

Элементы 18 группы Благородные газы

Элементы 18 группы

1 2 13 14 15 16 17 18

H							(H)	He
Li	Be		B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	<i>d</i> -block	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr		In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra							

He – гелий, **Ne** – неон, **Ar** – аргон,
Kr – криптон, **Xe** – ксенон, **Rn** – радон

Свойства элементов

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Ат. N	2	10	18	36	54	86
Эл. конф.	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6$	$3d^{10} 4s^2 4p^6$	$4d^{10} 5s^2 5p^6$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$
Радиус пм	122	160	192	198	218	220
I_1 (эВ)	24.60	21.56	15.75	14.02	12.13	10.75
I_2 (эВ)	54.42	40.96	27.63	24.36	21.20	21.80
χ^{AR}	5.50	4.84	3.20	2.94	2.40	2.06
C.O.	0	0	0	0,(2)	0,2,4,6,8	0,2,(4),(6)

Свойства элементов

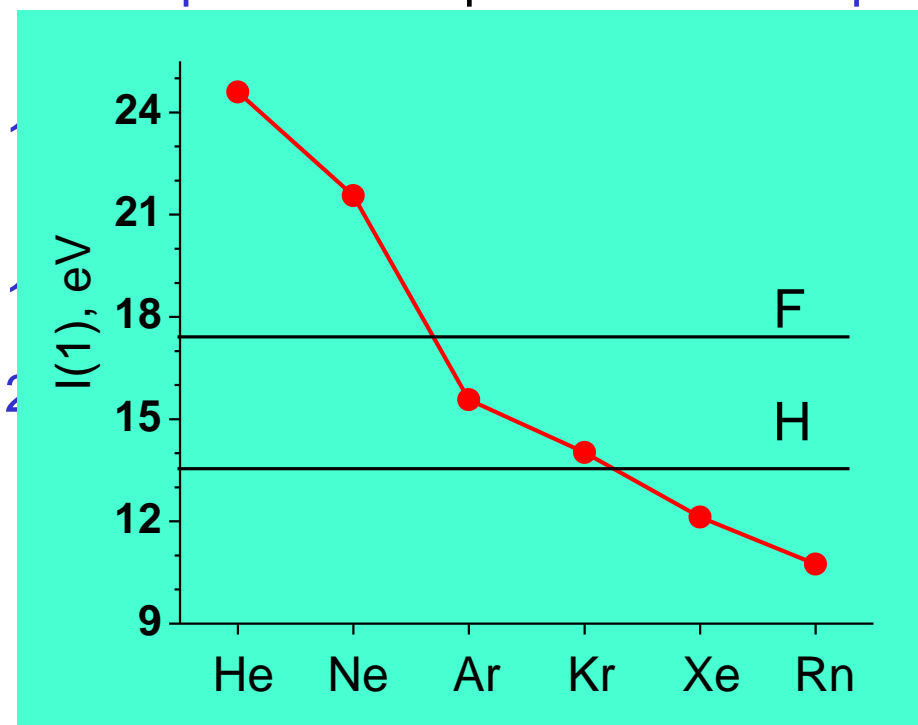
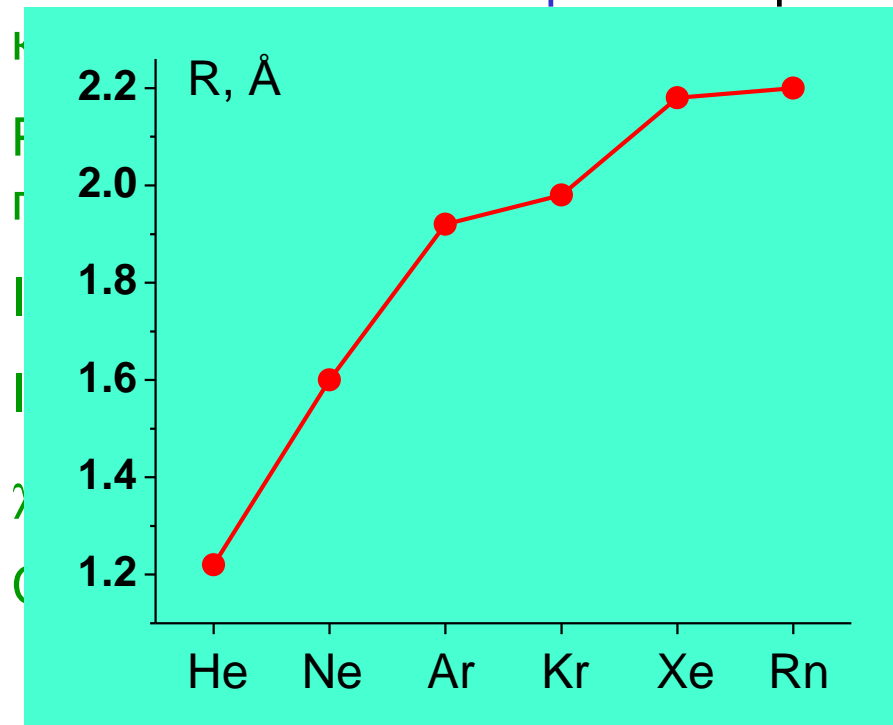
He Ne Ar Kr Xe Rn

Ат. N

2 10 18 36 54 86

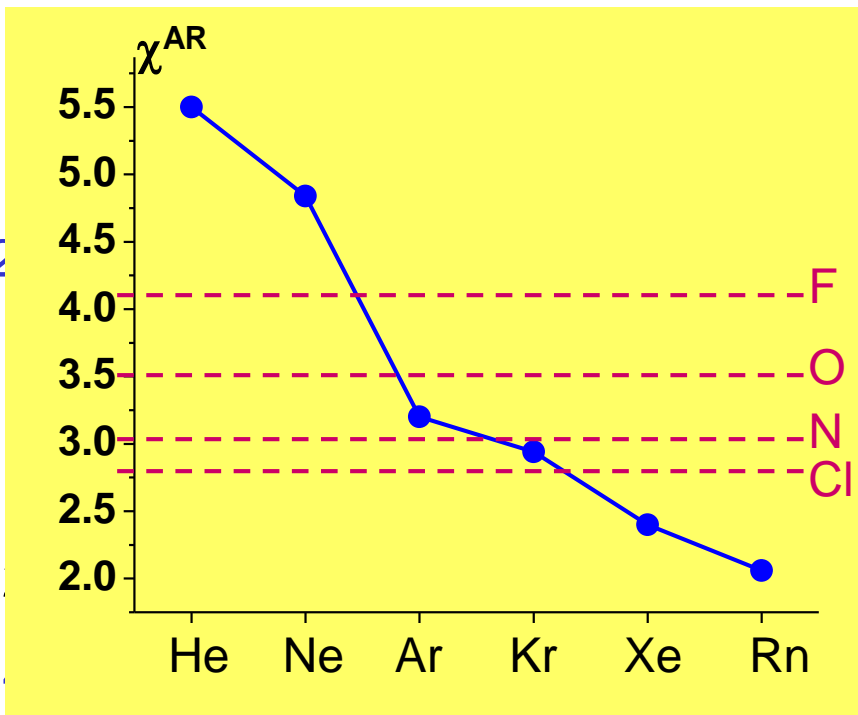
Эл.

$1s^2$ $2s^2 2p^6$ $3s^2 3p^6$ $3d^{10} 4s^2 4p^6$ $4d^{10} 5s^2 5p^6$ $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$



Свойства элементов

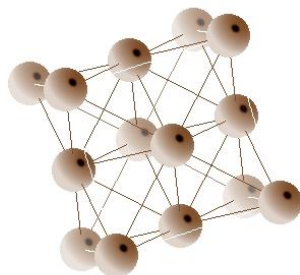
	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Ат. N	2	10	18	36	54	86
Эл. конф.	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6$	$4s^2 4p^6$	$5s^2 5p^6$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$
Радиус пм	122	112	100	96	86	220
I_1 (эВ)	24.60	21.51	15.21	13.99	11.71	10.75
I_2 (эВ)	54.42	48.51	35.01	31.73	26.49	21.80
χ^{AR}	5.50	4.84	3.20	2.94	2.40	2.06
C.O.	0	0	0	0,(2)	0,2,4,6,8	0,2,(4),(6)



Физические свойства Ng

He Ne Ar Kr Xe Rn

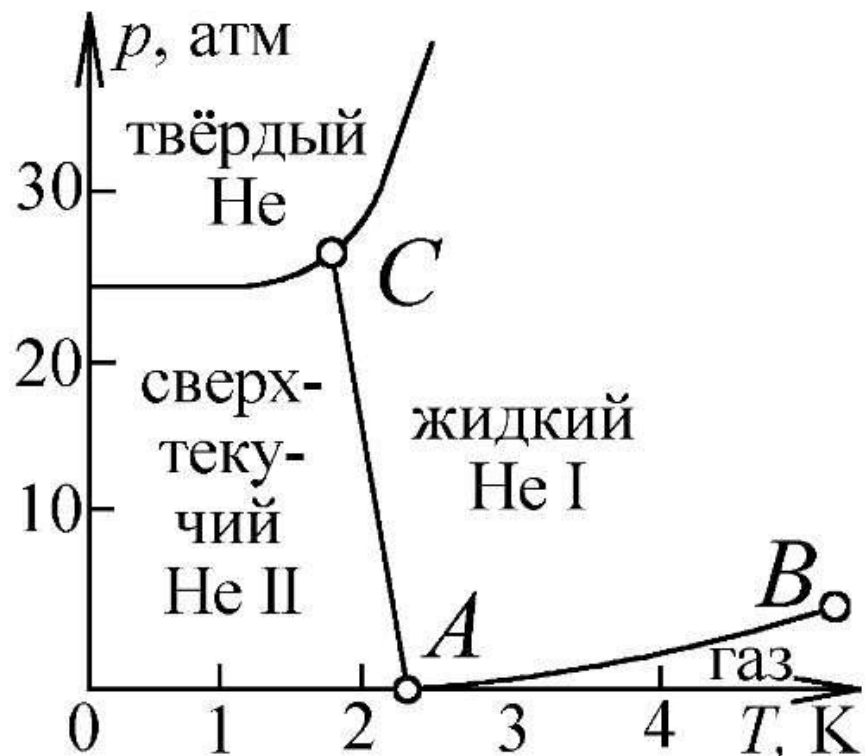
Т.пл. (°C)	—	-249	-189	-157	-112	-71
Т.кип. (°C)	-268.94	-246	-185	-153	-108	-62
$\Delta_v H^0_{br}$ кДж/моль	0.08	1.71	6.43	9.08	12.62	18.0
d, г/л (н.у.)	0.18	0.90	1.78	3.75	5.90	9.73
растворимость в воде при н.у. (мл/кг H ₂ O)	8.6	10.5	33.6	59.4	108.0	230



Ng одноатомны в газовой и жидкой фазах, имеют кристаллическую решетку меди в твердой фазе.

