

9. 18. SKUPINA (PLEMENITI PLINOVI)

Partial periodic table showing elements 1 through 118. The noble gases are highlighted in a blue column on the right, with their atomic numbers and symbols: 2 He, 10 Ne, 18 Ar, 36 Kr, 54 Xe, 86 Rn, and 118 Og. The table is partially filled with empty boxes for other elements, and a red line indicates the continuation of the periodic table beyond element 118.

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn	Og
Atomski radijus/pm	31	38	71	88	108	120	–
ρ /(g/dm ³) (pri n.o.)	0,1786	0,9002	1,7818	3,708	5,851	9,97	(7200)
t_v / K (1 bar)	4,4	27,3	87,4	121,5	166,6	211,5	(450±10)
t_t / K (1 bar)	–	24,7	83,6	115,8	161,7	202,2	(325±15)
$\Delta_{\text{vap}}H^\circ$ / kJ mol ⁻¹	0,08	1,74	6,52	9,05	12,65	18,1	–
Topljivost u vodi (cm ³ /kg, pri 20 °C)	8,61	10,5	33,6	59,4	108,1	230	–
1. E_i / kJ mol ⁻¹	2372	2080	1520	1351	1170	1037	(839)
χ_p	4,16	4,79	3,24	2,97	2,58	2,60	2,59

Emisijski spektri



He



Ne



Ar



Kr



Xe

Otkriće

1868., Sir Joseph Norman Lockyer, apsorpcijske linije u sunčevom spektru koje ne odgovaraju nijednom poznatom elementu → novi 'metal' otkriven na Suncu = *helium* (ἥλιος = sunce)

1894. Sir William Ramsay i John William Strutt, 3. barun Rayleigh, oko 1% zraka je do tad neopisani plin, iznimno slabo reaktivan = *argon* (ἀργός = lijn, trom)

1895. Ramsay, plin koji se razvija otapanjem uranijevih ruda u kiselinama ima isti spektar kao i Lockyerov 'metal' sa Sunca → prvi uzorak helija

1898. Ramsay i Morris Travers, frakcijska destilacija ukapljenog zraka → kripton (κρυπτός = skriven), neon (νέος = nov) i ksenon (ξένος = stran)

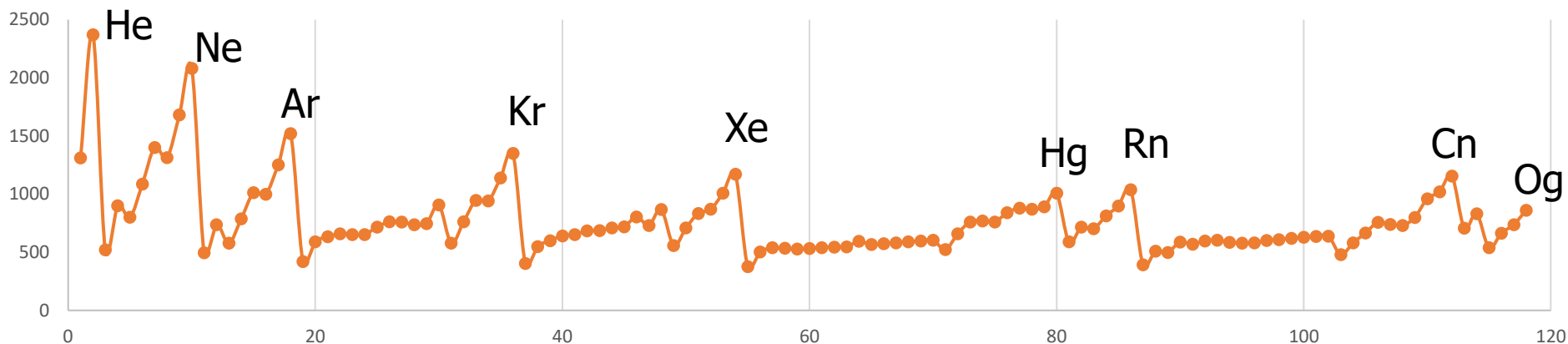
1898.-1900., Friedrich Ernst Dorn/Ernest Rutherford, jedan od produkata raspada radija, torija i aktinija je radioaktivni plin (*radijeva*) *emanacija*

