

Девятнадцатая лекция

Главная подгруппа VIII группы периодической системы

ИНЕРТНЫЕ ГАЗЫ

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Эл.конфигурация	$1s^2$	ns^2np^6				
I_1 , эВ	24.6	21.6	15.8	14.0	12.1	10.8
Энергия возбуждения электрона на уровень $(n+1)s$, эВ	19.3	16.6	11.5	9.9	8.3	6.8

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
I_1 , эВ	24.6	21.6	15.8	14.0	12.1	10.8

Значения I_1 слишком велики, чтобы затраты энергии на образование катиона Э^+ были компенсированы энергией, выделяющейся при образовании обычной химической связи ($\approx 4-9$ эВ).

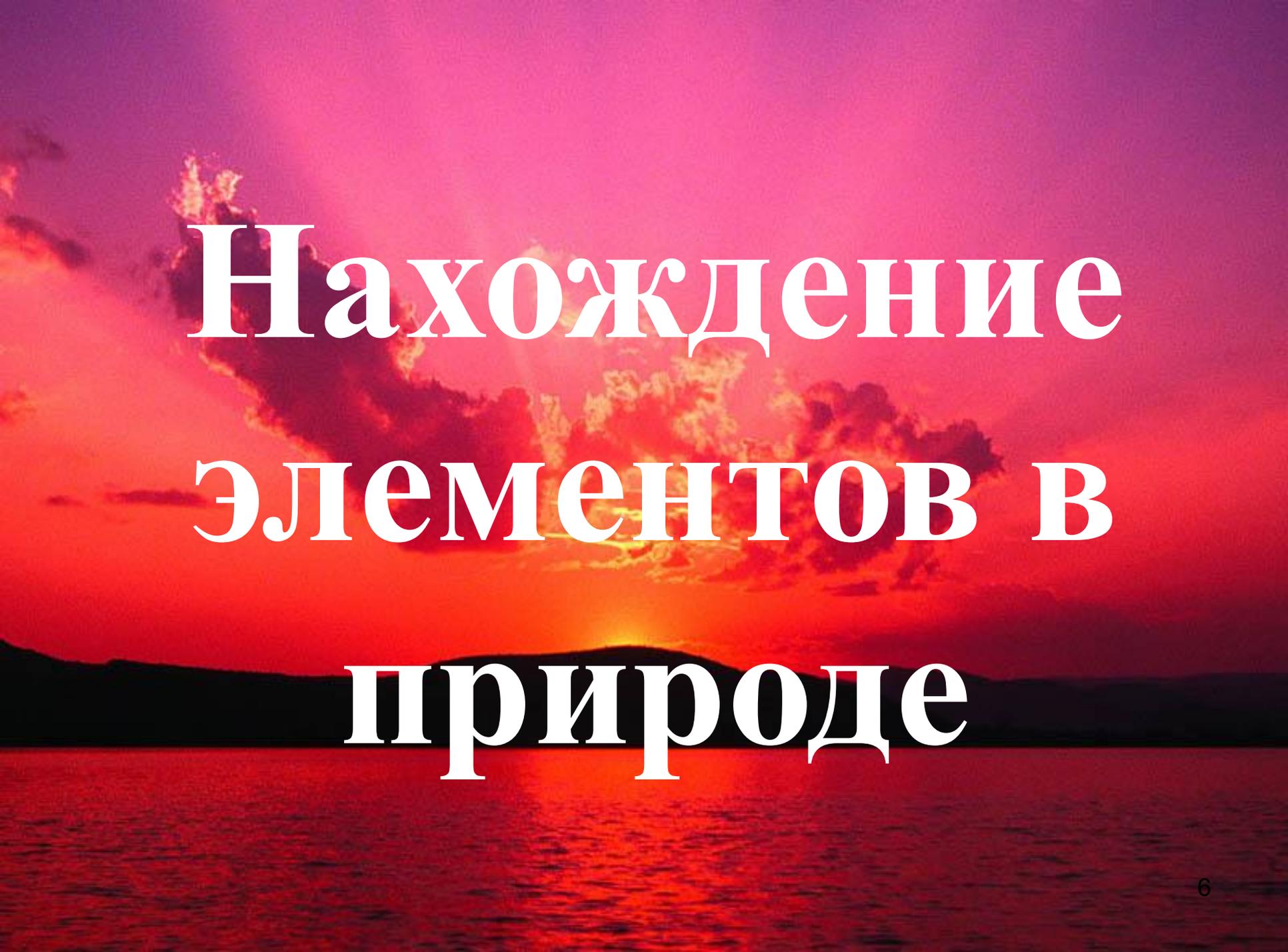
Образование катионов инертных газов возможно в условиях физического эксперимента (Электрический разряд, ускоритель, ядерная реакция).

Например: α -частица - ${}^4_2\text{He}^{2+}$

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Энергия возбуждения электрона на уровень (n+1)s, эВ	19.3	16.6	11.5	9.9	8.3	6.8

Энергия возбуждения также велика, но уже сравнима с энергией некоторых ковалентных связей. Например: в N_2 энергия связи $E_{св} \sim 9.5$ эВ.

Вывод: Для благородных газов следует ожидать образование преимущественно ковалентных соединений.



Нахождение элементов в природе

В небольших количествах инертные газы присутствуют в природных горючих газах, в горных породах, в растворённом виде — в воде, нефти.

1. При нормальных условиях 1 м^3 воздуха содержит около 9,4 л инертных газов. В воздухе наиболее распространён Ar (0,93 % по объёму).
2. В природных газах наиболее распространён He (на плато Колорадо (США) располагаются газовые месторождения с содержанием гелия до 10% и запасами 40-60 млн. м^3 гелия).

В природе инертные газы образуются в результате различных ядерных реакций. Часть инертных газов имеет космогенное происхождение.

