

# Благородные газы Элементы 18 группы

Лекция 27

# Элементы 18 группы

1      2                              13   14   15   16   17   18

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

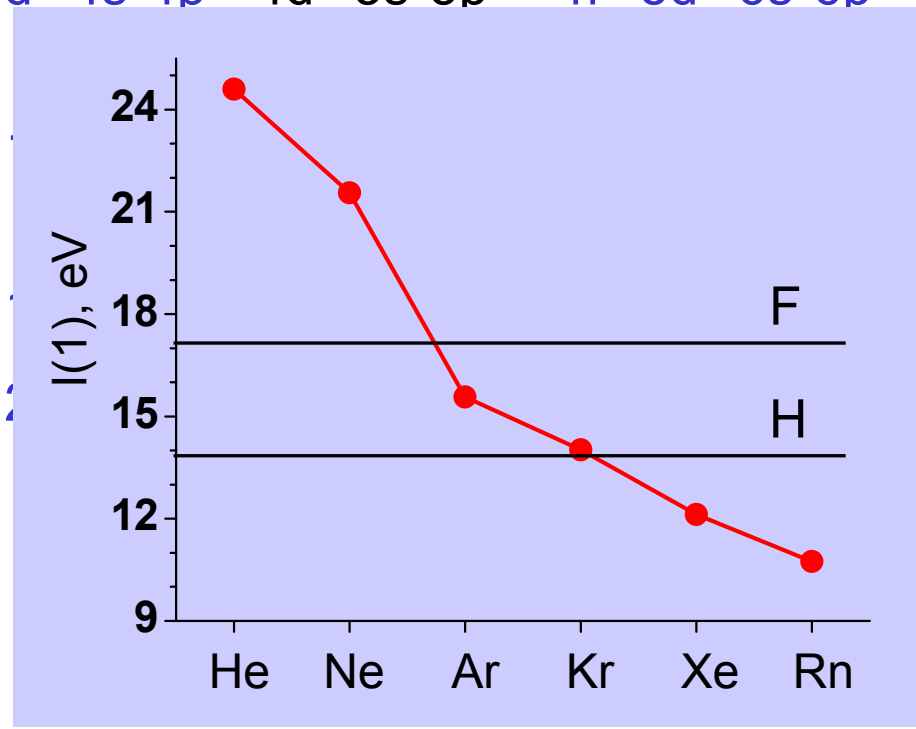
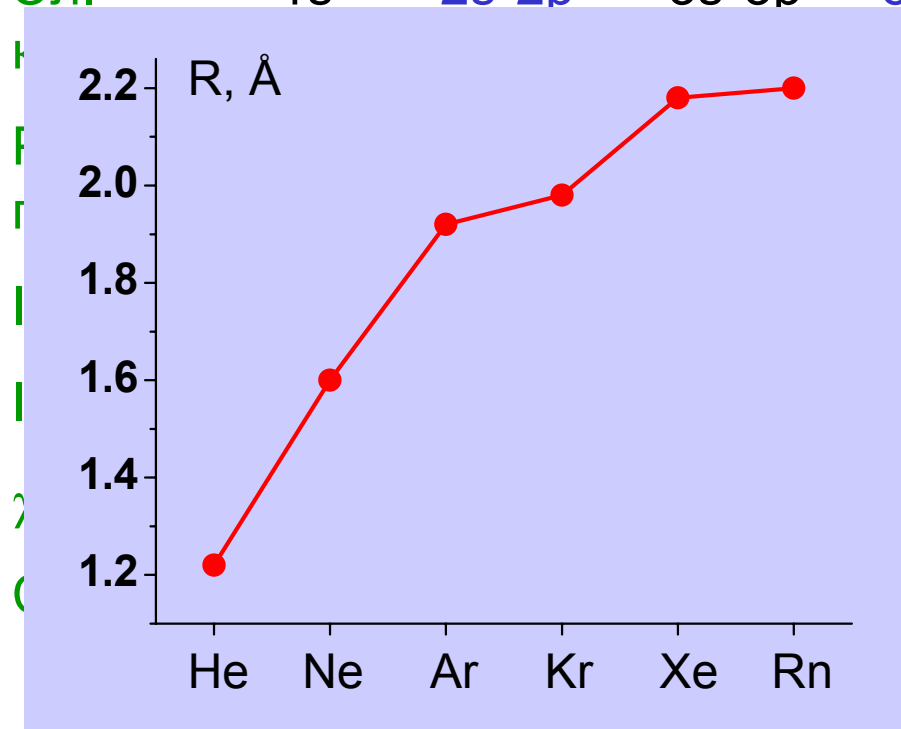
He Ne Ar Kr Xe Rn

Ат. N

2 10 18 36 54 86

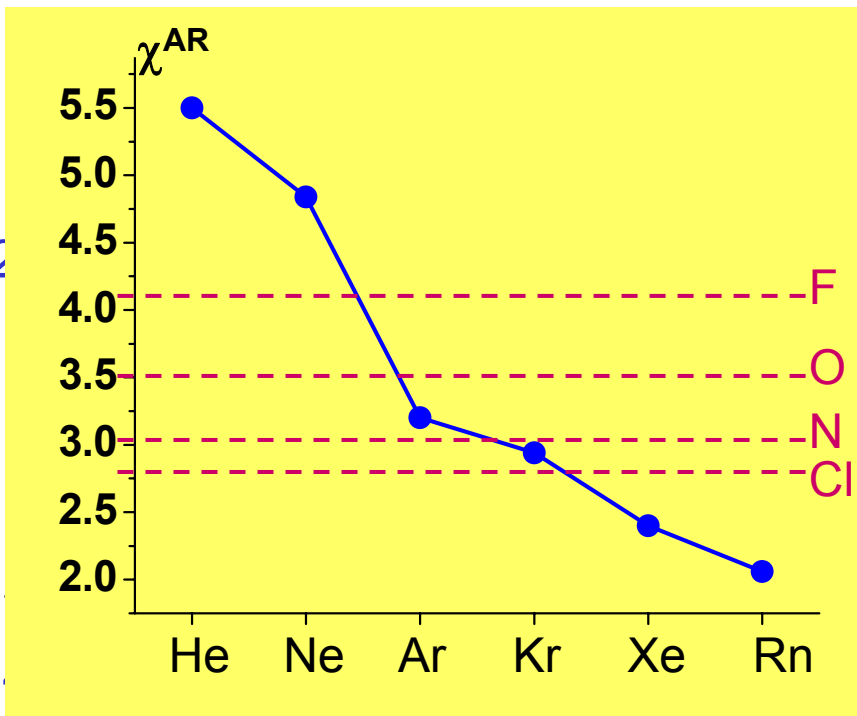
Эл.