1904. Ramsay – radijeva emanacija je plemeniti plin → radon

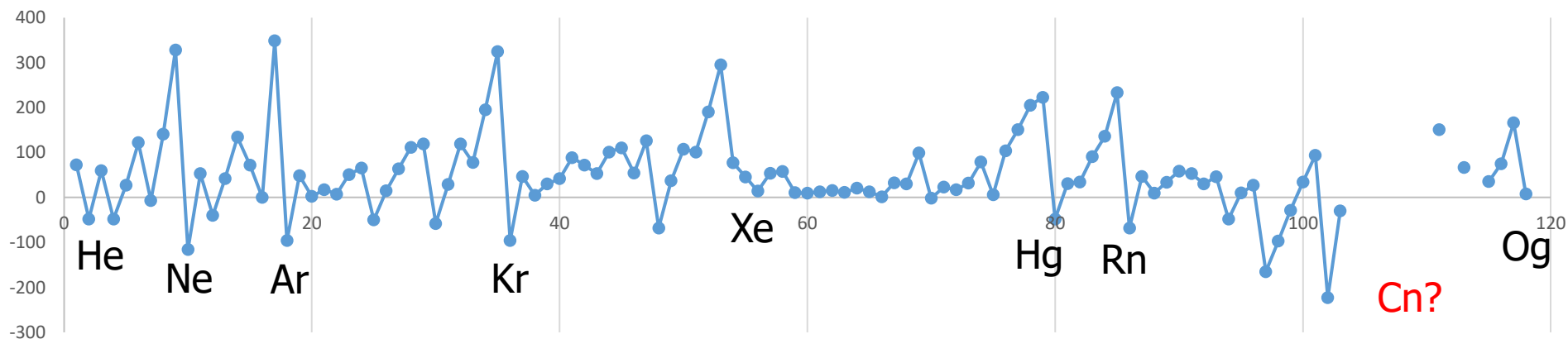
2002. Oganesson (pripravljen u rusko-američkoj kolaboraciji, nazvan prema voditelju ruskog tima Juriju Colakoviču Oganjesjanu)

Inertni plinovi

$E_i / \text{kJ mol}^{-1}$



$E_{ea} / \text{kJ mol}^{-1}$



Reaktivnost ($\text{Ne} < \text{He}$) $< \text{Ar} < \text{Kr} < \text{Xe} < \text{Rn} (\ll \text{Og})$

Velike energije ionizacije, negativni elektronski afiniteti (nepovoljno i primanje i otpuštanje elektrona), ali – sve manje što je atom veći!

Početak kemije plemenitih plinova

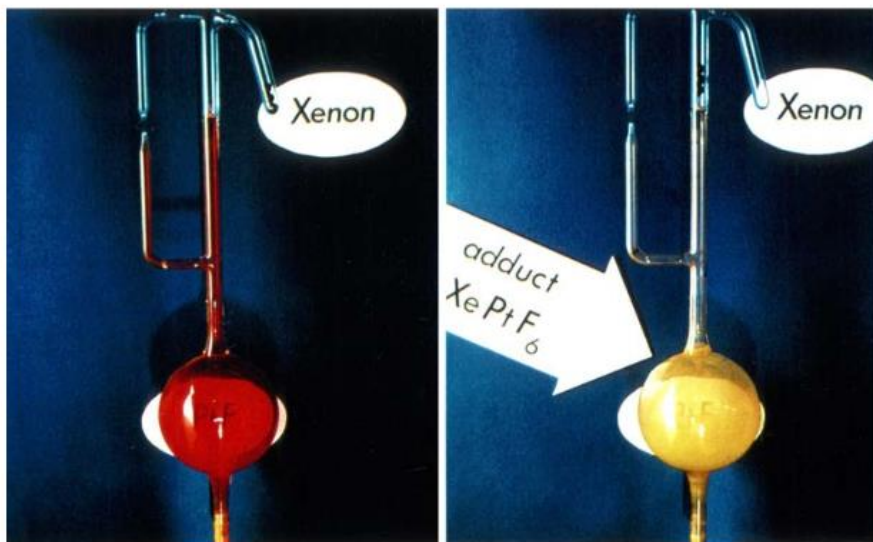
1895. Henri Moissan → Ar ne reagira niti s elementarnim fluorom!