Источником получения Rn служат радиоактивные препараты урана, He — природный горючий газ; остальные инертные газы получают из воздуха.



A photograph of a historical chemistry laboratory. The scene is filled with various pieces of glass and metal apparatus. In the foreground, there's a large glass flask with a long neck, partially submerged in a metal basin. To its right, a smaller glass flask with a stopper sits on a wooden surface. Further back, there are several other glass vessels, including a large round-bottom flask and a smaller one with a stopper. A metal mortar and pestle is visible on the left. The background shows more glassware and a wooden cabinet. The overall atmosphere is that of an old, well-used laboratory.

ХИМИЯ
ИНЕРТНЫХ
газов

2005 8 27

Соединения включения – клатраты

(*clatratus* - греч. закрытый решеткой)

Построены по принципу гость - хозяин.

Хозяин (вода тв., фенол, гидрохинон и др.) -
соединение, в кристаллической решетки которого
имеются полости, подходящие по размеру для
"гостей" - атомов инертных газов.

КЛАТРАТЫ

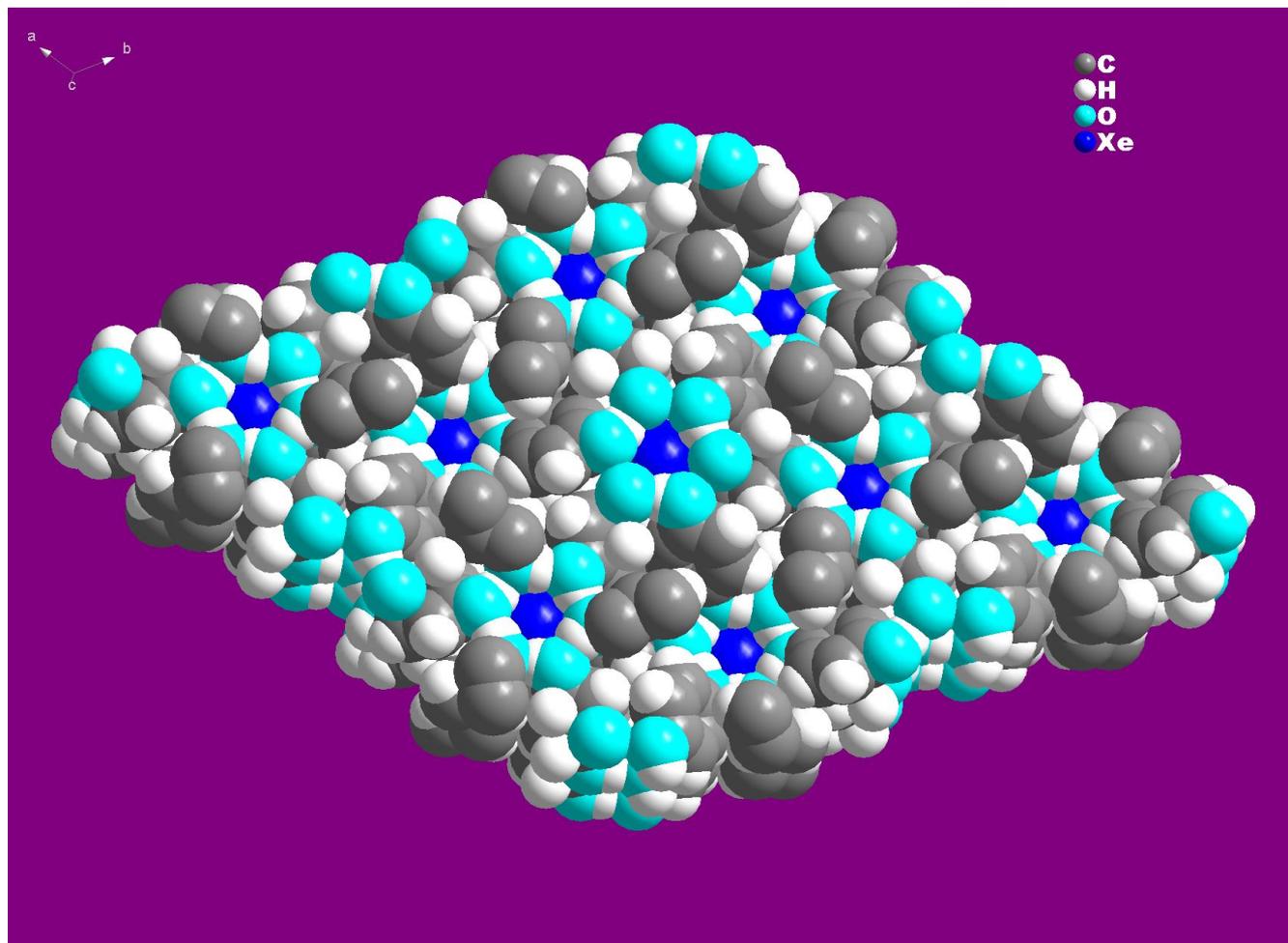
При кристаллизации "хозяина" в атмосфере "гостя" последний занимает эти полости, образуя соединение включения, атомы гостя связаны с хозяином чисто ван-дер-ваальсовыми связями.