Особенности He

He демонстрирует особый тип поведения при низких t°



0-вариантные
равновесия: $\left\{ \begin{array}{l} C: \text{He-I}_{\text{ж}}, \text{He-II}_{\text{ж}}, \text{тв} \\ A: \text{He-I}_{\text{ж}}, \text{He-II}_{\text{ж}}, \text{газ} \end{array} \right.$ λ -точка (2.19 K)

He-II – сверхтекучесть, высокая теплопроводность

Открытие Ng

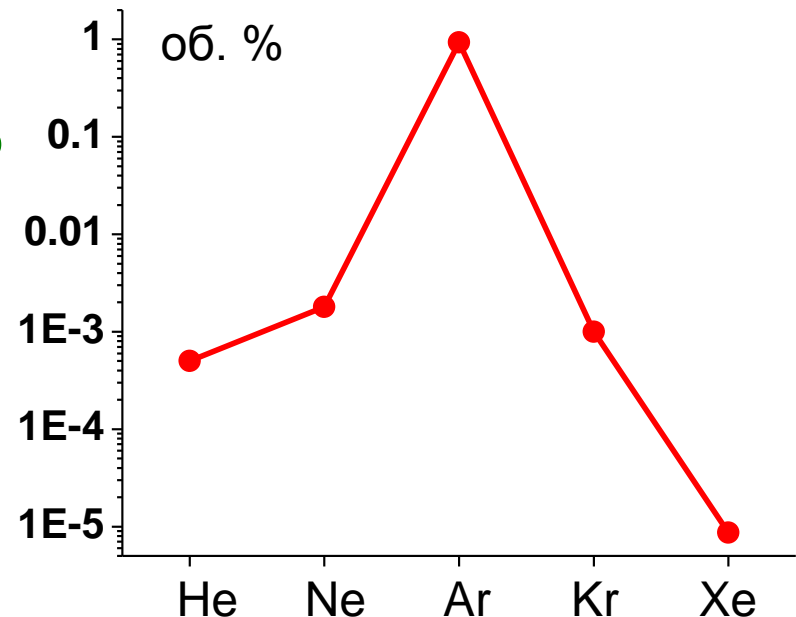
1. **Аргон** (ленивый, недеятельный)
непрореагировавший остаток воздуха
Рамсэй, Рэлей, 1892
2. **Гелий** (солнечный)
анализ солнечного спектра. Локьер, 1894
3. **Криптон** (скрытный, секретный)
фракционирование воздуха. Рамсэй, 1898
4. **Неон** (новый)
спектральный анализ фракционированного воздуха
Рамсэй, 1898
5. **Ксенон** (чужой, странный)
спектральный анализ фракционированного воздуха
Рамсэй, 1898
6. **Радон** (аналог радия)
в продуктах распада радия. Резерфорд, Содди, 1901

Распространение Ng

1. **He** – 2й по распространенности элемент Вселенной
Всегда присутствует в природном газе в результате α -распада, до 7 об. %
2. **Ar** – 0.93% в атмосфере
3. **Ne, Kr, Xe** – следовые количества в атмосфере
4. **Rn** – в продуктах распада ^{238}U

Содержание Ng в атмосфере, %

He	0.00052
Ne	0.0018
Ar	0.93
Kr	0.0011
Xe	0.0000087



Получение и применение Ng

1. He, Ar из природного газа, после сжижения остальных компонентов
 2. Ne остаток после сжижения воздуха
 3. Kr, Xe селективная адсорбция воздуха углем
-

1. He, Ar – создание инертной атмосферы в лаборатории и на производстве
2. He – как легкий, негорючий газ, охладитель, в дыхательной смеси для глубоководных работ
3. Ne, Kr, Xe – в разрядных лампах
4. Ar – наполнитель ламп накаливания
5. Rn – в медицине
6. XeF₂ – как лабораторный окислитель
7. Xe – в ракетном топливе нового поколения

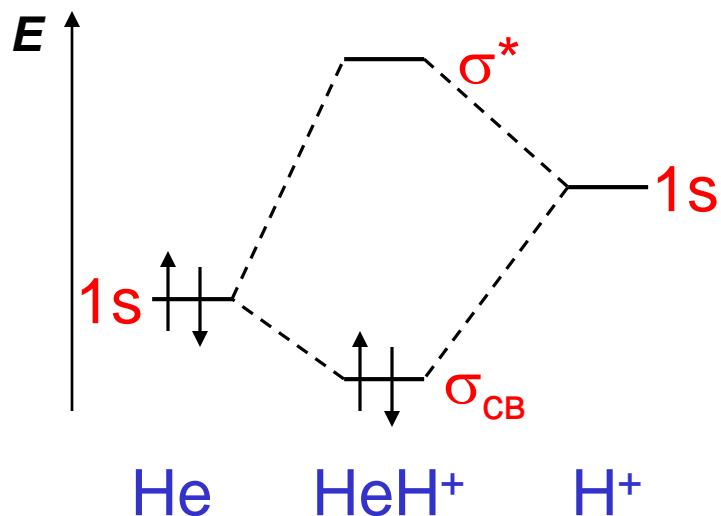
Соединения Ng

1. Короткоживущие ионы, содержащие Ng. Существуют только в газовой фазе при пониженном давлении
2. Клатраты Ng. Устойчивы при н.у. Не содержат химической связи между атомами Ng и клатратной решеткой, кроме ван-дер-Ваальсова взаимодействия.
3. Истинные химические соединения. Образованы в основном Xe с наиболее электроотрицательными элементами – F, O, реже – N, Cl, C.

Короткоживущие ионы Ng

1. HeH⁺

впервые получен в 1925 г.

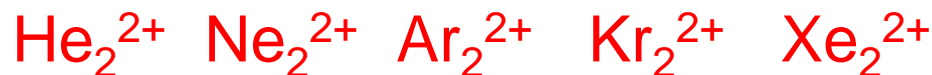


к.с. = 1, но:
малая устойчивость из-за
малой поляризуемости



стремление к распаду
с образованием He⁰

2. Гомоатомные катионы



$E_{\text{дисс.}}$
кДж/моль

228.0 130.9 122.2 110.9 99.2

уменьшение устойчивости

Клатраты Ng

1. Клатраты построены по типу «гость-хозяин»

Ng – гость, заключенный в решетку хозяина, не связанный с ним ковалентными связями

2. Типы клатратов **Ng**:

а) с водой



Ar—Rn



Ar—Rn

б) с гидрохиноном



Ar—Xe

в) с фенолом



Xe, Rn



Ar, Kr

г) с пара-хлорфенолом



Xe, Rn

д) с толуолом

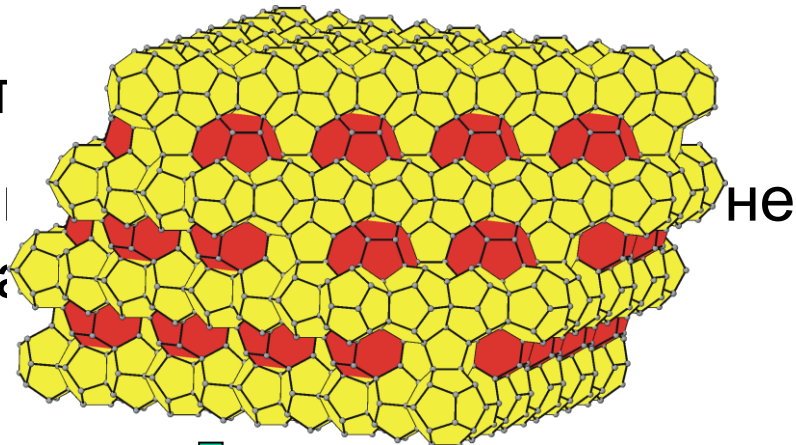


Rn

Клатраты Ng

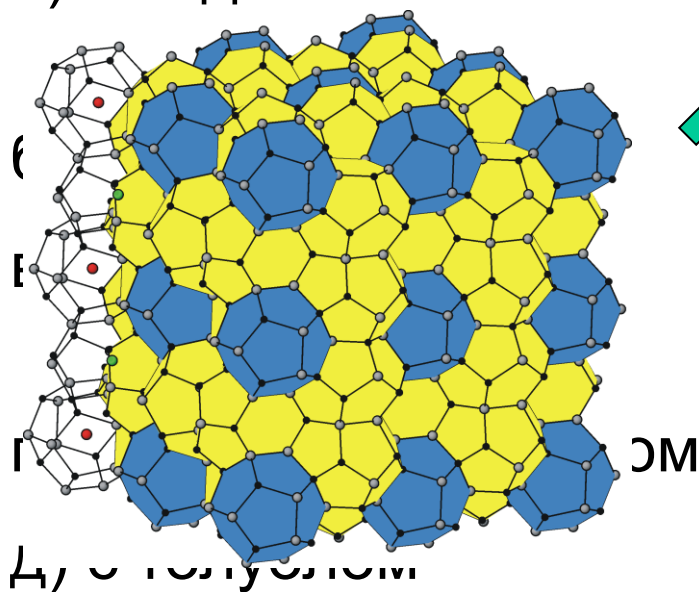
1. Клатраты построены по т

Ng – гость, заключенный в полости, СВЯЗАННЫЙ С НИМ КОВАЛЕНТНЫМИ СВЯЗЯМИ



2. Типы клатратов **Ng**:

а) с водой



Дядин Ю.А.
(1935-2002)

Клатраты Ng

3. Образование и устойчивость клатратов определяется *комплементарностью* гостя и хозяина

Для клатратов Ng:

Комплементарность – соответствие формы и размера полости каркаса хозяина размеру сферического атома Ng

4. Устойчивость $8Ng@46H_2O$

	Ar	Kr	Xe	Rn
р, мм Нg при 0 °С	98	14.5	1.15	0.4

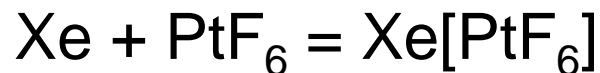
увеличение устойчивости

5. Получение:

совместная кристаллизация при высоком давлении

Открытие химии Хе

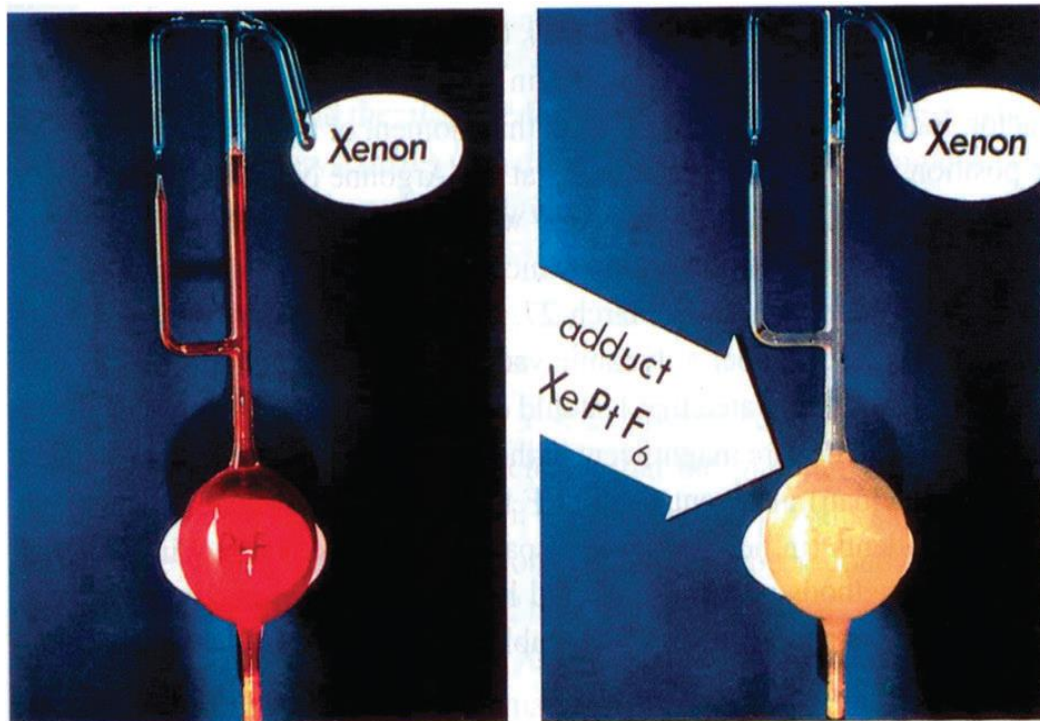
1. Первое истинное соединение Ng (Бартлетт, 1962)



(оказалось смесью $[\text{XeF}][\text{PtF}_5] + [\text{XeF}][\text{Pt}_2\text{F}_{11}] + \dots$)

По аналогии с $\text{O}_2 + \text{PtF}_6 = [\text{O}_2][\text{PtF}_6]$

$$I_1(\text{Xe}) \approx E(\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+) \approx 12.1 \text{ эВ}$$

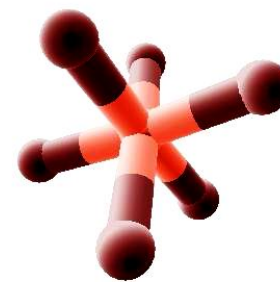
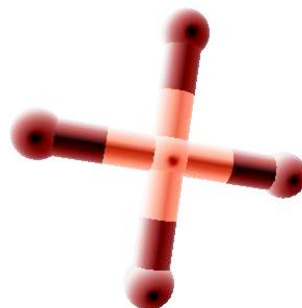


Эксперимент
Бартлетта

Фториды Хе

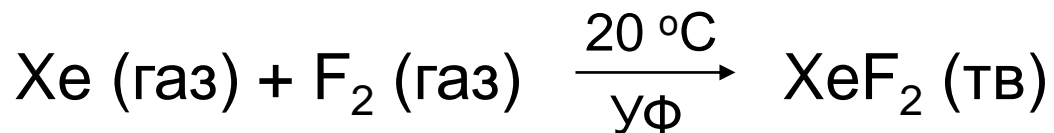
2. Фториды Хе – наиболее стабильные соединения Хе

	XeF_2	XeF_4	XeF_6
Т.пл., °С	140	117 (возг.)	49
$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	-109	-216	-294
$d(\text{Xe}-\text{F})$, пм	200	195	189
молекулярная геометрия	линейная	квадратная	октаэдрическая

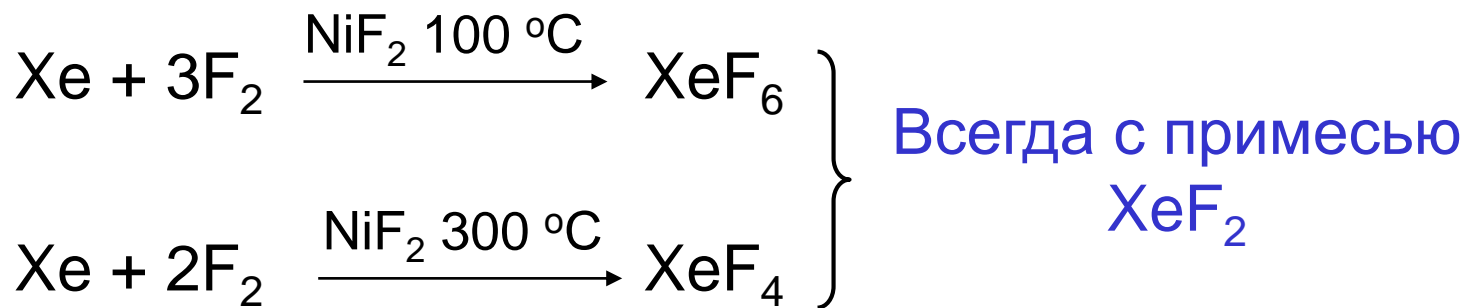


Фториды Хе

3. Получение

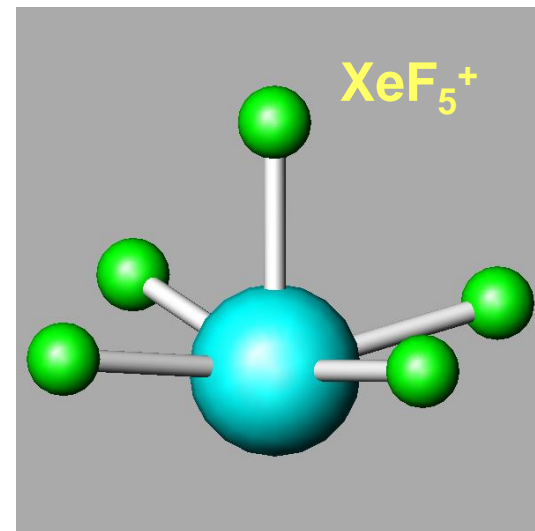
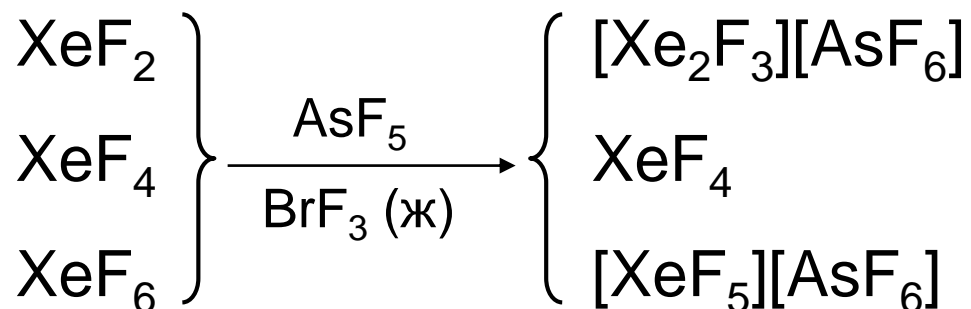


$$\Delta_r H_{298}^0 = -175 \text{ кДж/моль}$$

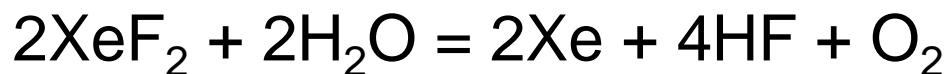


Фториды Хе

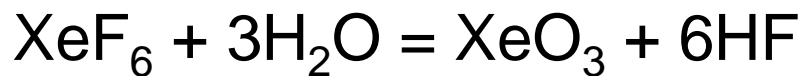
4. Разделение



5. Гидролиз



медленно

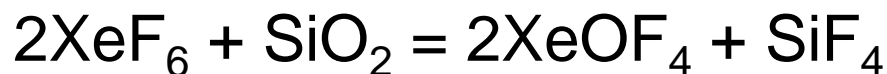
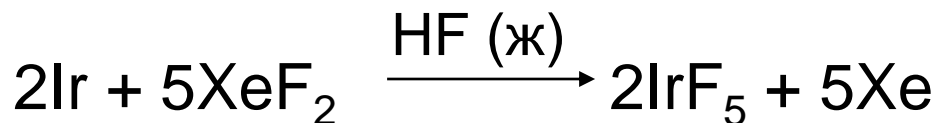
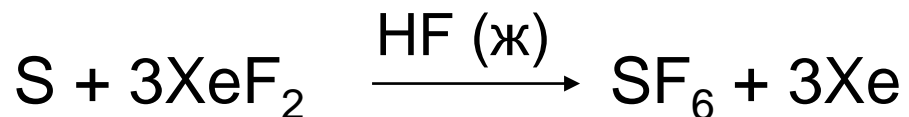