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



# 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	21.5	16.8	15.2	11.7	10.75
$I_2$ (эВ)	54.42	42.0	30.0	27.0	21.0	21.80
$\chi^{AR}$	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)	—	-269	-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 Н <sub>2</sub> О)	8.6	10.5	33.6	59.4	108.0	230

# Физические свойства Ng

He

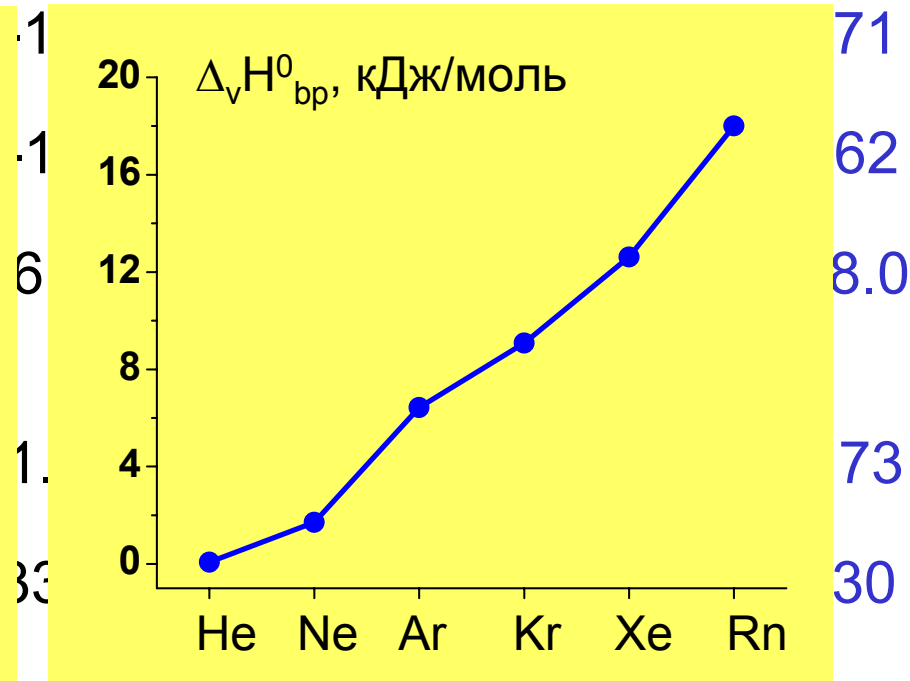
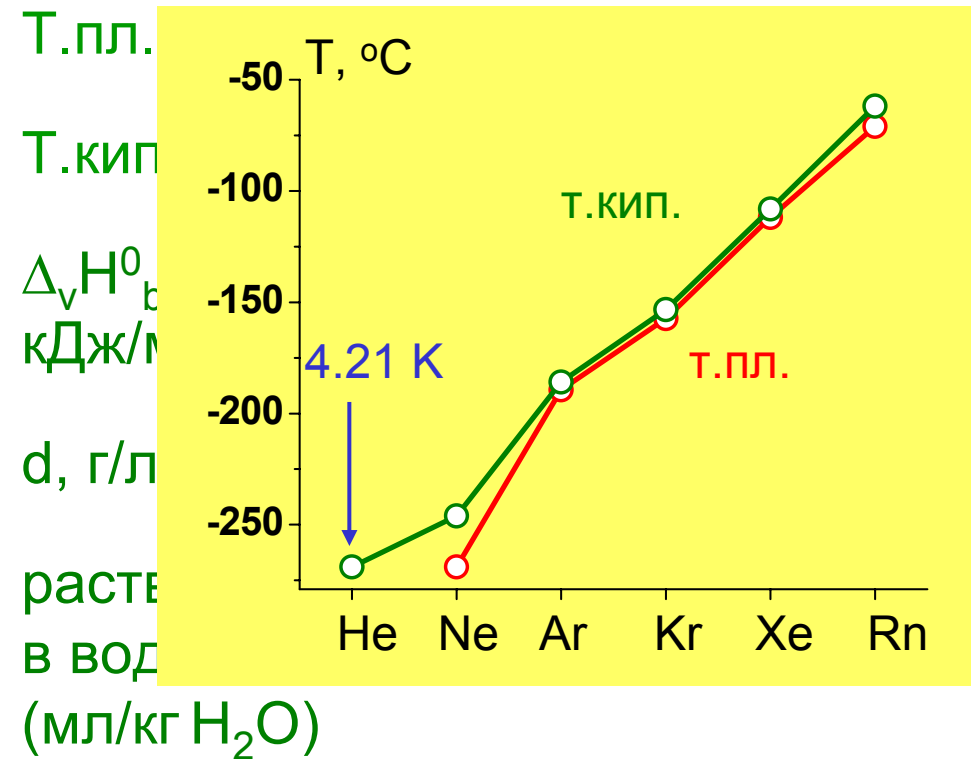
Ne

Ar

Kr

Xe

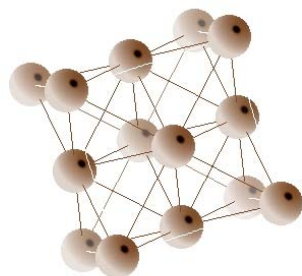
Rn



# Физические свойства Ng

He Ne Ar Kr Xe Rn

Т.пл. (°C)	—	-269	-189	-157	-112	-71
Т.кип. (°C)	-268.94	-246	-185	-153	-108	-62
$\Delta_v H^0_{бр}$ 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 Н <sub>2</sub> О)	8.6	10.5	33.6	59.4	108.0	230

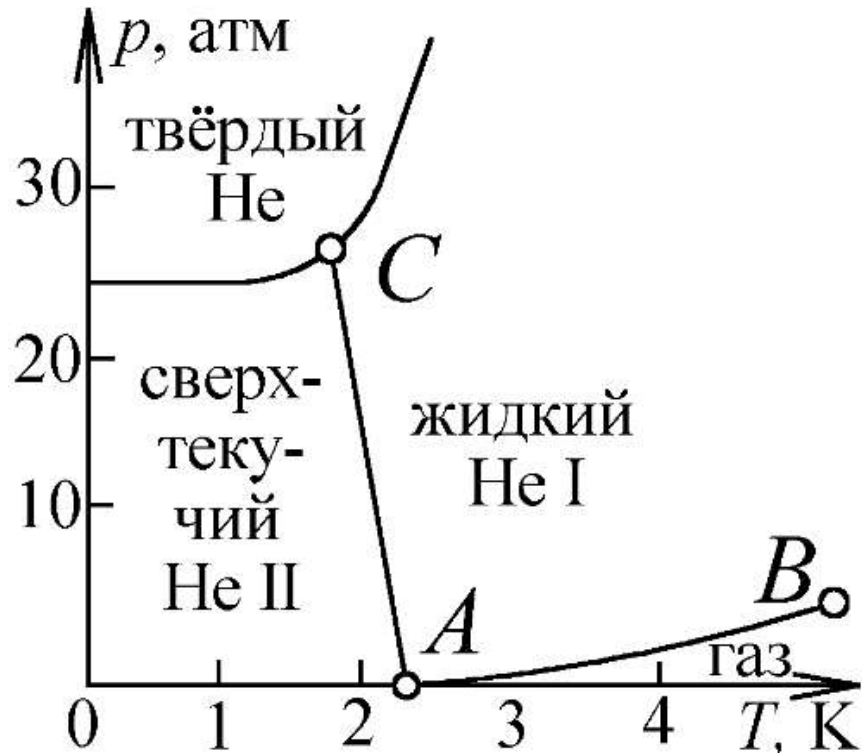


Ng одноатомны в газовой и жидкой фазах, имеют кристаллическую решетку меди в твердой фазе.