КЛАТРАТЫ

Первые клатраты были получены в 1896 г. французским ученым Вийяром. Замораживая воду в присутствии Ar, он получил соединения состава $\text{Ar} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Позднее Б.А. Никитиным были получены: $\text{Э} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ для $\text{Э} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ и Rn .
А также: $\text{Ar}(\text{Kr}) \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ и $\text{Xe} \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$

Клатрат гидрохинона с ксеноном



КЛАТРАТЫ



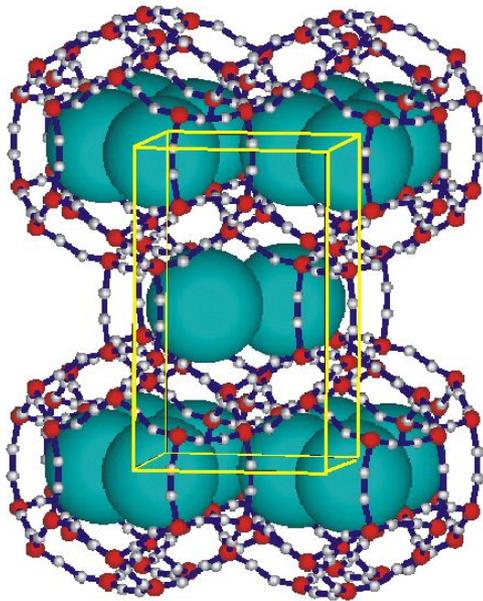
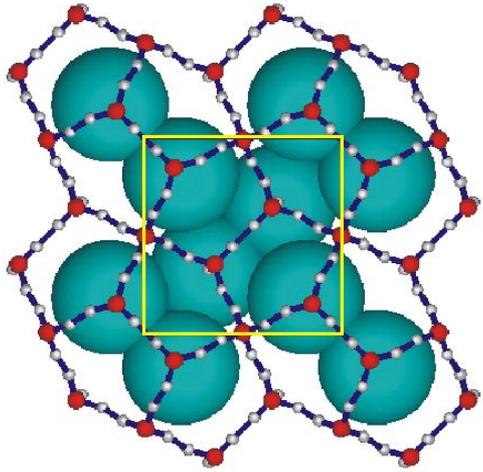
связан в

СО РАИ В

Г.

ч Ю.А.

ков А.Ю.



Тетрагональная структура IV гидрата Ag · 3H₂O (ячейка выделена желтым цветом), атомы молекулы воды изображены маленькими шариками, Н-связи - палочками (модель Дрейдинга)
а) проекция *ab*
б) фрагмент структуры.

Соединения с ковалентными связями Хе–Э

Способность инертных газов к образованию химических соединений открыта сравнительно недавно.

В настоящее время лучше изучена химия ксенона (**Xe**), хуже криптона (**Kr**) и радона (**Rn**).

Kr - более инертен по сравнению с ксеноном,

Rn - радиоактивен, наиболее долгоживущий изотоп ^{222}Rn имеет период полураспада - 3.825 дней.

Соединения ксенона

Ксенон - первый разрушил миф о химической инертности благородных газов.

Первые соединения получены

Нилом Бартлеттом (Nil Bartlett) в 1962 году



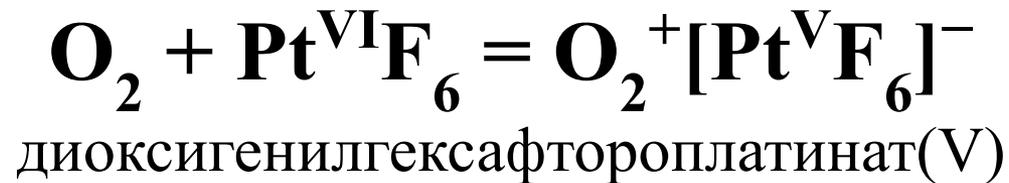
БАРТЛЕТТ Нил - английский и американский химик-неорганик. Учился химии в Кингз-колледж, Дарем (Англия), где получил докторскую степень. Основные труды — по химии соединений с атомами в необычных степенях окисления. Он первым (в июне 1962 г.) синтезировал истинное химическое соединение инертного газа – гексафторплатинат ксенона XePtF_6 .

Соединения ксенона

Изучая реакцию



Бартлетт установил, что в ней образуется соль катиона диоксигенила O_2^+ :



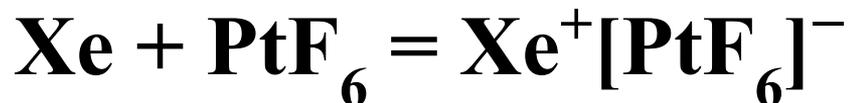
Соединения ксенона

Далее он обратил внимание на то, что потенциал ионизации дикислорода и ксенона очень близки по

значению: $I(\text{O}_2) = 12.2 \text{ эВ}$

$I(\text{Xe}) = 12.1 \text{ эВ}$

Вместо кислорода в реакцию был введен ксенон:



Xe - бесцв. газ

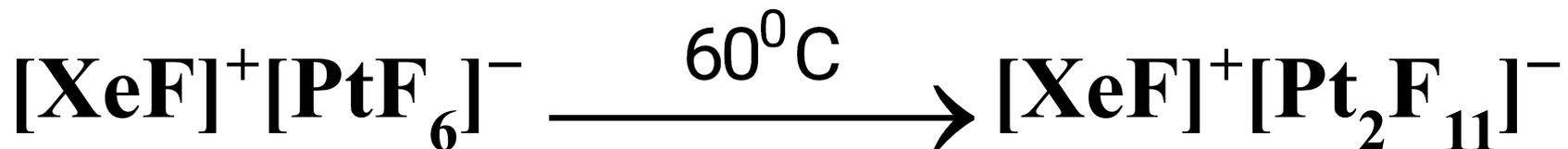
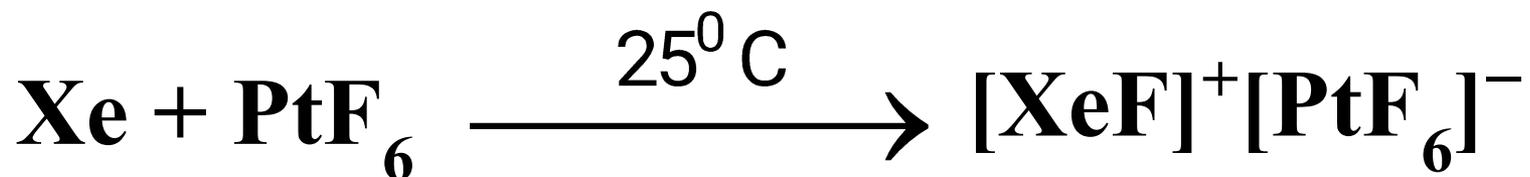
PtF₆ - темно-красный газ