Фториды Хе

6. Фторирующие агенты, окислители



только в лаборатории

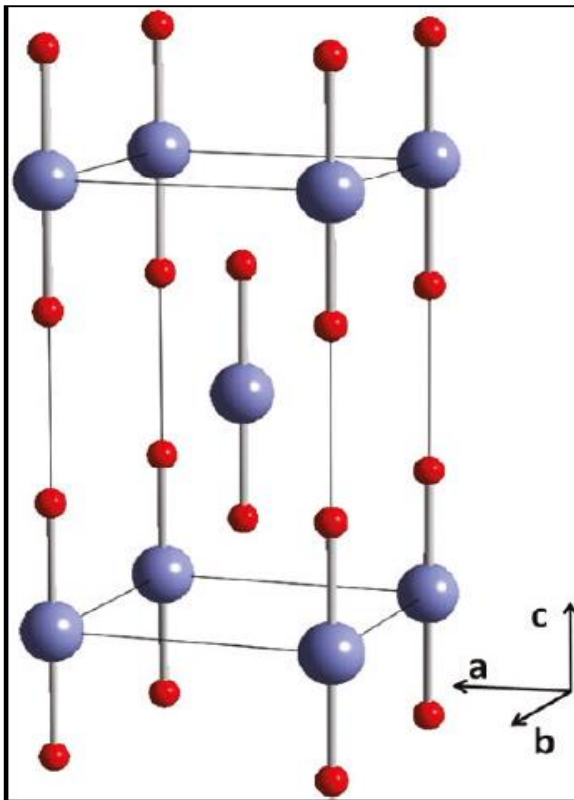


не red/ox !

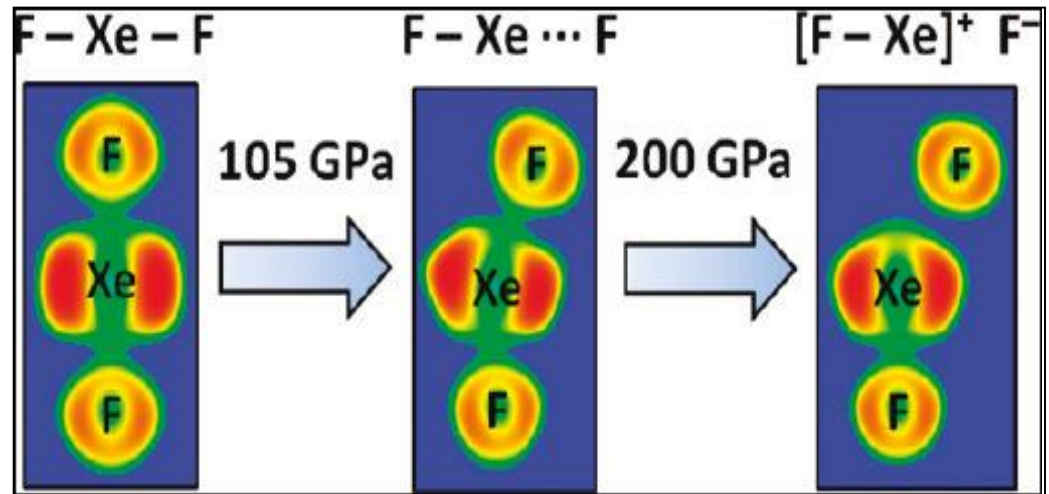
Фториды Хе

7. Строение XeF_2

Строение всех фторидов Хе → метод Гиллеспи

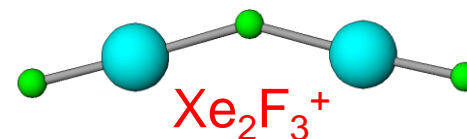
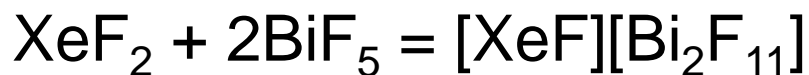
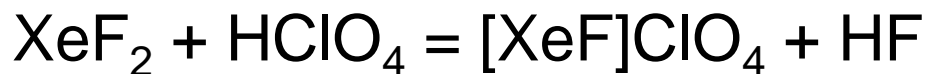
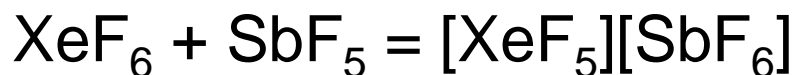
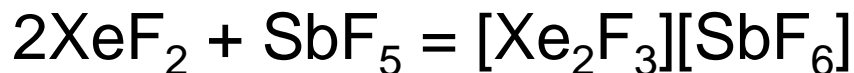


Ионизация под давлением

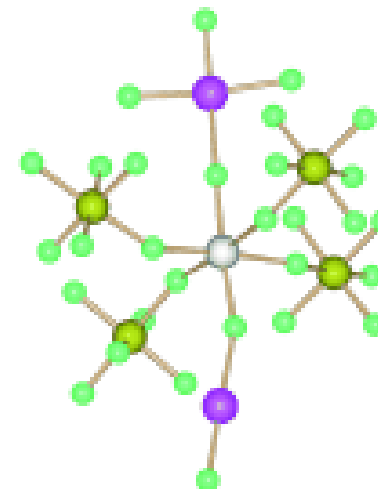
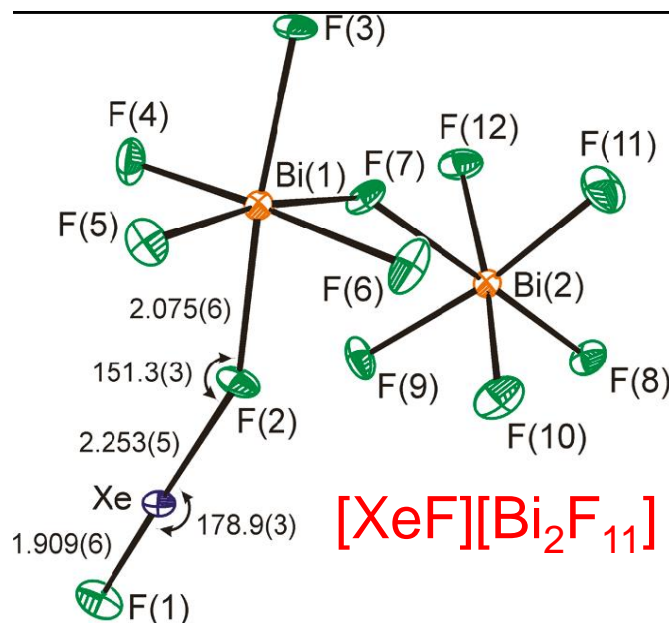