# Особенности He

He демонстрирует особый тип поведения при низких  $t^\circ$



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

He-II – сверхтекучесть, высокая теплопроводность

# Открытие Ng

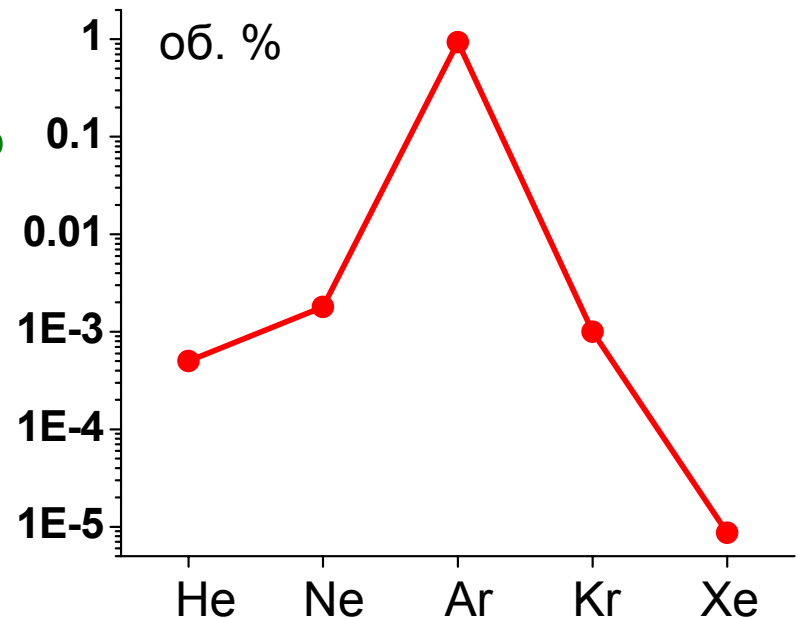
1. **Аргон** (ленивый, недеятельный)  
непрореагировавший остаток воздуха  
Рамсэй, Рэлей, 1892
2. **Гелий** (солнечный)  
анализ солнечного спектра. Локьер, 1894
3. **Криптон** (скрытный, секретный)  
фракционирование воздуха. Рамсэй, 1898
4. **Неон** (новый)  
спектральный анализ фракционированного 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  $\alpha$ -распада, до 7 об. %
2. **Ar** – 0.93% в атмосфере
3. **Ne, Kr, Xe** – следовые количества в атмосфере
4. **Rn** – в продуктах распада  $^{238}\text{U}$

Содержание Ng в атмосфере, %

<b>He</b>	0.00052
<b>Ne</b>	0.0018
<b>Ar</b>	0.93
<b>Kr</b>	0.0011
<b>Xe</b>	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. XeF<sub>2</sub> – как лабораторный окислитель
7. Xe – в ракетном топливе нового поколения

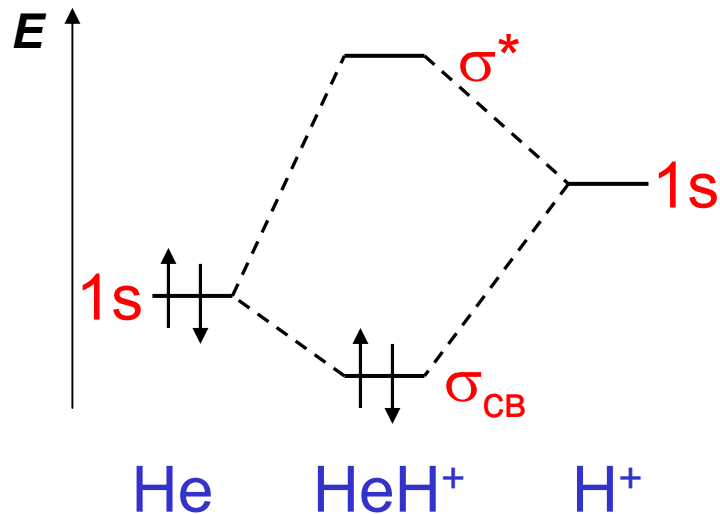
# Соединения Ng

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<sup>+</sup>

впервые получен в 1925 г.



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



стремление к распаду  
с образованием He<sup>0</sup>

2. Гомоатомные катионы



E<sub>дисс.</sub>  
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

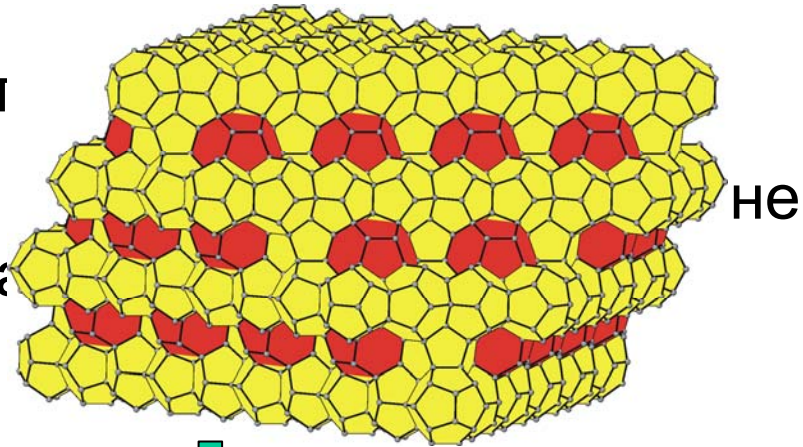
2. Типы клатратов **Ng**:

а) с водой	$24\text{Ng}@136\text{H}_2\text{O}$	Ar—Rn
	$8\text{Ng}@46\text{H}_2\text{O}$	Ar—Rn
б) с гидрохиноном	$\text{Ng}@3\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	Ar—Xe
в) с фенолом	$\text{Ng}@4\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	Xe, Rn
	$\text{Ng}@3\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	Ar, Kr
г) с пара-хлорфенолом	$\text{Ng}@3\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}(\text{OH})$	Xe, Rn
д) с толуолом	$\text{Ng}@2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	Rn

# Клатраты Ng

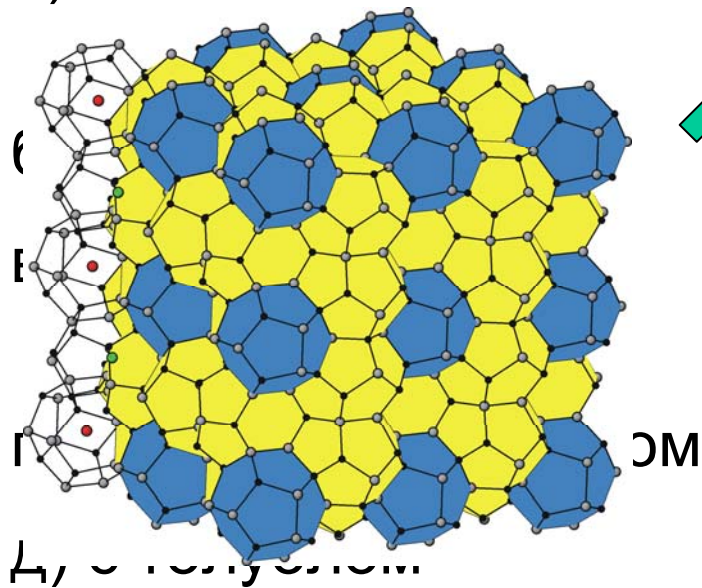
1. Клатраты построены по т

**Ng** – гость, заключен  
связанный с ним кова



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 Hg при 0 °C	98	14.5	1.15	0.4