1962. Neil Bartlett → iz smjese $\text{PtF}_6(\text{g})$ i $\text{O}_2(\text{g})$ nastaju crveni kristali = dioksigenilov heksafluoridoplatinat(VI).

Prva energija ionizacije molekule kisika (1175 kJ mol^{-1}) vrlo bliska onoj ksenona (1170 kJ mol^{-1})!

Smjesa Xe i PtF_6 (načinjena pri 77 K i onda polako ugrijana na sobnu temperaturu) →

Narančasta krutina – „ksenonov heksafluoridoplatinat(VI)” (vjerojatno smjesa $[\text{XeF}][\text{PtF}_5]$, $[\text{XeF}][\text{Pt}_2\text{F}_{11}]$ i $[\text{Xe}_2\text{F}_3][\text{PtF}_6]$)



Über die Synthese von XeF_6

J. Stivnik, B. Brčić, B. Volavšek, J. Marsel, V. Vrščaj, A. Šmalc, B. Frlec und Z. Zemljic.

Institut »Jožef Stefane«, Ljubljana, Slovenien, Jugoslawien

Eingegangen am 14. Dezember 1962.

Claassen und Mitarb.¹ berichten über die Synthese von XeF_6 . R. Hoppe und Mitarb.² über die Synthese von XeF_6 . Wir haben die Synthese von XeF_6 reproduziert und konnten bei der massenspektrometrischen Analyse des Produktes schwache Andeutungen für die Anwesenheit höherer Fluoride feststellen. Hierauf haben wir versucht Xenon (*L'air liquide*, pur) mit reinstem Fluor (mit fraktionierter Kondensation nachgereinigtes elektrolytisches F_2) im Ueberschuss ($\text{Xe} : \text{F} = 1 : 20$) bei 700°C und etwa 200 atü zu fluorieren. Das Reaktionsprodukt wurde auf -78°C abgekühlt und das überschüssige Fluor abgepumpt. Der Rückstand wurde im Vakuum sublimiert. Als erste Fraktion konnte ein Produkt isoliert werden, das bei ca 25°C zu einer blassgelben Flüssigkeit schmilzt, die unter Vakuum in Glasampullen eingeschmolzen zwar beständig ist, an der Luft oder bei Anschlag aber äusserst heftig explodiert. Im Produkt wurde das F bestimmt und der Rest als Xe angenommen. Das aus der Analyse berechnete Verhältnis $\text{F} : \text{Xe}$ ist $6,1 \pm 0,3$, was ungefähr der Zusammensetzung XeF_6 entspricht. Massenspektrometrisch konnte das um 124 Massen versetzte charakteristische Xe-Spektrum, das der Verbindung XeF_6 entspricht, eindeutig bewiesen werden. Es ist möglich, dass sich noch andere höheren Xenon Fluoride in geringen Mengen bilden, jedoch konnten sie massenspektrometrisch noch nicht mit Sicherheit bewiesen werden, da sie mit dem W-Fluorid-Ionen Spektrum nahe zusammenfallen. Wolframfluorid-Ionen bilden sich in der Ionenquelle des Massenspektrometers. Weitere Untersuchungen sind im Gang.

LITERATUR

1. H. H. Claassen, H. Selig und J. F. Malm, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 3593.
2. R. Hoppe, W. Dähne, H. Mattauch und K. M. Rödder, *Angew. Chem.* **74** (1962) 903.
3. J. Stivnik und Mitarb. *Croat. Chem. Acta* **34** (1962) 187.