Фторокомплексы Хе

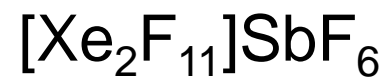
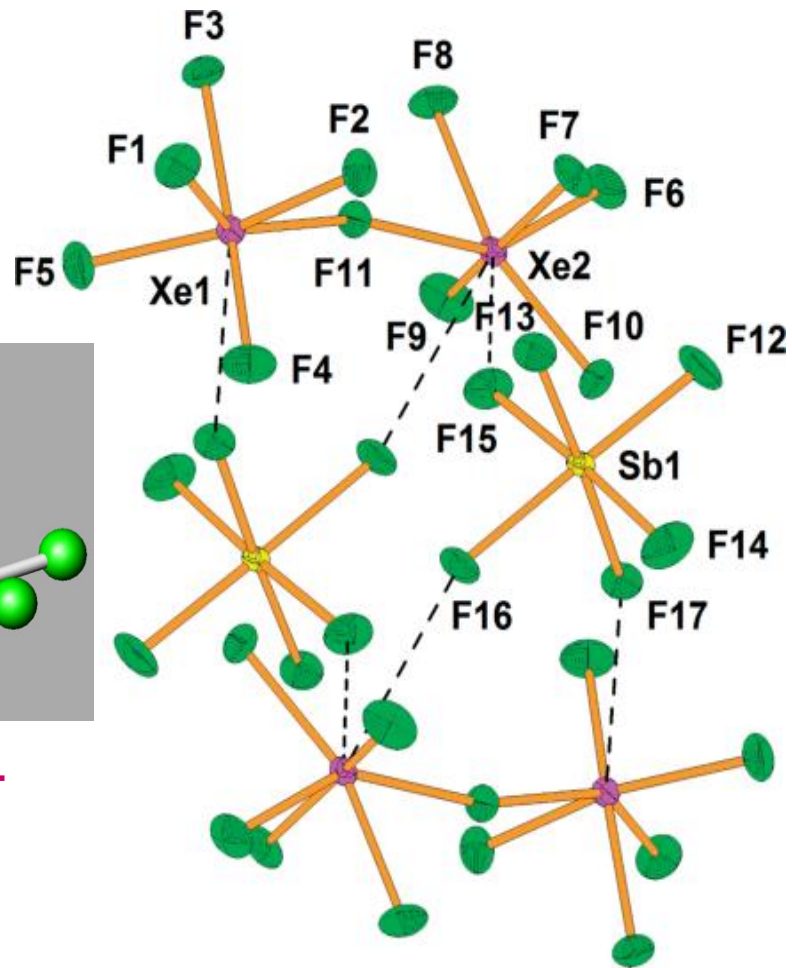
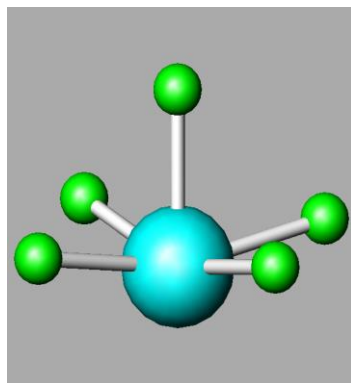
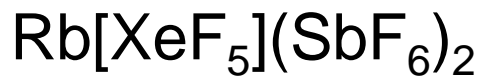
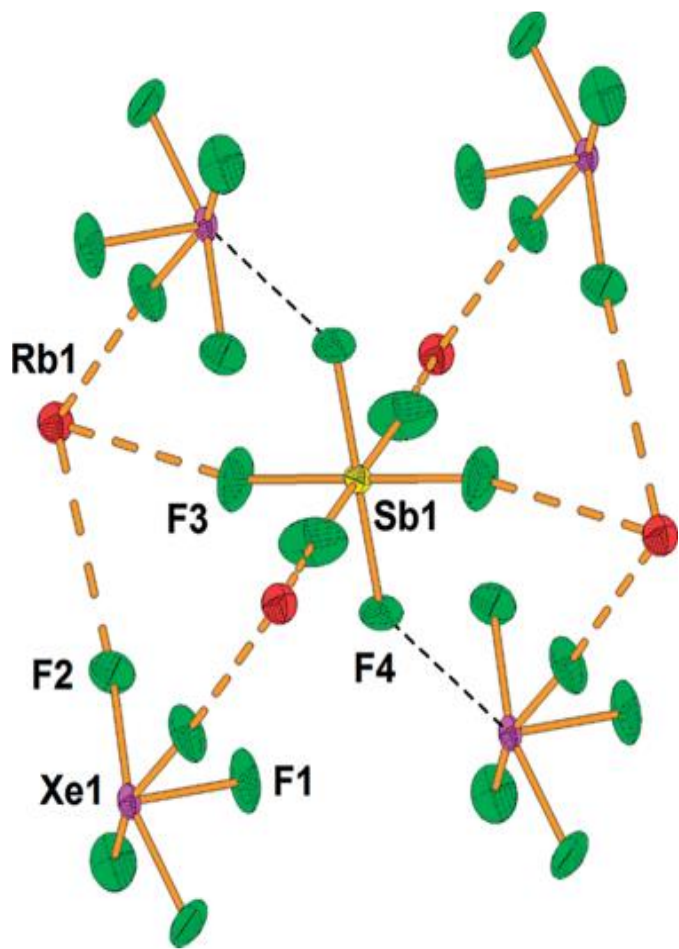
1. Фторокатионы Хе



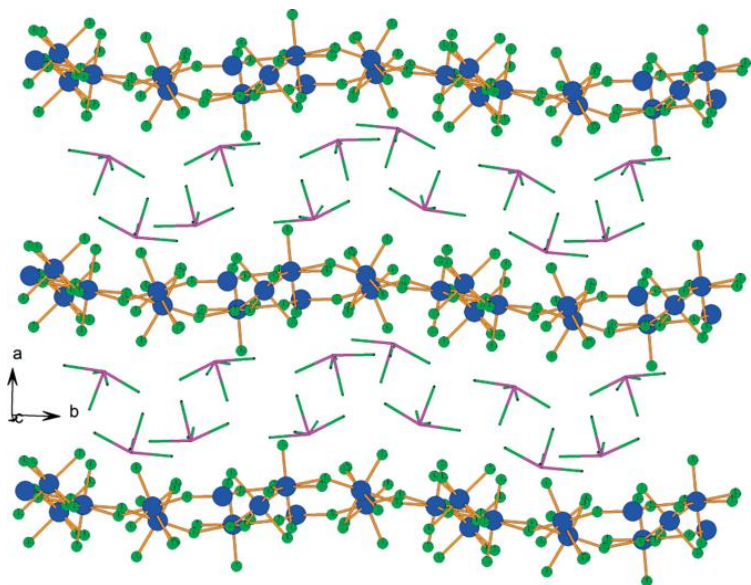
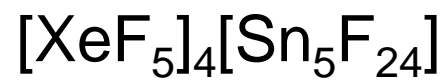
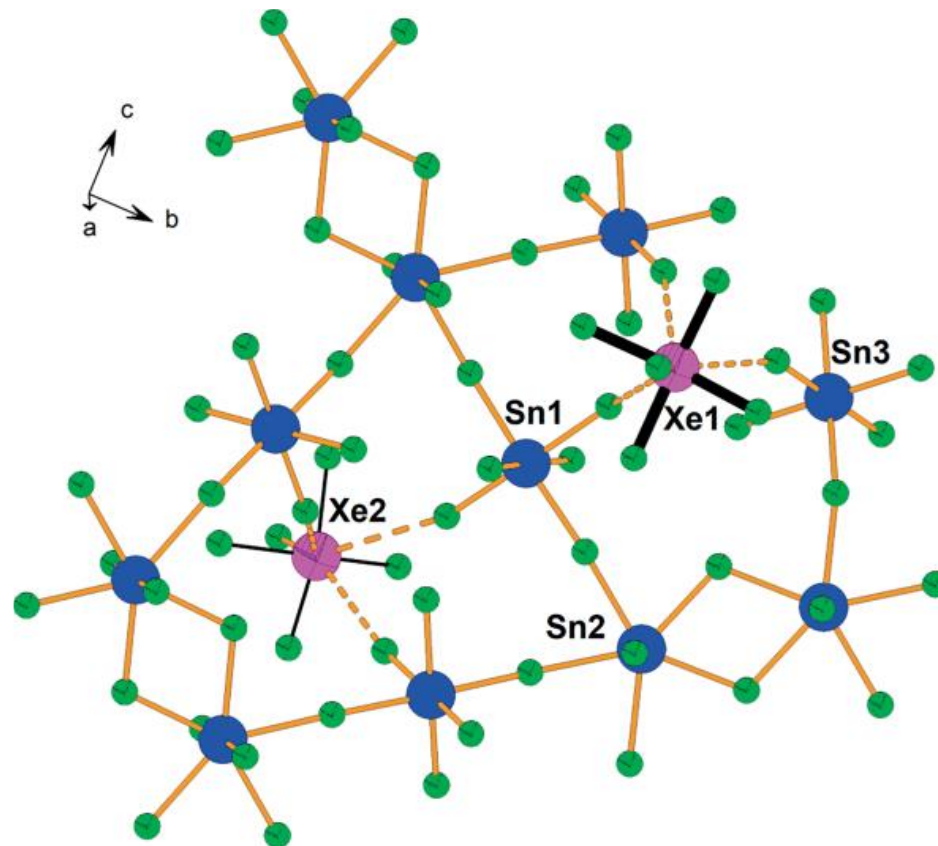
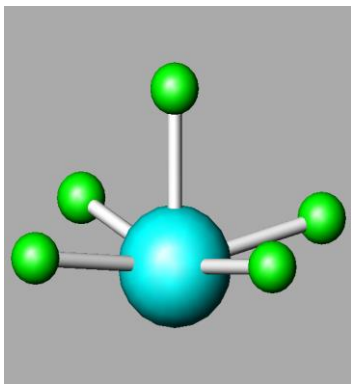
(77 K)



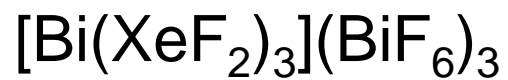
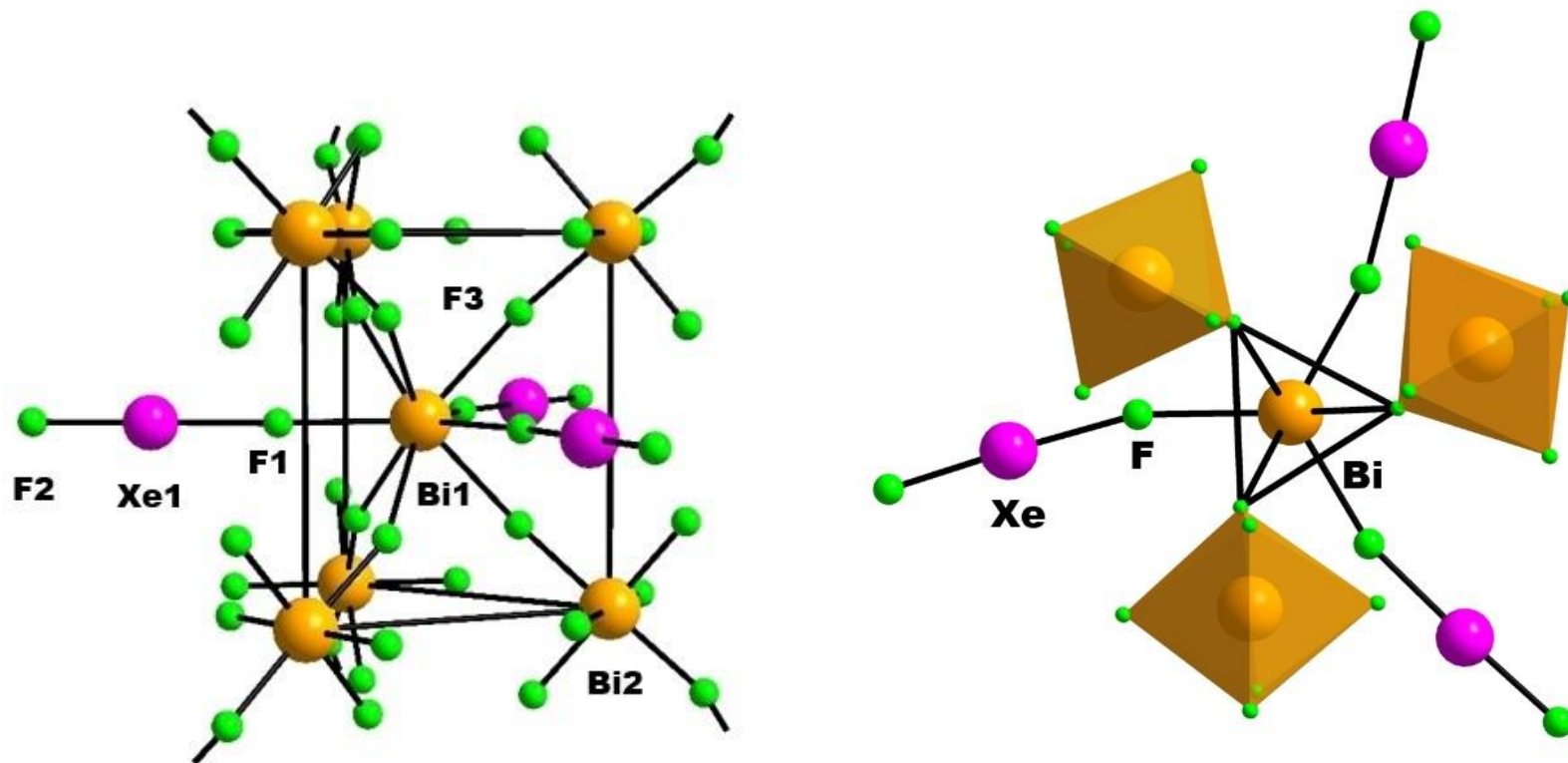
Фторокомплексы Хе



