + \text{O}_2 = \text{O}_2[\text{PtF}_6]$
- $\text{Xe} + \text{PtF}_6 = \text{Xe}[\text{PtF}_6] \quad \text{Xe}[\text{PtF}_6]_2$
- $2\text{Xe}[\text{PtF}_6] + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{PtO}_2 + 12\text{HF} + 2\text{Xe} + \text{O}_2$

Застосування сполук ксенона

- Застосування: фториди — фторуючі агенти, окисники.
- Оксиди — вибухові речовини без твердого залишку. Ракетний двигун з фторид ксеноновим окисником.
- Представляють інтерес XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 можливістю уловлювати радіоактивний ксенон, зв'язуючи його фтором. Фториди зручні при зберіганні надзвичайно агресивного F_2 та самого Xe . Фториди займають мало місця, із них легко виділити обидва гази.
- Окисники в реактивних двигунах.

Будова
oooooooooooo

Прості речовини
ooooooo

Сполуки
oooooooooooo