Helij

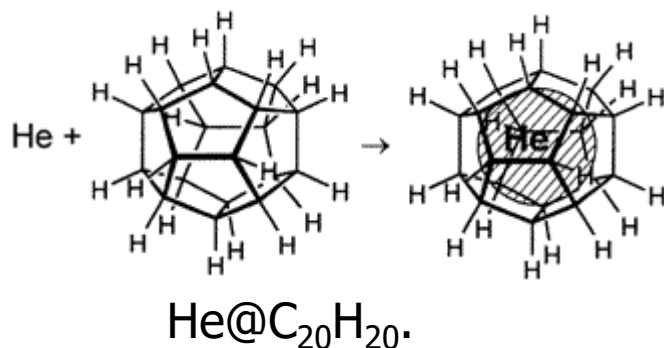
Drugi najzastupljeniji element u svemiru, na Zemlji rijedak

U sastavu zemnog plina (rijetko zamjetne količine) – USA, Rusija, Alžir, Katar

Kriogenika (He(l)) – hlađenje supravodiča (ponajviše za magnetku rezonanciju),
zaštitni inertni plin (elektronika), zrakoplovstvo

Ispod 2,17 K $^4\text{He(l)}$ superfluid ($^3\text{He(l)}$ ispod 0,0025 K), He(s) iznad 25 bar (pri 1 K)

Spojevi helija – samo pri ekstremnim uvjetima (e.g. natrijev helid Na_2He iznad 160 GPa), može ući u šupljine kristalnih krutina (silikati, perovskiti, led). S fulerenima poznati fulleriti (He između molekula u kristalu) i inkluzijski spojevi (He zarobljen u molekuli fulerena) – potonji i s drugim kavezastim molekulama.



Neon

Peti najzastupljeniji element u svemiru, na Zemlji još rjeđi nego He (u atmosferi 18,2 ppm)

Iz atmosfere – Ukrajina

(ukrasna) rasvjeta, laseri...

Spojevi – inkluzijski i klatrati. Ioni i male molekule pri ekstremnim uvjetima



Argon

Treći najzastupljeniji plin u atmosferi (u atmosferi 0,934 % [usp. H₂O(g) oko 0,4 %, CO₂ 0,04%]) – velikom većinom nastao raspadom ⁴⁰K (najčešći izotop na Zemlji ⁴⁰Ar, u svemiru ³⁶Ar)

Dobivanje – frakcijskom destilacijom zraka

(Iza N₂) najčešća inertna atmosfera, (ukrasna) rasvjeta, laseri...

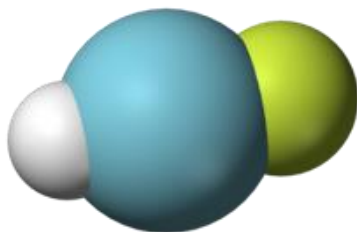
Spojevi – inkluzijski i klatrati (Ar@C₆₀ stabilan na sobnoj temperaturi i atm. tlaku)

‘van der Waalove molekule’ – AgAr, Ag₂Ar, NaAr, KAr, MgAr, CaAr, SrAr, ZnAr, CdAr, HgAr, SiAr, InAr, CAr, GeAr, SnAr, BAr

Argonijev kation (ArH⁺) – u međuzvjezdanom prostoru

ArH – nestabilan u osnovnom stanju (stabilniji u pobuđenom)

HArF – pripremljen 2000. (reakcijom argona i fluorovodika na površini cezijevog fluorida pri 8 K – stabilan do 17 K)



Kripton

Frakcijskom destilacijom zraka (u atmosferi ca 1 ppm)

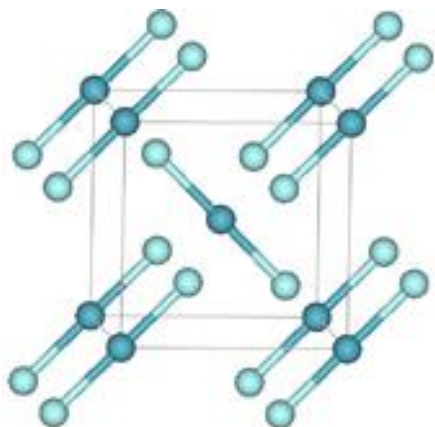
(ukrasna) rasvjeta, bljeskalice, laseri...