Фторокомплексы Xe

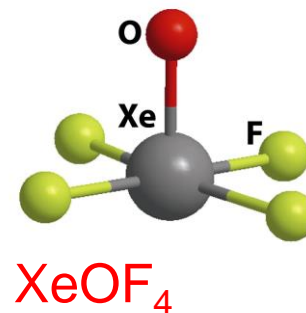
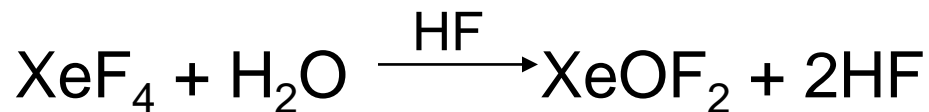
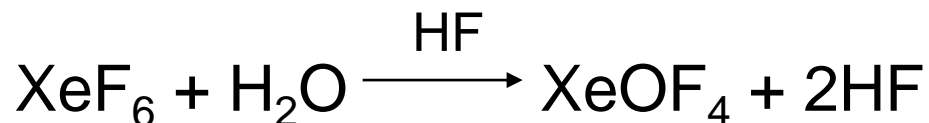


Фторокомплексы Хе

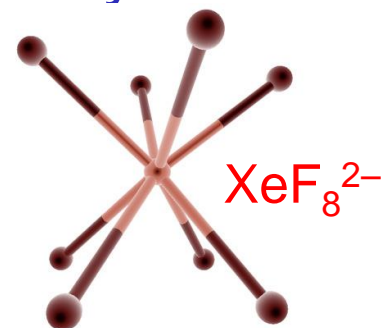


Фторокомплексы Хе

2. Оксофториды Хе



устойчив



3. Фтороксенаты



Кислородные соединения Хе

1. Оксиды Хе



бесцветные кристаллы
нелетуч

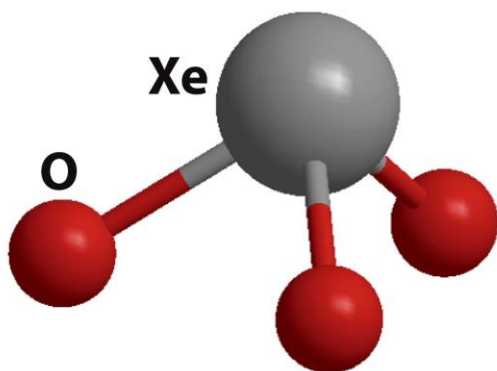
$$\Delta_f H^0_{298} = +402 \text{ кДж/моль}$$



светло-желтый газ
неустойчив

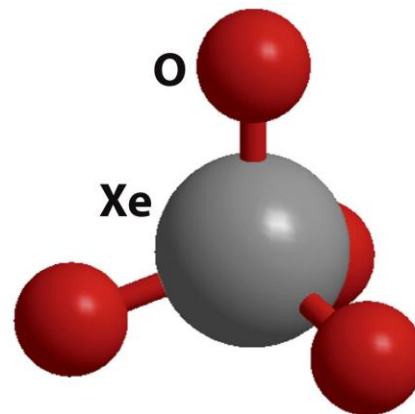
$$\Delta_f H^0_{298} = +642 \text{ кДж/моль}$$

очень взрывчатые вещества !



$$d(\text{Xe}-\text{O}) = 176 \text{ пм}$$

$$\angle(\text{O}-\text{Xe}-\text{O}) = 103^\circ$$

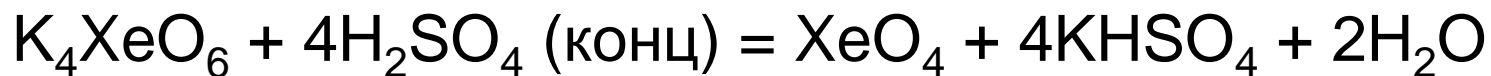
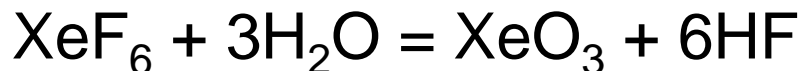


$$d(\text{Xe}-\text{O}) = 174 \text{ пм}$$

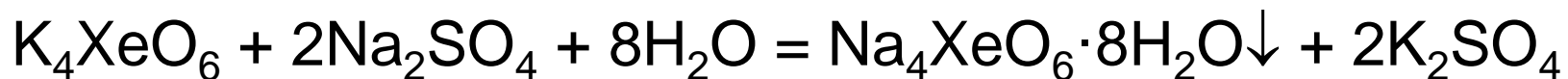
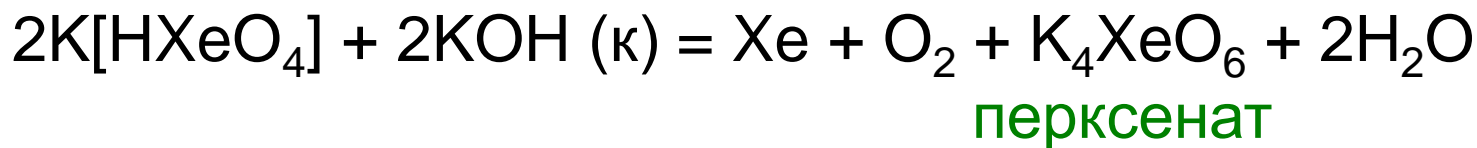
$$\angle(\text{O}-\text{Xe}-\text{O}) = 109.45^\circ$$

Кислородные соединения Хе

2. Получение

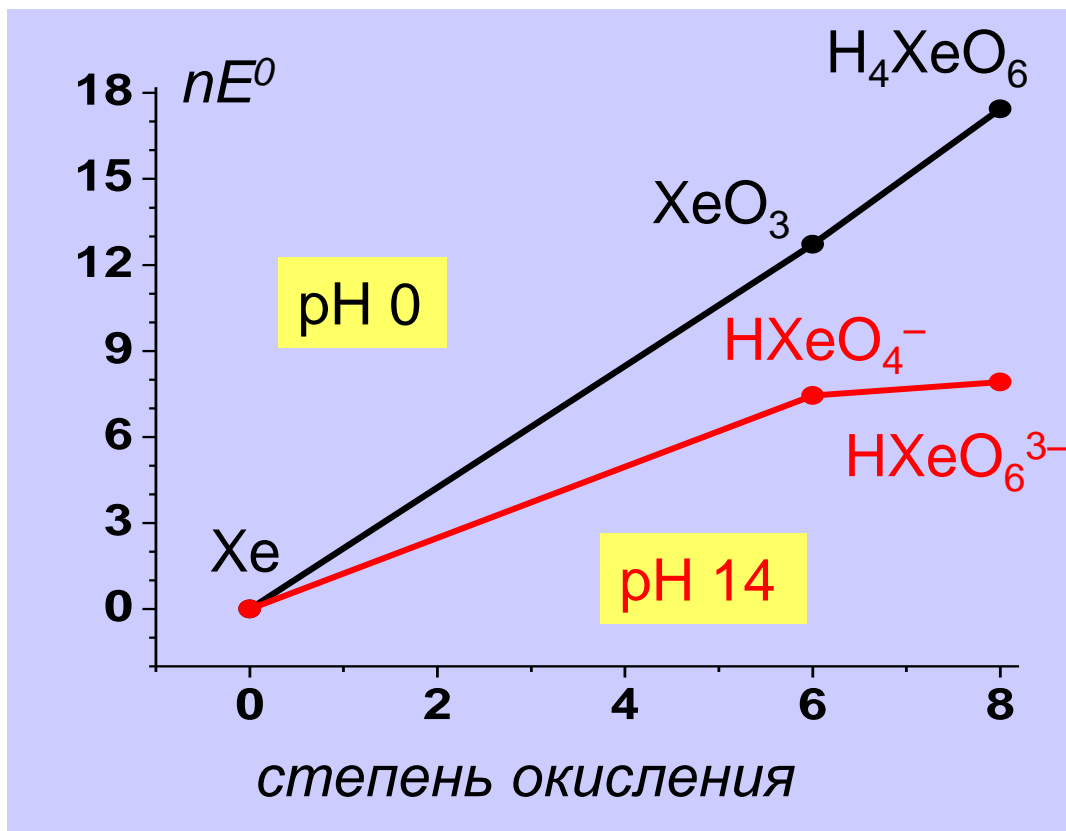
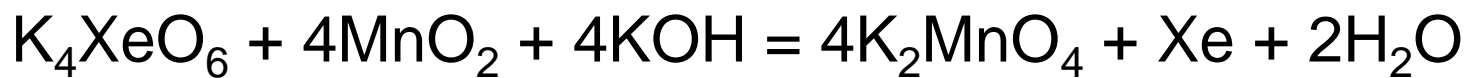
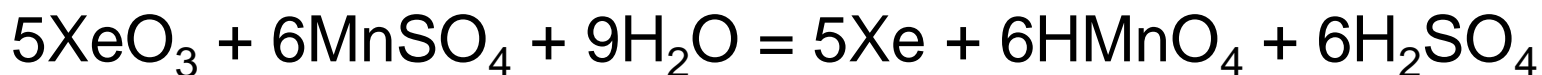