Xe[PtF₆] - желтый порошок

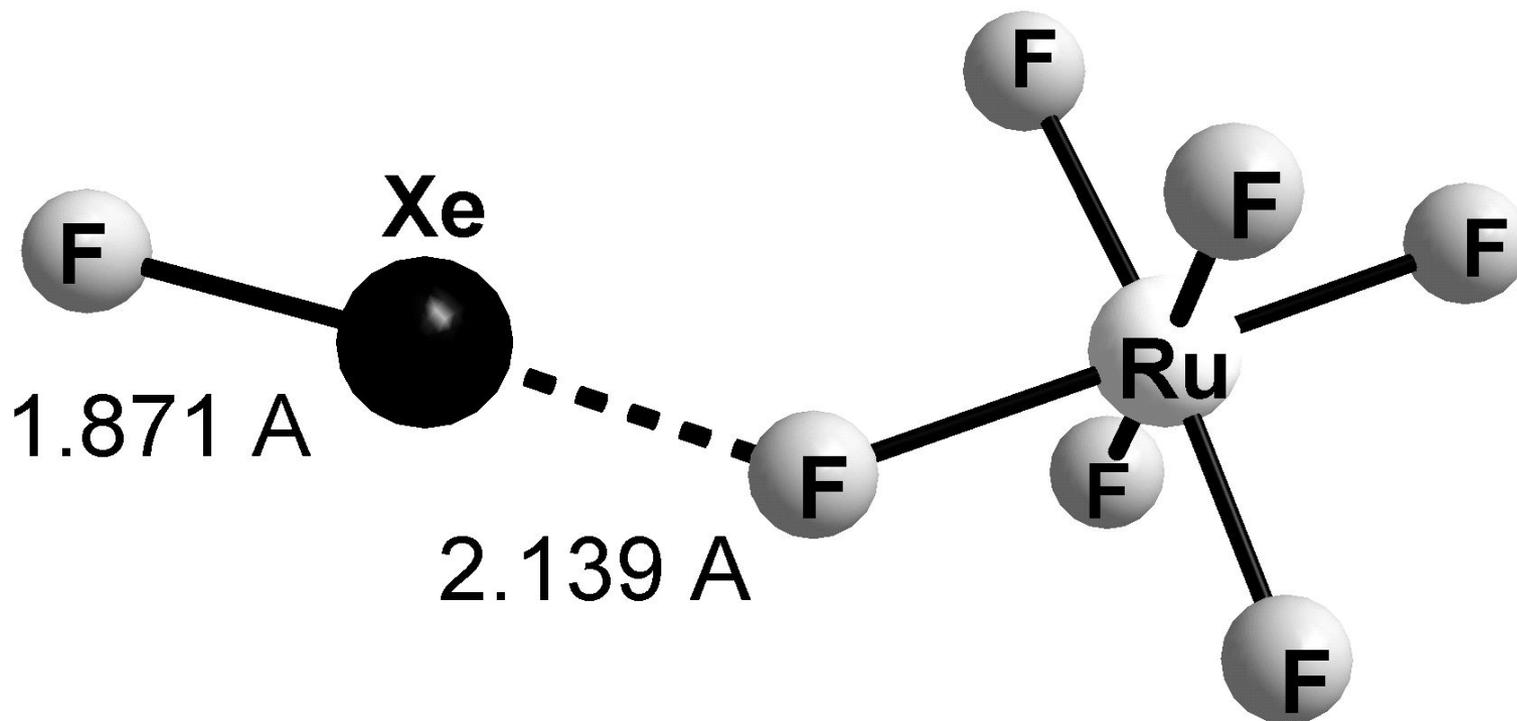
**Это было первое сенсационное сообщение
о соединениях ксенона.**

Соединения ксенона

Позднее были уточнены строение и состав этой соли. на самом деле (в соответствии с нашим начальным выводом о предпочтительности ковалентных соединений) в ней имеется катион с ковалентной связью Xe-F:



Соединения ксенона

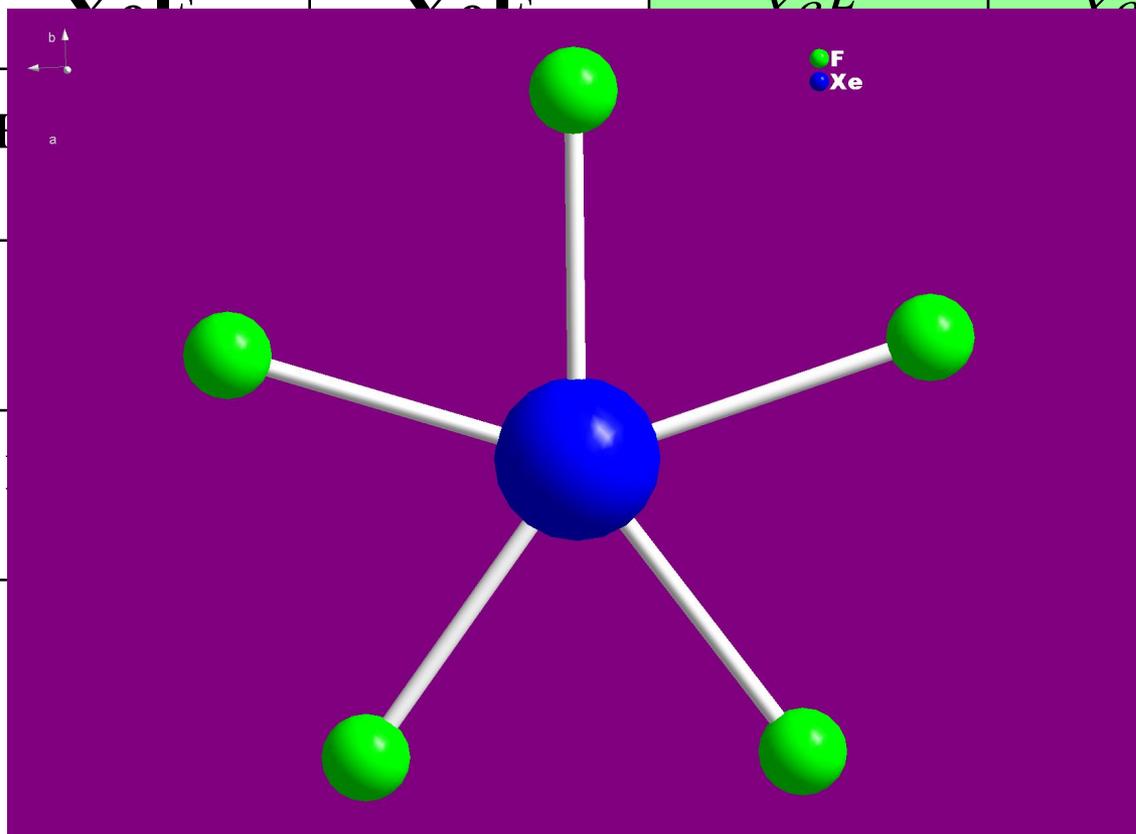


Аналогичные соединения получены для целого ряда переходных металлов и элементов главных подгрупп. Например: $[\text{XeF}]^+[\text{RuF}_6]^-$. Кроме $[\text{XeF}]^+$ существуют и другие катионы типа $[\text{Xe}_x\text{F}_y]^+$

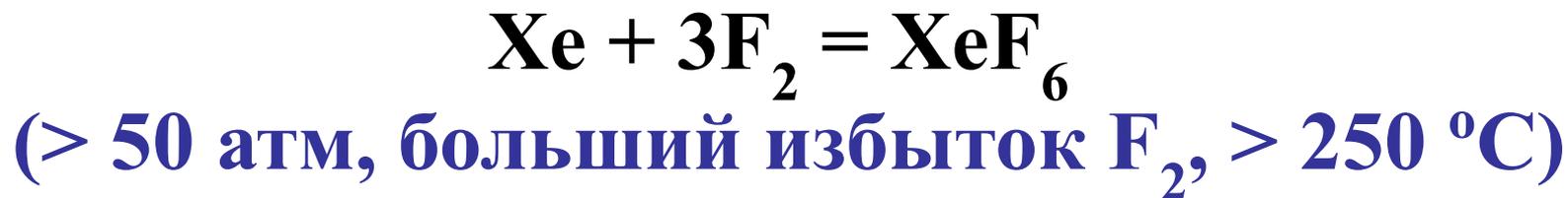
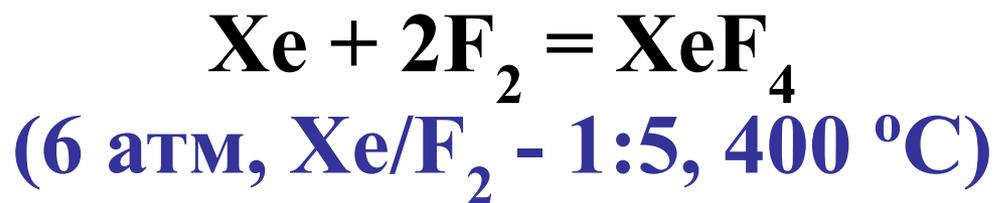
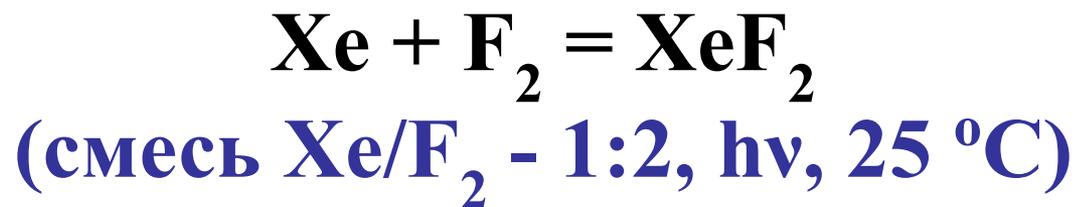
Фториды ксенона

На сегодняшний день известны:

XeF_2	XeF_4	XeF_6	XeF_8	Xe_2F_{10}
бесцветный				бесцветный
$T_{\text{пл}} = 129$				
линейная				



Методы синтеза фторидов ксенона



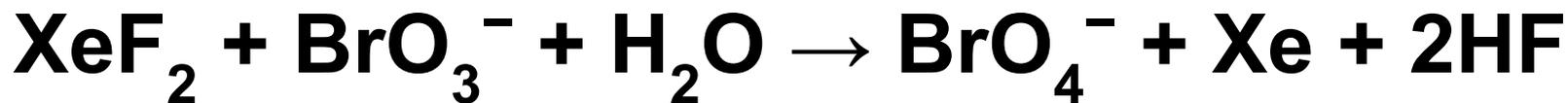
Химические свойства фторидов ксенона

Окислительные свойства: **сильные окислители**



$$E_{\circ} = + 2.64 \text{ V}$$

при комнатной температуре



Взаимодействие с водой

XeF_2

Растворимость в воде при $0\text{ }^\circ\text{C}$ - 0.15 M .