увеличение устойчивости

5. Получение:

совместная кристаллизация при высоком давлении

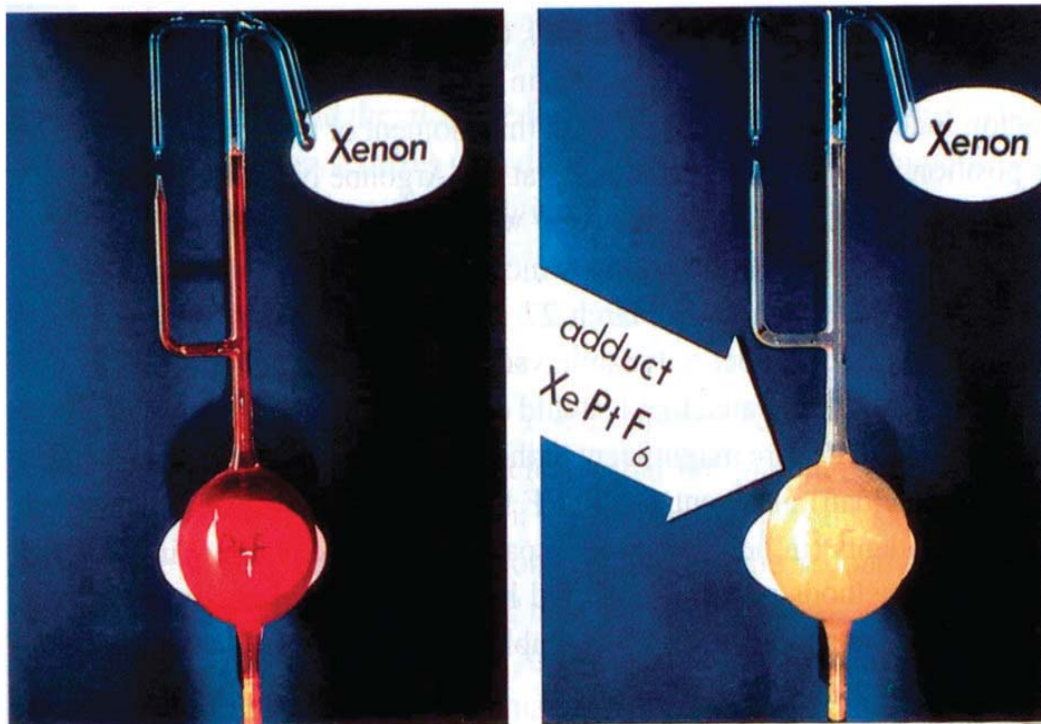
# Открытие химии Хе

1. Первое истинное соединение Ng (Бартлетт, 1962)



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

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

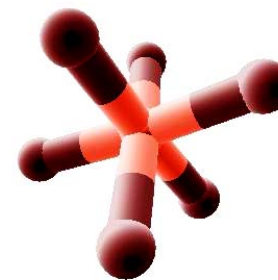
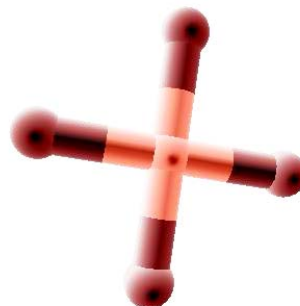


Эксперимент  
Бартлетта

# Фториды Хе

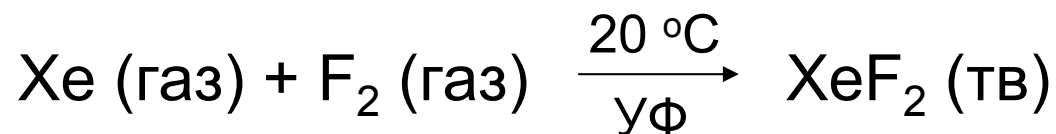
2. Фториды Хе – наиболее стабильные соединения Хе

	$\text{XeF}_2$	$\text{XeF}_4$	$\text{XeF}_6$
Т.пл., °С	140	117	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

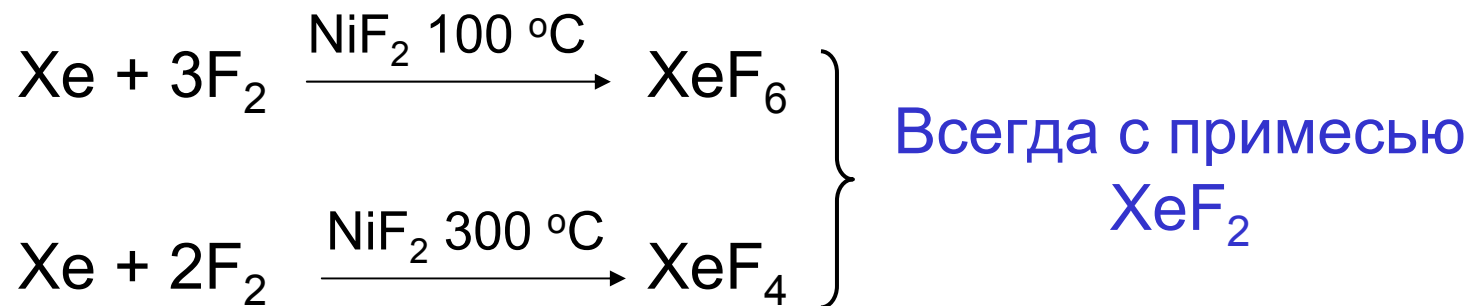


# Фториды Хе

## 3. Получение

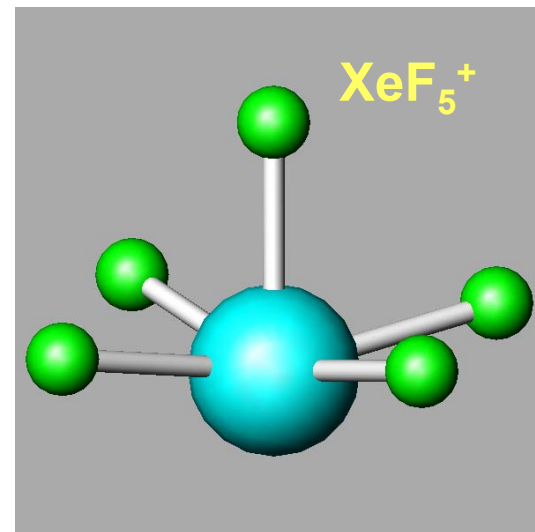
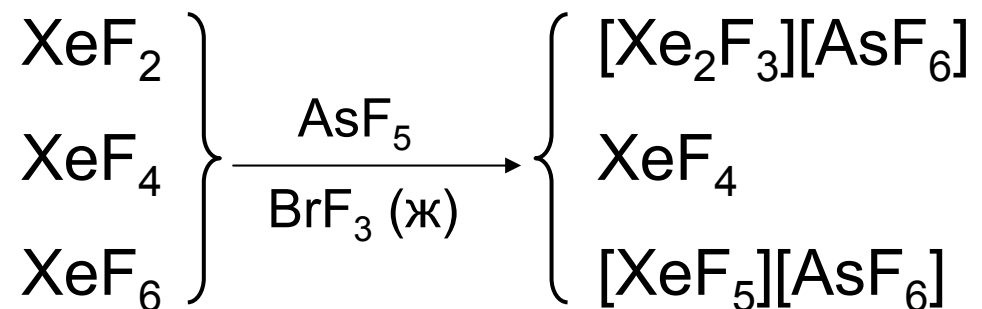