3. Свойства

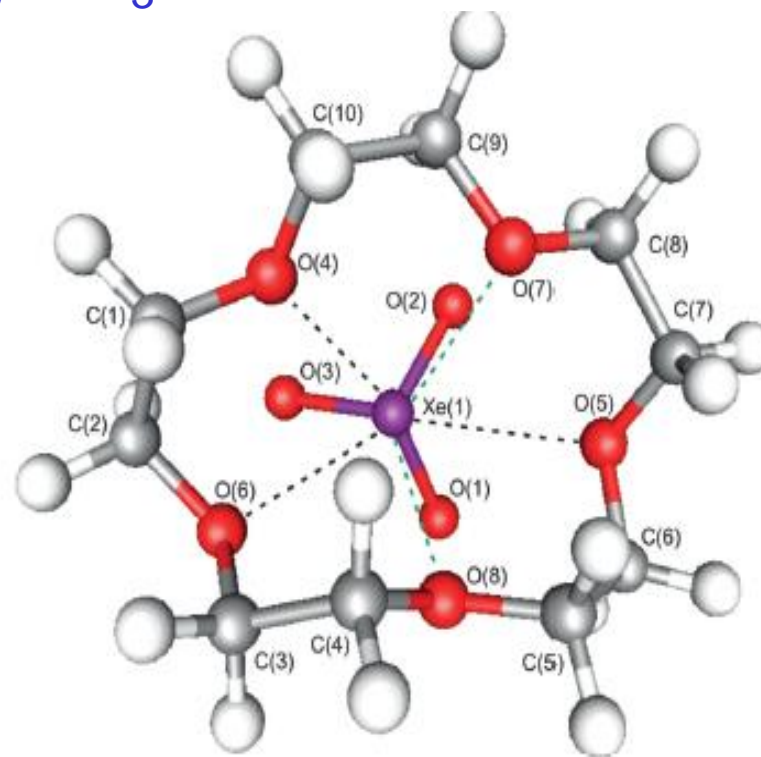
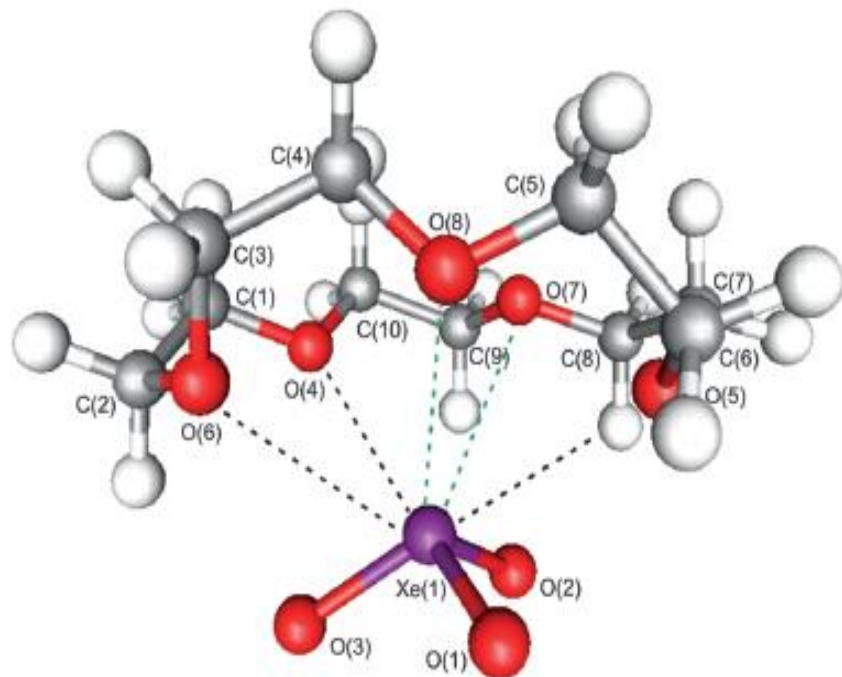


Кислородные соединения Хе

4. Окислители



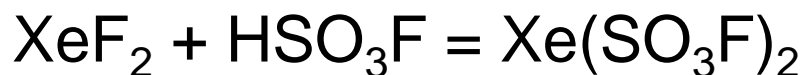
Кислородные соединения Хе



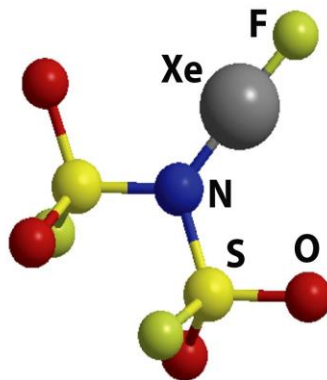
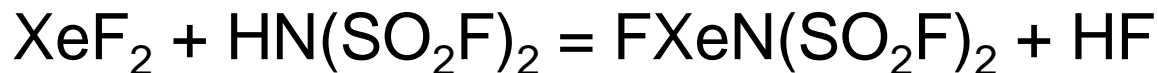
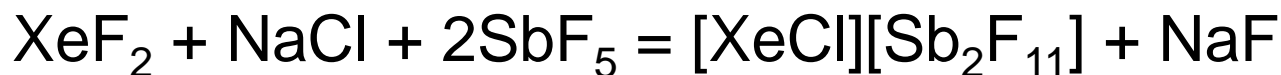
Окислитель, но не взрывает!

Другие соединения Хе

1. Соли Хе²⁺



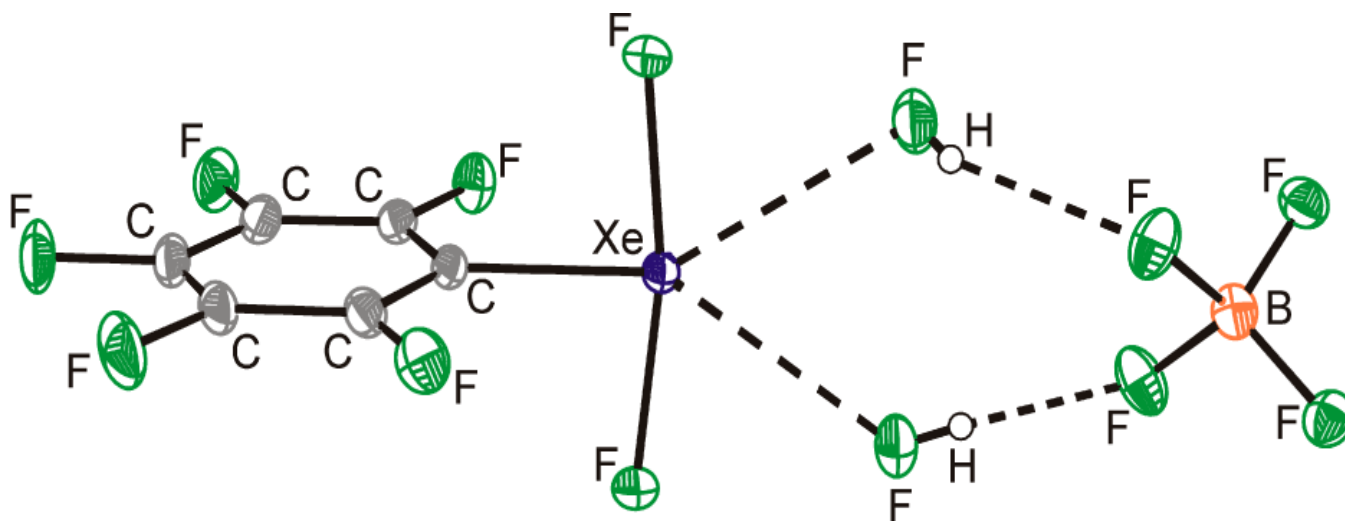
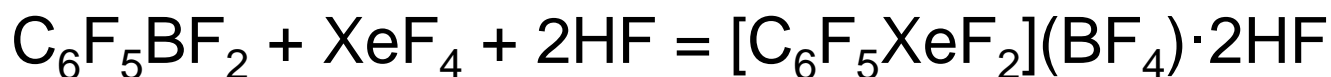
2. Соединения со связью Хе–Cl, Хе–N



$\text{FXeN}(\text{SO}_2\text{F})_2$

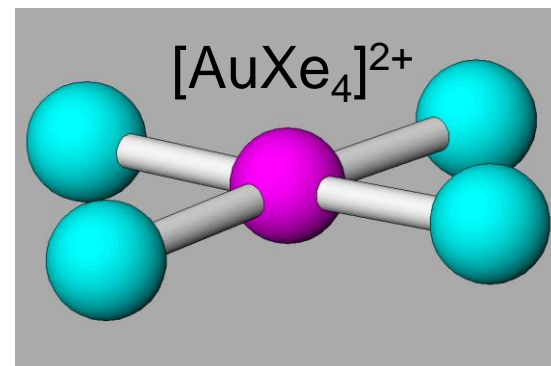
Другие соединения Хе

3. Комплексные соединения



Другие соединения Хе

4. Соединения с d-металлами



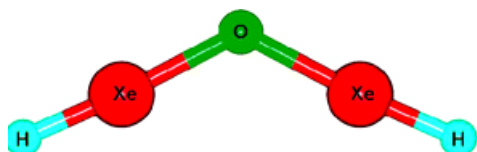
$$d(\text{Au}-\text{Xe}) = 274 \text{ пм}$$