Медленно гидролизуется в воде и кислой среде.

В щелочной среде быстро реагирует:



Взаимодействие с водой



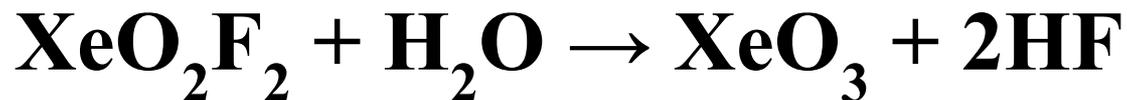
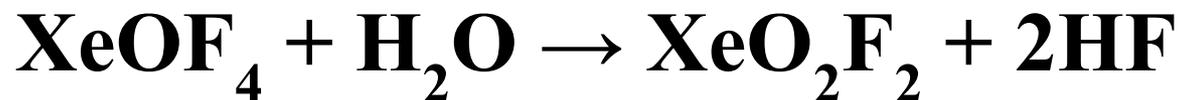
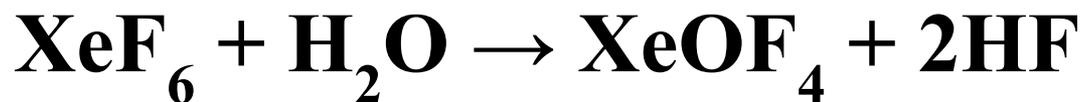
чрезвычайно чувствителен даже к следам воды (например, в воздухе), требуется тщательная защита), гидролиз сопровождается диспропорционированием:



Взаимодействие с водой:

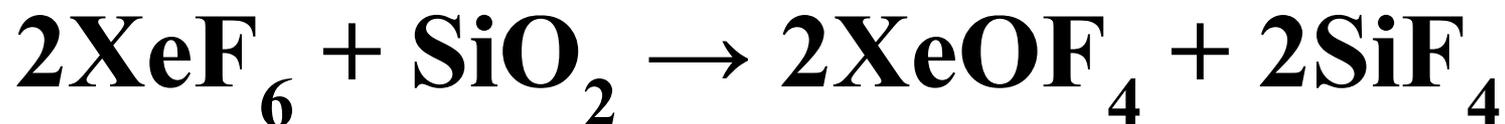


также очень чувствителен к влаге, но гидролизуется ступенчато без изменения степени окисления:



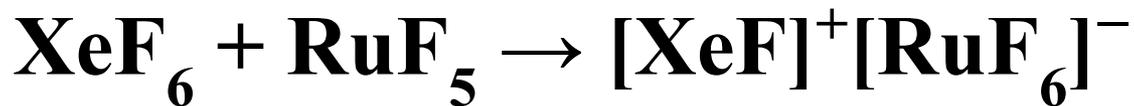
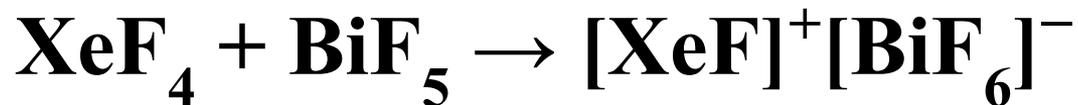
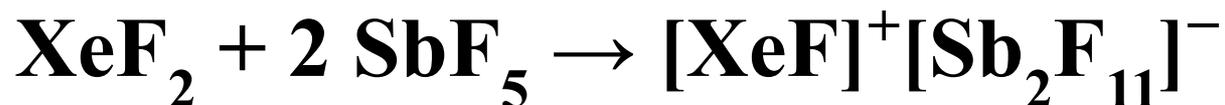
Взаимодействие с SiO₂

Это метод получения кислородных соединений.
Эксплуатируется высокое сродство кремния к фтору:

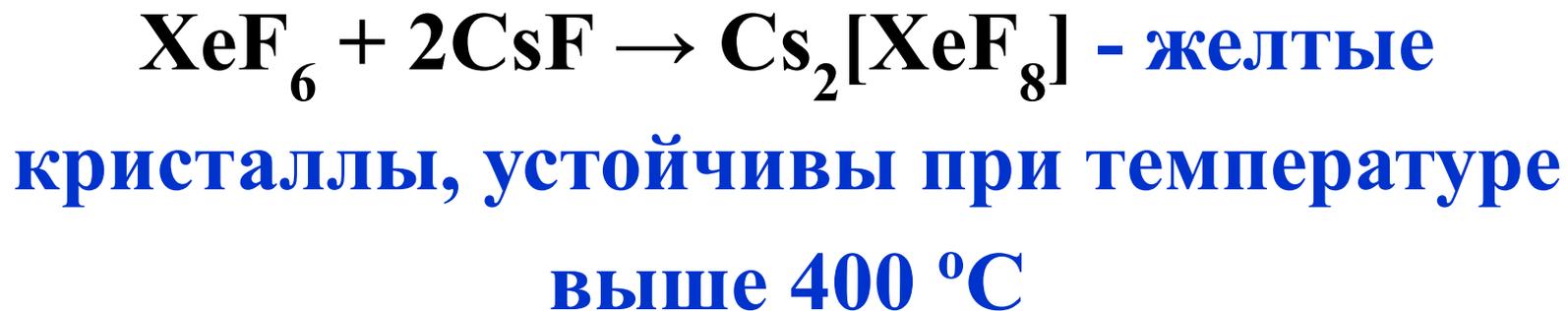


(кварц)