$$\Delta_r H_{298}^0 = -175 \text{ кДж/моль}$$

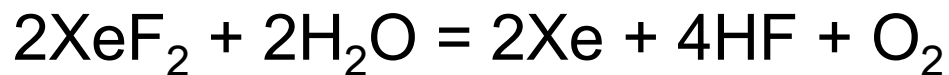


# Фториды Хе

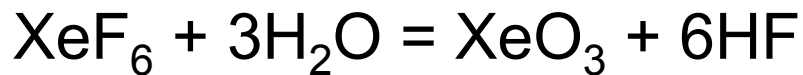
## 4. Разделение



## 5. Гидролиз



медленно

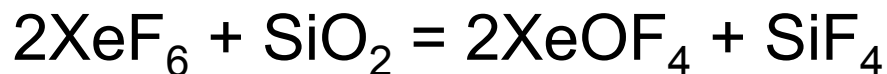
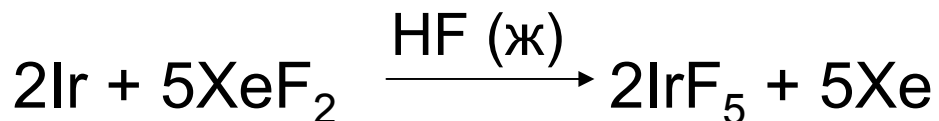
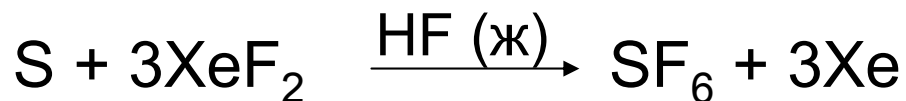


# Фториды Хе

## 6. Фторирующие агенты, окислители



только в лаборатории

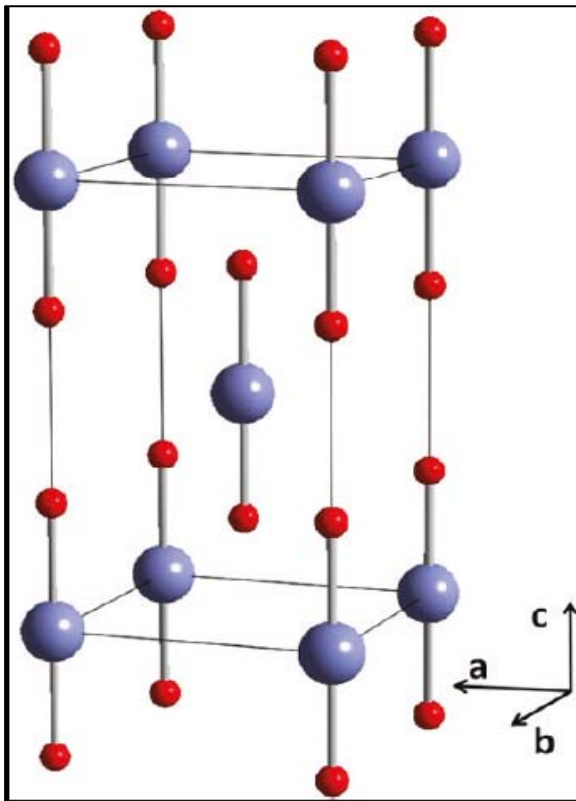


не red/ox !

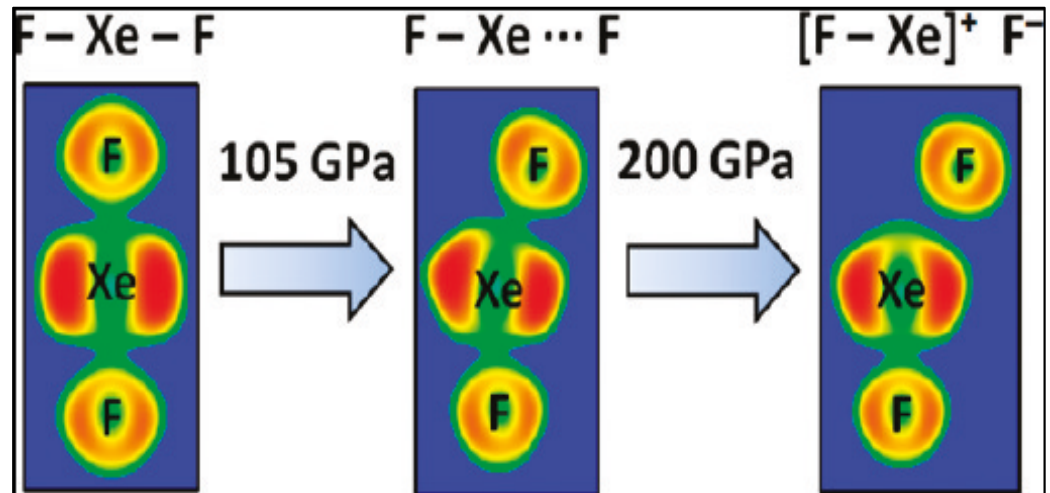
# Фториды Хе

## 7. Строение $\text{XeF}_2$

Строение всех фторидов Хе → метод Гиллеспи

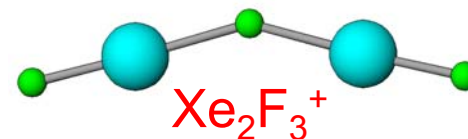
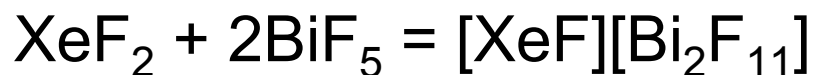
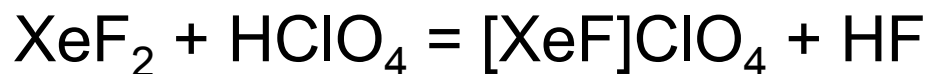
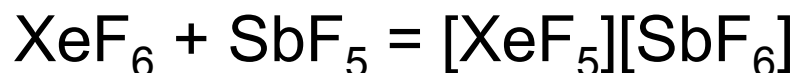
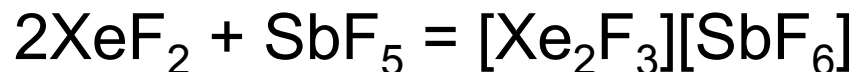