Spojevi: reagira s elementarnim fluorom – $\text{KrF}_2(\text{s}) \rightarrow$ stabilan (ali jedva – energija disocijacije veze cca 45 kJ/mol, $\Delta_f H = +60$ kJ/mol), jak oksidans ($E = +3.5$ V), Lewisova kiselina, ishodni spoj za većinu spojeva kriptona, npr:

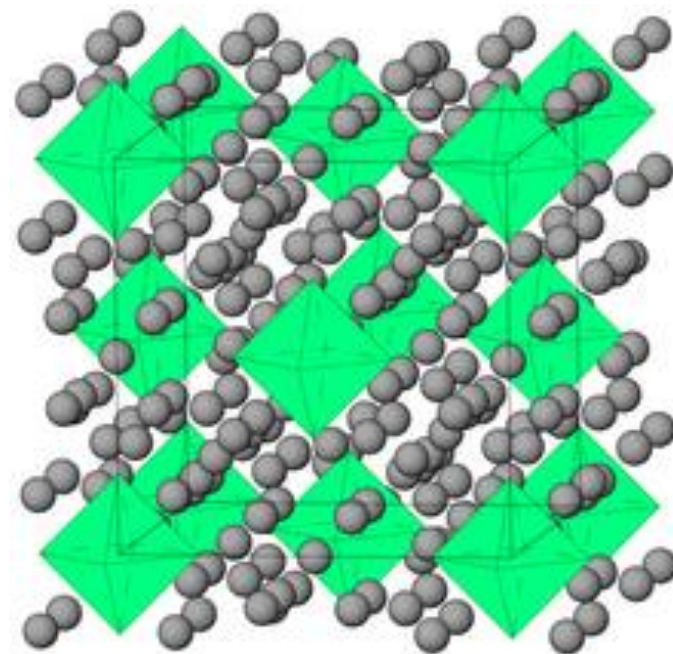
$\text{Kr}(\text{OTeF}_5)_2$, (veza Kr–O)

$[\text{HC}\equiv\text{N}-\text{Kr}-\text{F}] [\text{AsF}_6]$ (veza Kr–N)

$\text{Kr}(\text{H}_2)_4$ (Veza Kr–H – iznad 5GPa)



$\beta\text{-KrF}_2(\text{s})$



$\text{Kr}(\text{H}_2)_4(\text{s})$

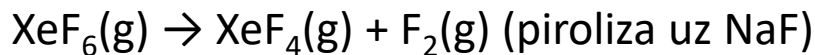
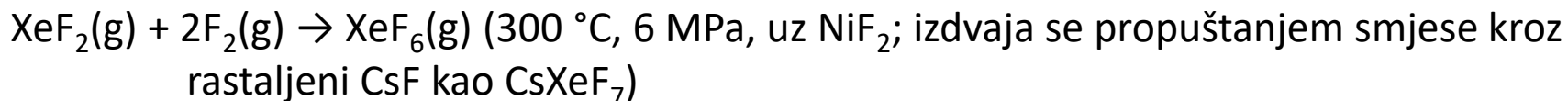
Ksenon

Frakcijskom destilacijom zraka (u atmosferi ca 85 ppb)

Bljeskalice, lučne svjetiljke, opći anestetik

Daleko najbogatija kemija – poznate stotine spojeva, oksidacijska stanja +II, +IV, +VI i + VIII.

Općeniti put za sitezu spojeva:



Većina ostalih spojeva se dobija dalje iz fluoridâ.