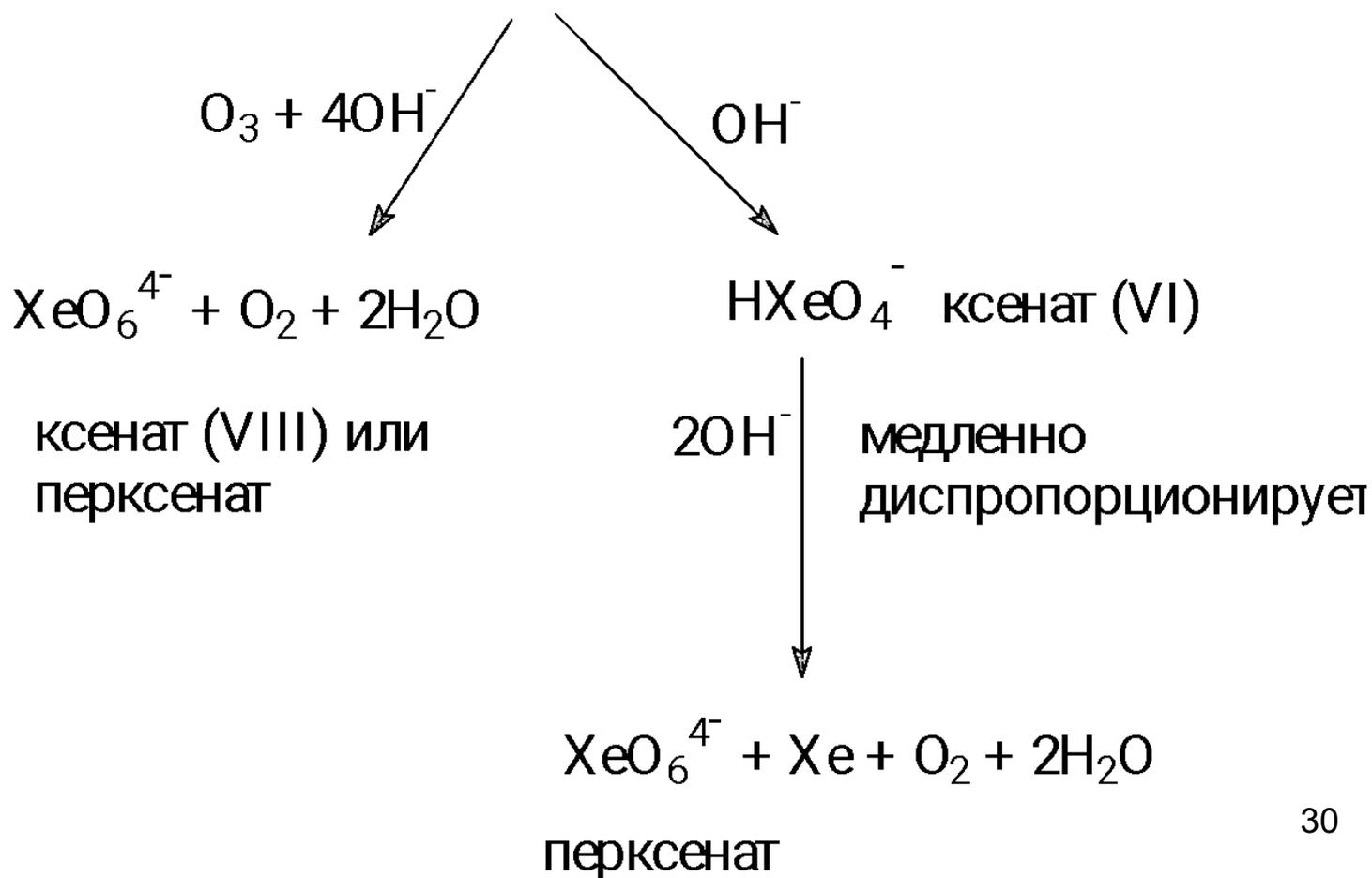
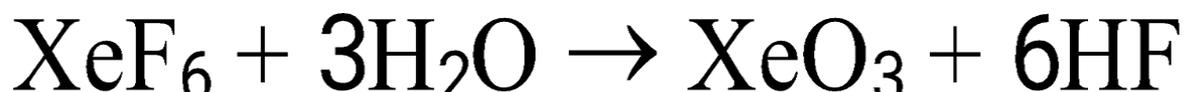
**Взаимодействие с фторидами
других элементов, образование
ксенон-фтор катионов:**



Комплексообразование



Кислородные соединения ксенона



Кислородные соединения ксенона

Известные соли:



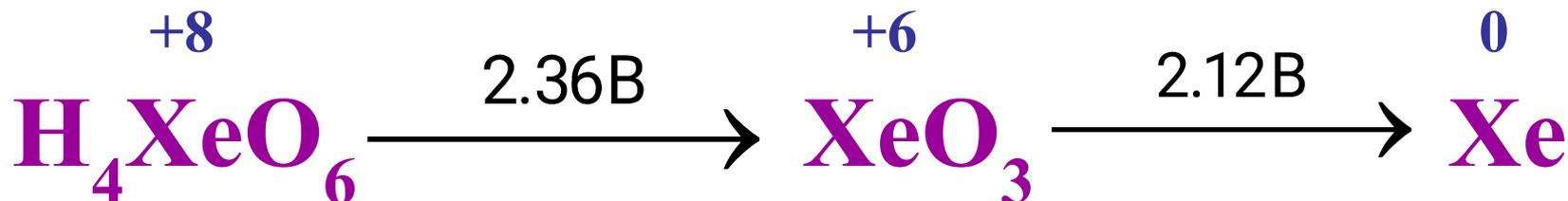
перксенат конц.