Ионизация под давлением

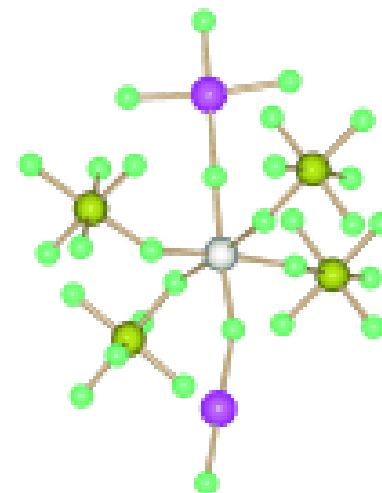
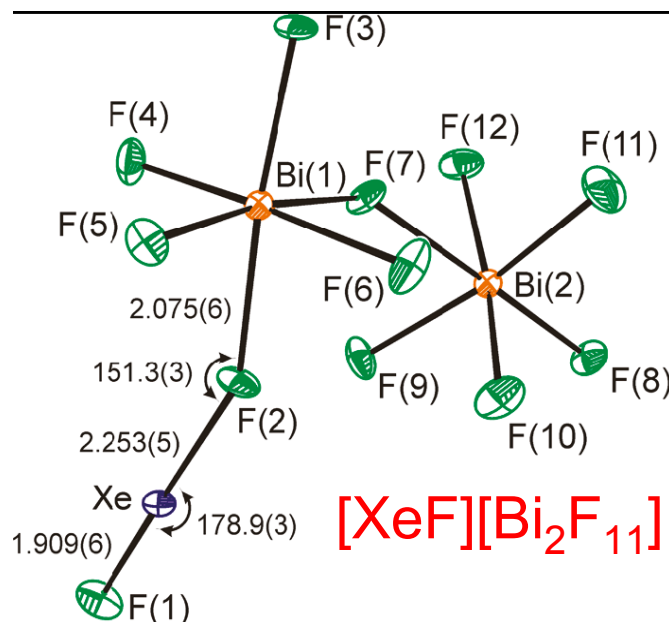


# Фторокомплексы Хе

## 1. Фторокатионы Хе

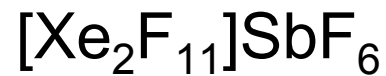
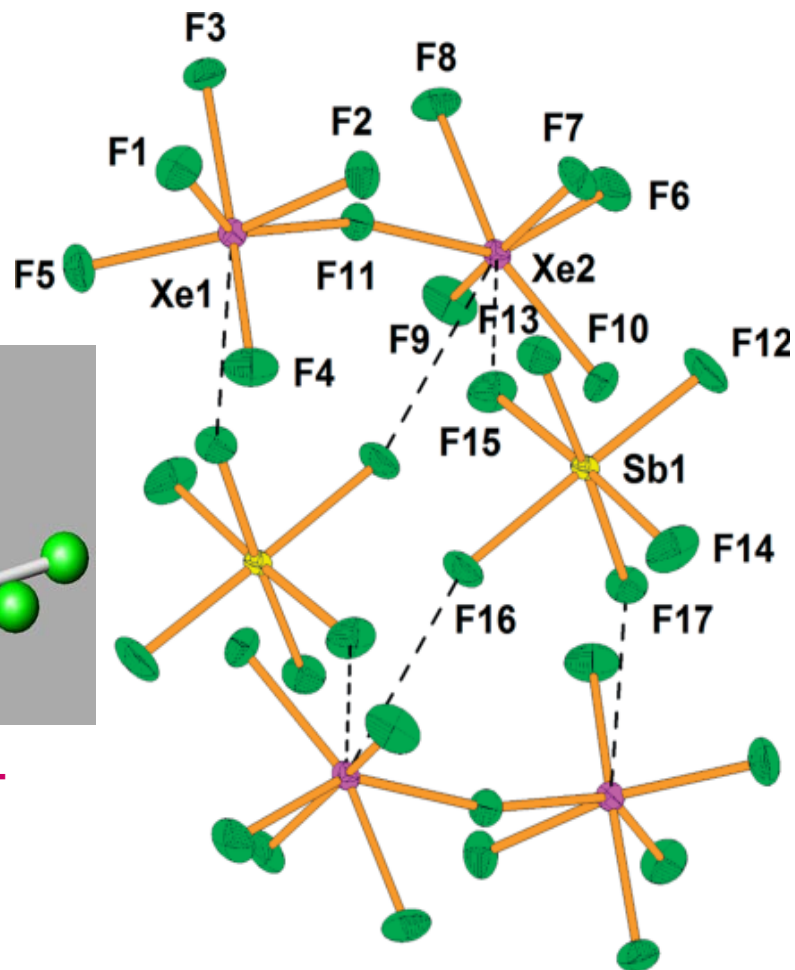
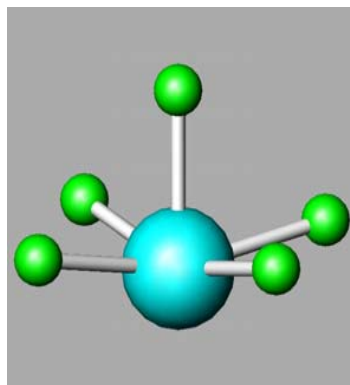
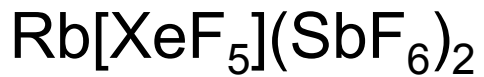
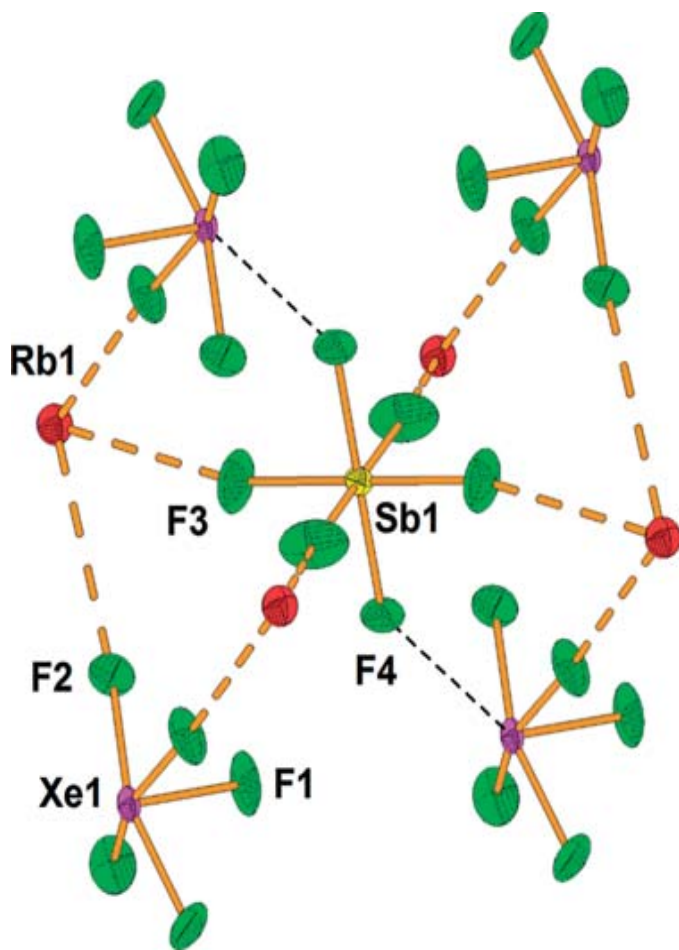


(77 K)



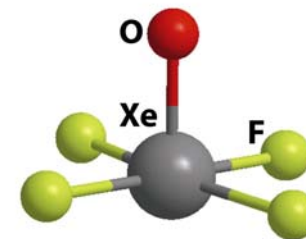
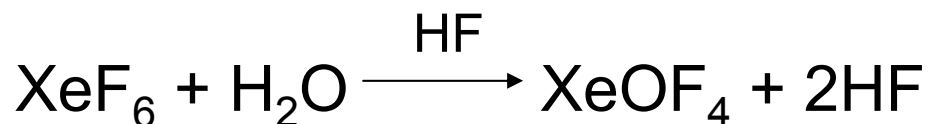