5. Комплексы Xe_2^+



Xe_2^+ $d(\text{Xe}-\text{Xe}) = 309 \text{ пм}$
парамагнитен
устойчив до $-60 \text{ }^\circ\text{C}$

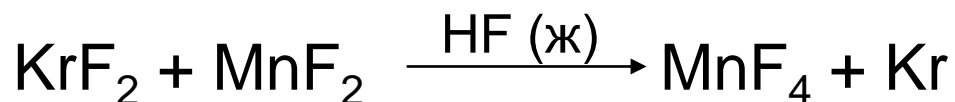
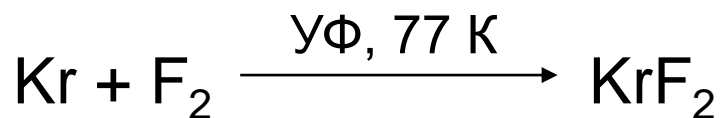
6. «Гидриды» Хе



Соединения Kr, Rn

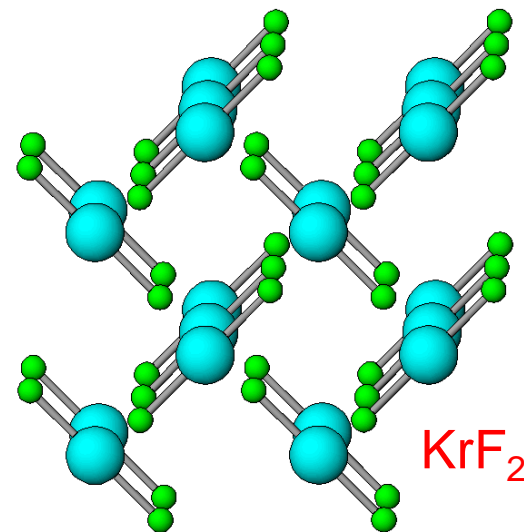
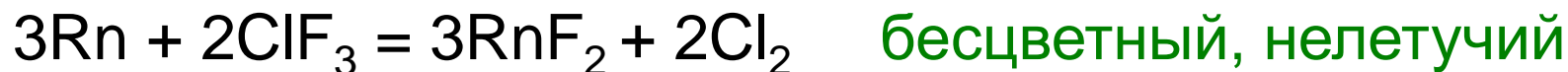
1. Для Kr известны только дифторид и его производные
2. KrF_2 – белый, твердый, т.разл. $\approx 25^\circ\text{C}$

$$\Delta_f H^0_{298} = +60 \text{ кДж/моль}$$



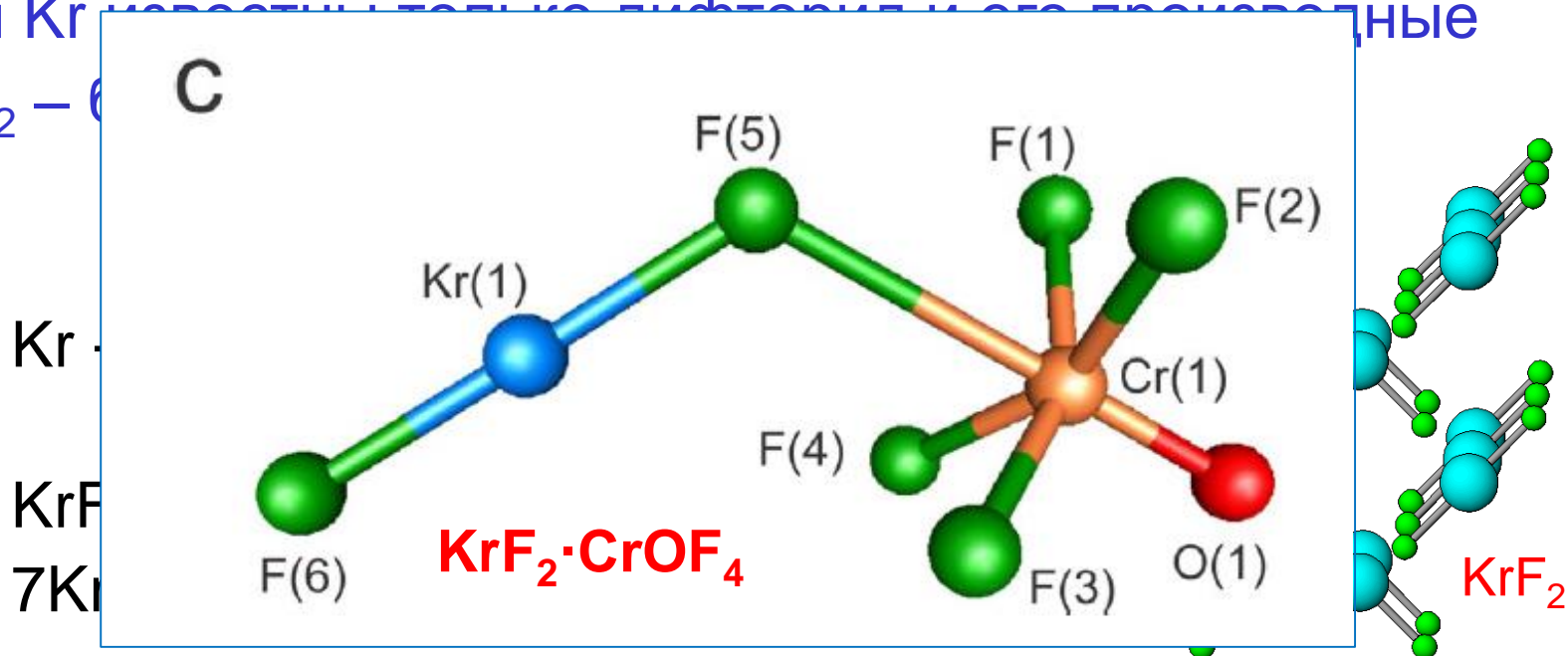
3. Соединения Rn мало изучены

Rn – α -эмиттер \implies разлагает соединения



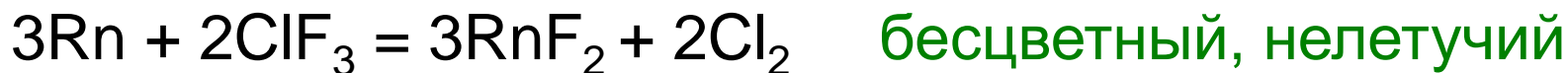
Соединения Kr, Rn

1. Для Kr известны только дифторид и его производные
2. KrF_2 –

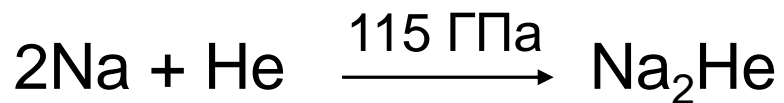


3. Соединения Rn мало изучены

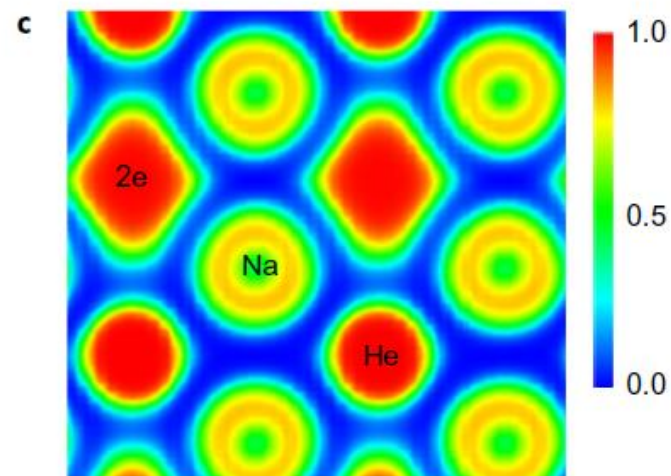
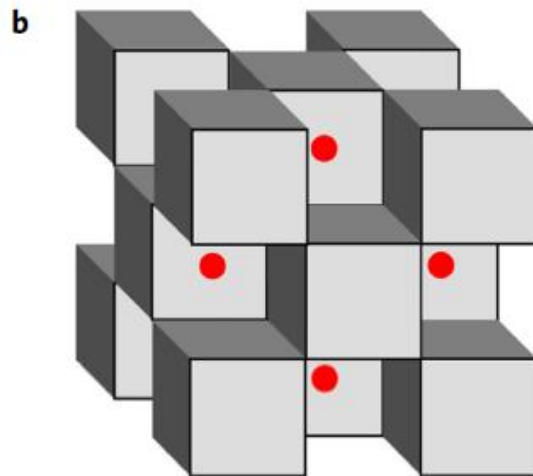
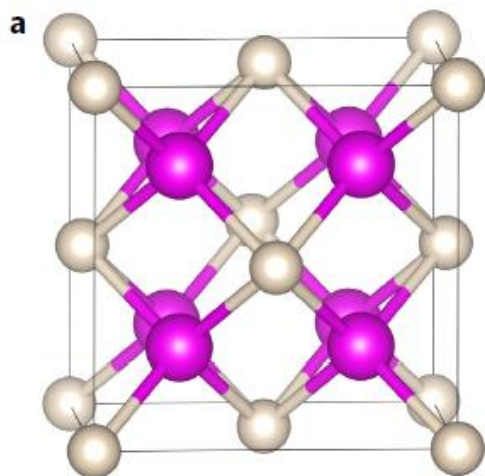
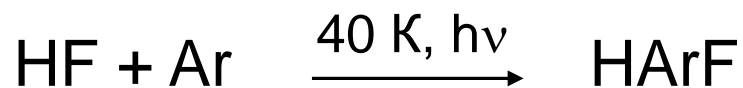
Rn – α -эмиттер \implies разлагает соединения



Соединения He, Ar



«Электрид» $(\text{Na}_2\text{He}^0)(\text{e}^-)_2$



Nature Chemistry, 2017, DOI: 10.1038/NCHEM.2716