XeO_4 - летучий, неустойчивый, взрывчатый

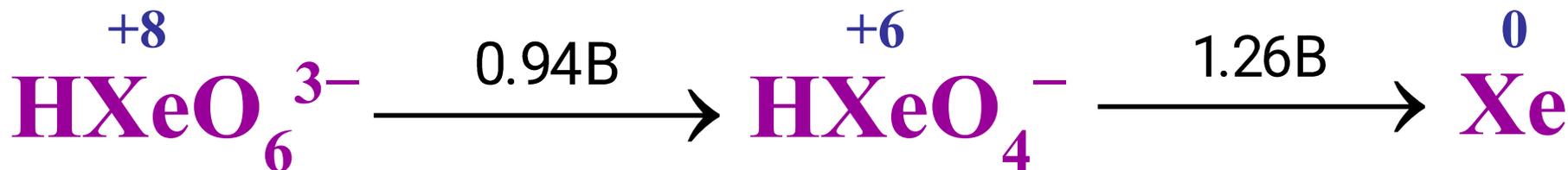
Кислородные соединения ксенона являются сильными окислителями!

Диаграмма ст. электродных потенциалов:

Кислые растворы:



Щелочные растворы:



Соединения других благородных газов

Соединения криптона

Соединения криптона менее устойчивы, чем ксенона, например:

XeF₂ - термод. стабилен ($\Delta H_f^0 = -105 \text{ кДж / моль}$).

KrF₂ - термод. нестабилен ($\Delta H_f^0 = +63 \text{ кДж / моль}$).

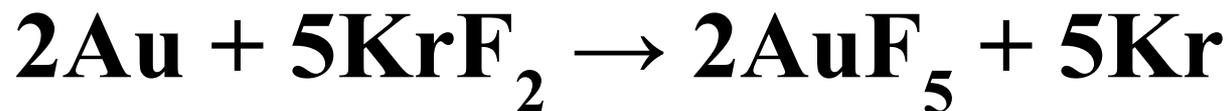
Соединения криптона

KrF₂ медленно разлагается при комнатной температуре.

Это требует особого, нетрадиционного, подхода к синтезу!

Для получения **KrF₂** используют реакцию **Kr** и **F₂** при -183 °С (жидкий азот), но иницируемую электрическим разрядом

KrF₂ является сильным окислителем:



Другие фториды криптона

Другие фториды криптона не получены!

Получен ряд солей с катионами $[\text{Kr}_x\text{F}_y]^+$,
например:



Интересно, что взаимодействие солей катиона KrF^+ с NF_3 приводит к образованию необычного экзотического катиона $[\text{NF}_4]^+$

Применение инертных газов

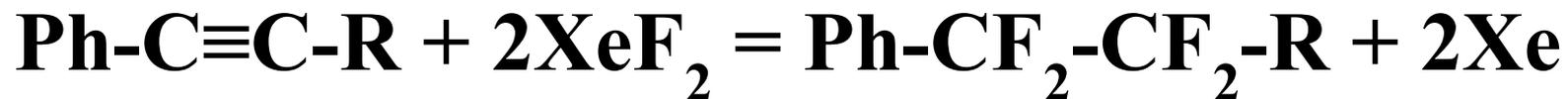




26 3:55AM

2) фториды ксенона и криптона используются как **мягкие фторирующие агенты** в неорганическом и органическом синтезе

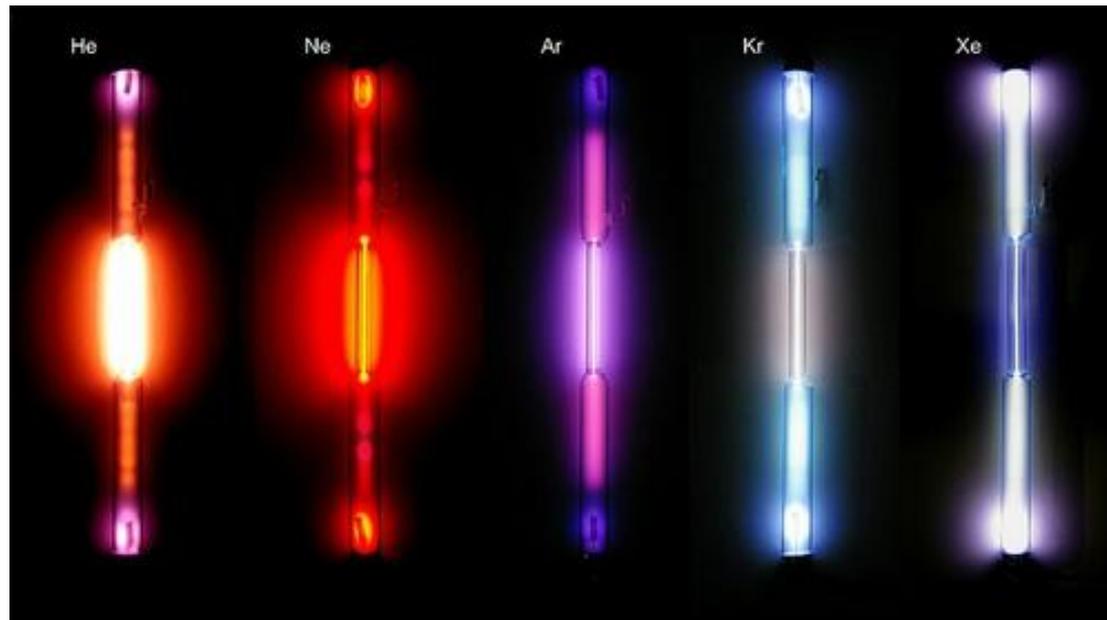
Например: фторирование алкинов



3) газоразрядные лампы, лазеры.

Цвета:

Газ	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Цвет	желтое	красное	голубое	лиловато-зеленое	фиолет.



4) гелий-кислородные дыхательные смеси для подводников

(гелий в отличие от азота практически не растворяется в плазме крови и не дает кессонной болезни)