# Фторокомплексы Хе



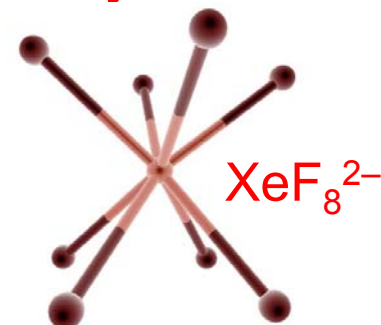
# Фторокомплексы Хе

## 2. Оксофториды Хе



XeOF<sub>4</sub>

УСТОЙЧИВ



XeF<sub>8</sub><sup>2-</sup>

## 3. Фтороксенаты



# Кислородные соединения Хе

## 1. Оксиды Хе



бесцветные кристаллы  
нелетуч

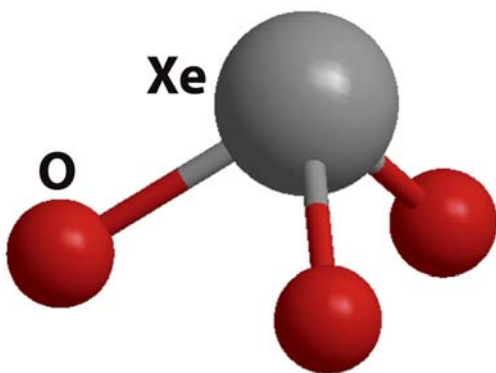
$$\Delta_f H^0_{298} = +402 \text{ кДж/моль}$$



светло-желтый газ  
неустойчив

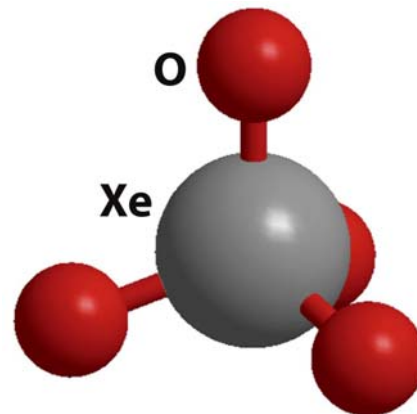
$$\Delta_f H^0_{298} = +642 \text{ кДж/моль}$$

очень взрывчатые вещества !



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

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

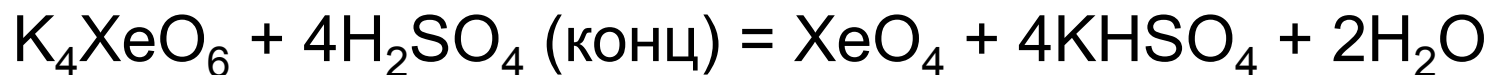
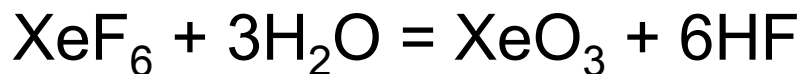


$$d(\text{Xe}-\text{O}) = 174 \text{ пм}$$

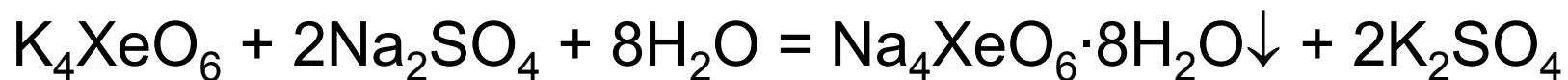
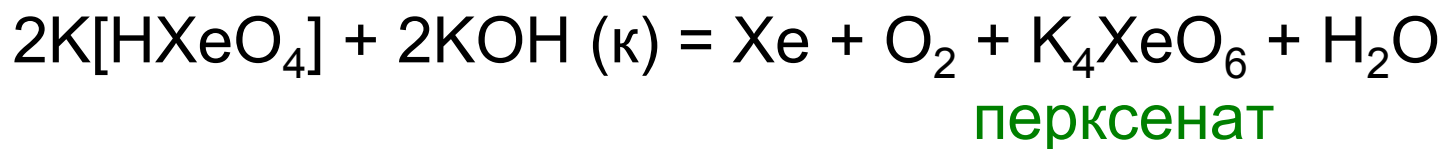
$$\angle(\text{O}-\text{Xe}-\text{O}) = 109.45^\circ$$

# Кислородные соединения Хе

## 2. Получение

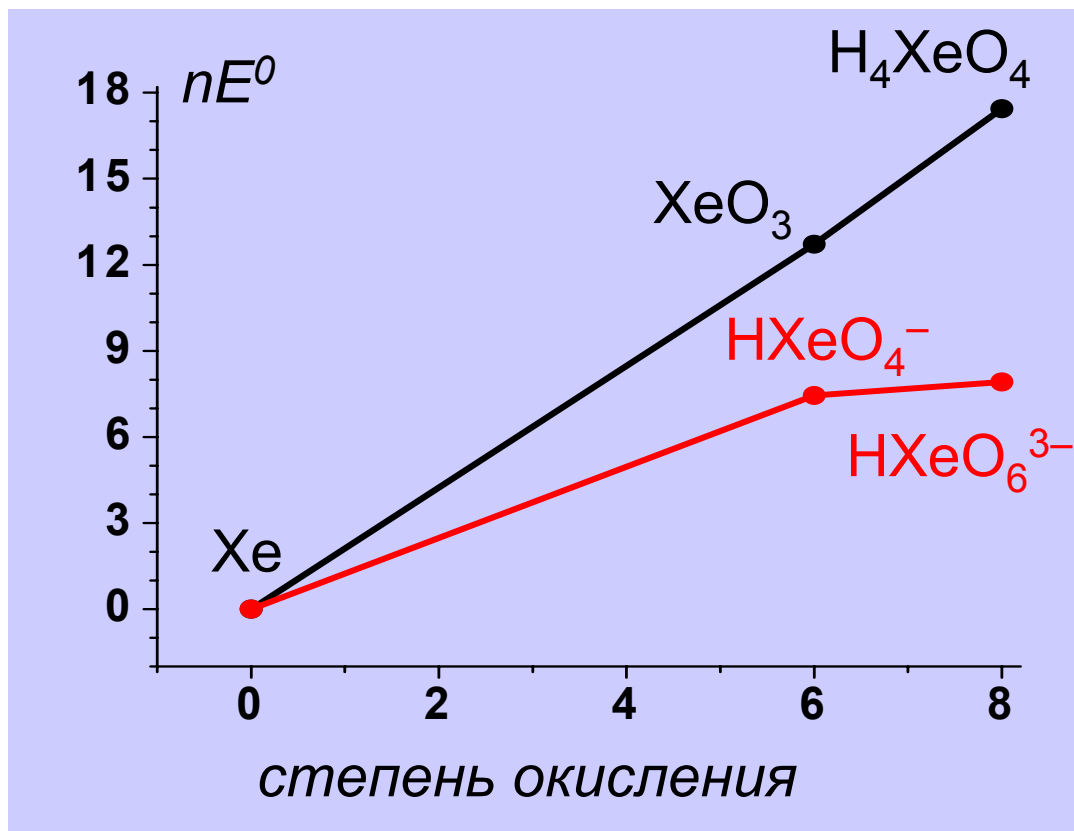
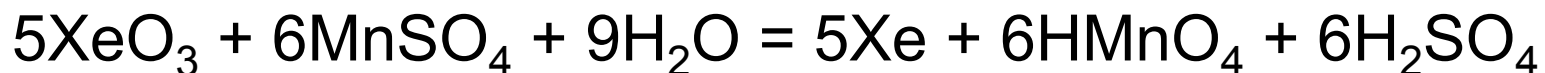