Svi fluoridi oksidansi, jaka fluorirajuća sredstva, Lewisove kiseline, raspadaju se u doticaju s vodenom parom (viši mogu davati intermedijarne oksifluoride)

XeF₂

Najvažniji i najstabilniji spoj Xe ($\Delta_f H = -108$ kJ/mol)

Ishodni spoj za većinu kemije Xe:

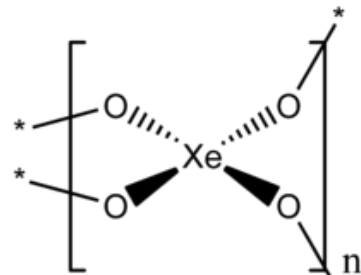
1. Lako gubi (jedan) fluorid (npr. otopljen u SbF₅) – ion [XeF]⁺
2. Propuhivanjem Xe (2-3 atm) kroz otopinu [XeF]⁺ → [Xe₂]⁺ (veza Xe–Xe)
3. Kao ligand u koordinacijskim spojevima (npr [Mg(XeF₂)₄](AsF₆)₂) – veže se preko atoma fluora
4. Lewisove baze zamjenjuju fluorid (nastaju derivati [XeF]⁺)
5. Propuhivanjem C₂F₆ preko XeF₂ uz zračenje → Xe(CF₃)₂ (jedini, nestabilni ‘organski’ derivat do danas)

Oksidi



Hidrolizom tetrafluorida u razrijeđenoj sumpornoj kiselini

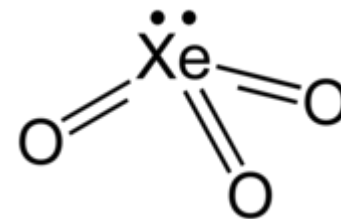
Žutonarančasta nestabilna krutina, jak oksidans, raspada se kroz nekoliko minuta na trioksid i elementarni ksenon



Hidrolizom heksafluorida u vodenoj otopini

Bezbojna krutina, jak oksidans, iznad 25 °C spontano eksplodira (egzotermni raspad na elemente)

U vodi daje ksenonsku kiselinu (H₂XeO₄) – samo soli (hidrogen)ksenati su poznate, disproportioniraju u lužnatom na perksestate ([XeO₆]⁴⁻) i ksenon

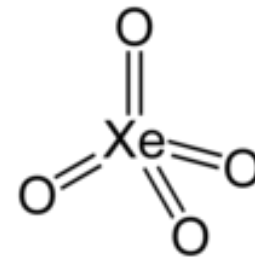


Iz barijevog perksestate u sumpornoj kiselini

Žuta krutina, jak oksidans, iznad -35 °C spontano eksplodira

U vodi daje perksestonsku kiselinu (H₄XeO₆), a u lužinama perksestate (npr. K₄XeO₆)

Stajanjem perksestate gube kisik (i vodu) i prelaze u ksestate.



Radon

Radioaktivan ($t_{1/2}({}^{222}\text{Rn}) = 3,8 \text{ dana}$)), nastaje raspadom radija

Bitno reaktivniji od ksenona, ali slabije proučavan.

Slabo topljiv u vodi, bolje u organskim otapalima

Izraženija metalna svojstva ($\text{RnF}_2(\text{s})$ otopljen un $\text{HF}(\text{l})$ disocira – nastaju RnF^+ i Rn^{2+})
Većina spojeva $\text{Rn}(\text{II})$ – viša oksidacijska stanja nestabilna, spojevi nastaju samo u tragovima.

Oganeson

Ekstremno nestabilan ($t_{1/2}({}^{294}\text{Og}) = 0,7 \text{ ms}$)

Vjerojatno metal, sličan Pb ili Hg, reaktivniji od Rn (čak i od Fl i Cn), oksidacijska stanja II i IV.

OgTs_4 , bi (zbog relativističkih efekata) trebao biti kemijski stabilan* (ali nuklearno NE)

*G. L. Malli, et al. *Theor. Chem. Acc.* (2021) **140**, 75.

AK,

END
OF
PART
ONE