## 3. Свойства



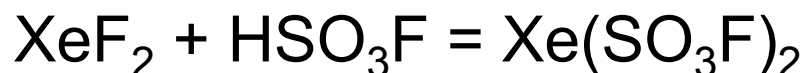
# Кислородные соединения Хе

## 4. Окислители

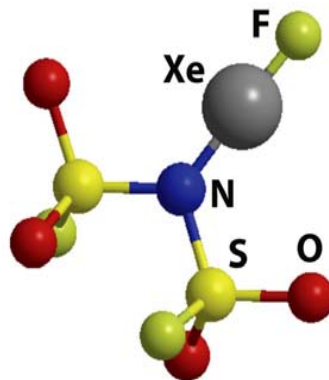
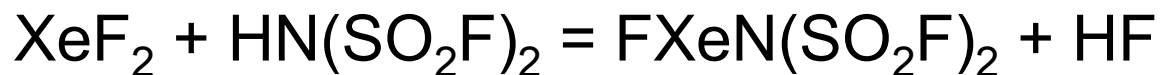
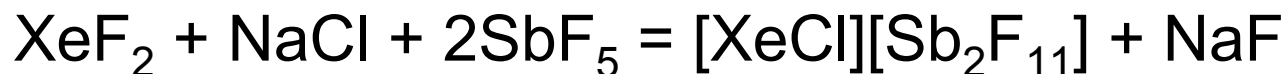


# Другие соединения Хе

## 1. Соли Хе<sup>2+</sup>



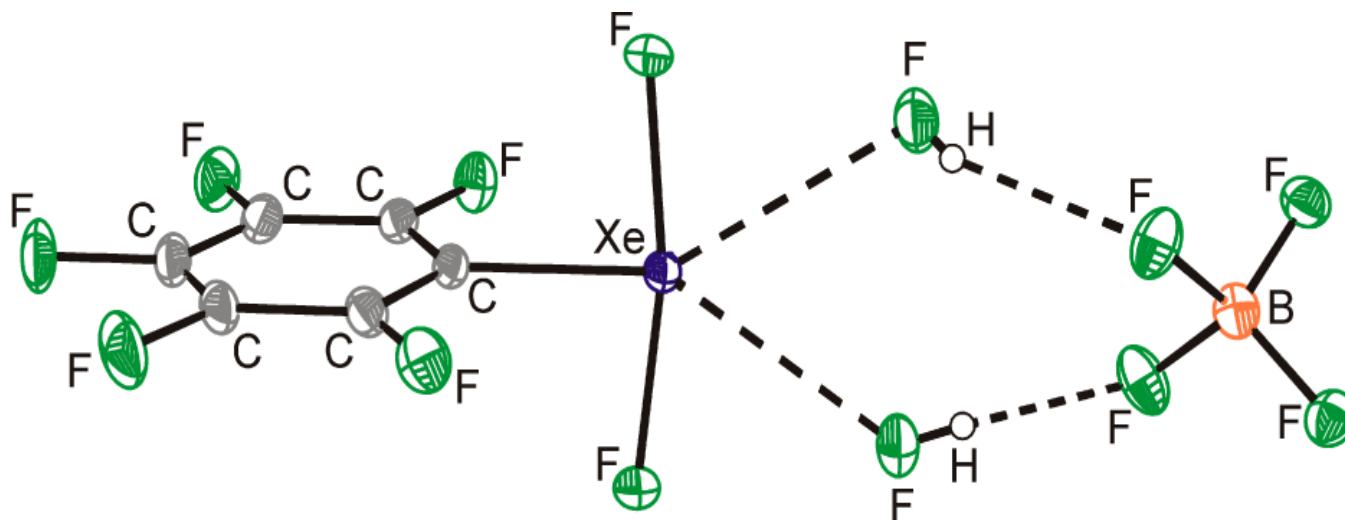
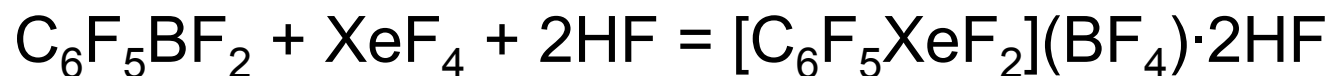
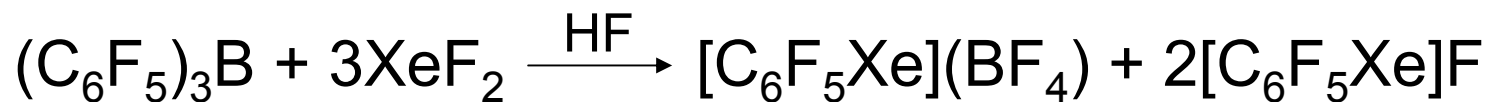
## 2. Соединения со связью Хе–Cl, Хе–N



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

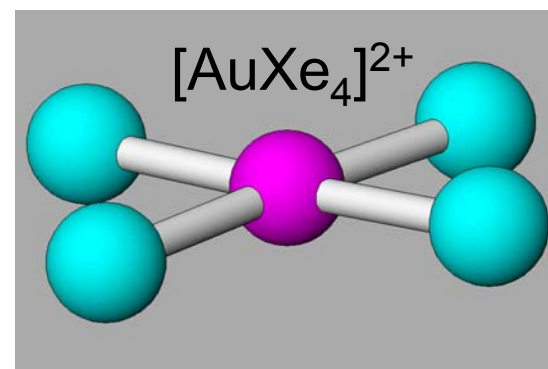
# Другие соединения Хе

## 3. Комплексные соединения



# Другие соединения Хе

## 4. Соединения с d-металлами



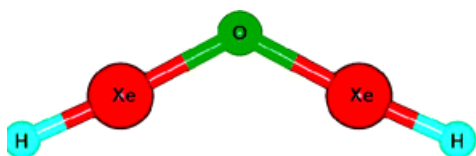
$d(\text{Au}-\text{Xe}) = 274 \text{ пм}$

## 5. Комплексы $\text{Xe}_2^+$



$\text{Xe}_2^+$   $d(\text{Xe}-\text{Xe}) = 309 \text{ пм}$   
парамагнитен  
устойчив до  $-60 \text{ }^\circ\text{C}$

## 6. «Гидриды» Хе

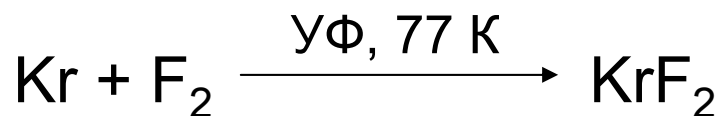




# Соединения Kr, Rn

1. Для Kr известны только дифторид и его производные
2.  $\text{KrF}_2$  – белый, твердый, т.разл.  $\approx 25^\circ\text{C}$

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



3. Соединения Rn мало изучены

Rn –  $\alpha$ -эмиттер  $\implies$  разлагает соединения

