

# Vzácné plyny

Helium, neon, argon, krypton, xenon, radon

**He, Ne a Ar** netvoří žádné známé stabilní sloučeniny.

Sloučeniny **Kr a Xe** jsou známy.

**Rn** je patrně schopen tvořit stabilní fluoridy, případně i další sloučeniny, ale vzhledem k tomu, že nemá žádné stabilní izotopy, nelze očekávat valný význam těchto sloučenin.

## Vzácné plyny - vlastnosti

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
atomové číslo	2	10	18	36	54	86
relativní atomová hmotnost	4,00260	20,179	39,948	83,80	131,29	222
teplota tání °C	-	-248,61	-189,37	-157,2	-111,8	-71
teplota varu °C	-268,93	-246,06	-185,86	-153,35	-108,13	-62
I. ionizační potenciál (eV)	24,58	21,56	15,76	14,00	12,13	10,75
výparné teplo (kJ/mol)	0,08	1,74	6,52	9,05	12,65	18,1
rozp. ve vodě (cm <sup>3</sup> /kg)	8,61	10,5	33,6	59,4	108,1	230

# Vzácné plyny - výskyt

## Helium:

druhý nejrozšířenější prvek v nám známé oblasti vesmíru (23%).

Vzniká v nitrech hvězd jako produkt jaderné fuze atomů vodíku.

Helium, které se vyskytuje na Zemi, je stejně jako  $^{40}\text{Ar}$  produktem radioaktivního rozpadu ( $^4\text{He}$  vzniká  $\alpha$ -rozpadem z těžkých prvků,  $^{40}\text{Ar}$  vzniká z  $^{40}\text{K}$  záchytem elektronu tzv. K-záchytem).

Vzácné plyny tvoří asi 1 % zemské atmosféry.

He se levněji získává ze zásob zemního plynu po zkapalnění ostatních složek. Jeho obsah značně kolísá podle naleziště plynu v rozsahu 0,4-7 %.

Neon, argon, krypton, xenon- ve vzduchu

Radon se získává jako produkt radioaktivního rozpadu Ra.

Využití Rn je pro jeho krátký poločas rozpadu (3,824 dne) značně omezeno.

Radon rovněž představuje určitý problém související s životním prostředím. (tzv. radioaktivní emanace, uvolňován z hornin (např. ze žuly) a může se nahromadit ve škodlivých koncentracích v obytných prostorech.

# Vzácné plyny - použití

**Využití He a Ar** spočívá zejména v jejich inertnosti, zejména v metalurgii při chemických syntézách - vytváření inertní atmosféry např. při svařování.

## Helium

- jako nosný plyn v plynové chromatografii a
- má stále větší význam v souvislosti s praktickým využíváním supravodivosti, protože má nejnižší teplotu varu ze všech prvků a slouží tedy jako chladivo v kryotechnice
- má současně v plynném stavu vysokou teplotní vodivost  $\Rightarrow$  chladicí medium ve vysokoteplotních jaderných reaktorech.

# Vzácné plyny - klathráty

Název tohoto typu látek je odvozen z latinského *clathratus* (uzavřený do klece).

## Pojem hostitele a hosta

Tvoří je **Ar, Kr, a Xe** (host) ale také jiné, molekulární plyny ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ), případně i jiné molekuly.

Jedná se o zvláštní uspořádání molekul v krystalu „**hostitele**“, kde subsystém vazeb vytváří dutiny, do kterých mohou být uzavřeny atomy, nebo molekuly obecně různých látek, které jsou v nich pak vázány pouze slabými van der Waalsovskými silami.

Tyto látky mají nestechiometrické složení, které se blíží nějaké limitní hodnotě a nepovažujeme je za sloučeniny vzácných plynů ve smyslu tvorby chemické vazby.

## Vzácné plyny - klathráty

Klathráty jsou relativně stálé, ale plyn se z nich uvolňuje při teplotě tání.

Vznikají krystalizací z vody nasycené plynem za tlaku 1- 4 MPa. Jejich praktické použití je spojeno s potřebou zabránit úniku radioaktivních izotopů vzácných plynů, které vznikají v jaderných reaktorech.

Za vysokého tlaku se mohou tvořit klathráty, které obsahují až 20 % argonu.

Látkou, která vytváří klathráty s Ar, Kr, a Xe je například **hydrochinon**.

Jejich složení se blíží limitní hodnotě poměru  
**plyn : hydrochinon 1:3.**

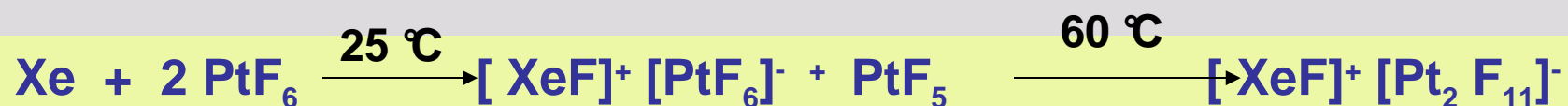
Další příklady: **8Kr. 46 H<sub>2</sub>O**

# Vzácné plyny – sloučeniny vzácných plynů

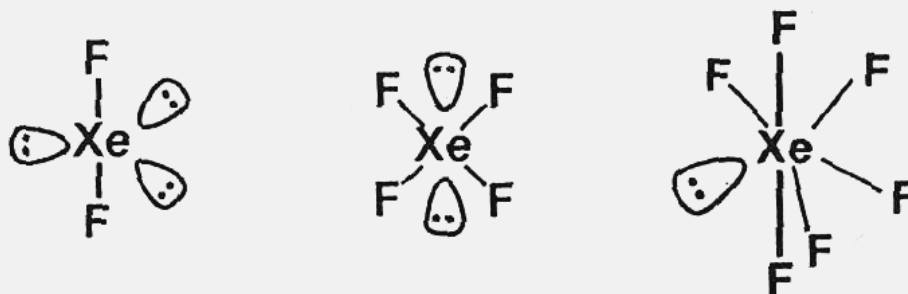
Stabilní izolovatelné chemické sloučeniny, charakterizovatelné jako chemická individua, tvoří pouze Kr a Xe.

Sloučeniny radonu lze těžko izolovat pro jeho vysokou aktivitu, která je příčinou jejich rychlé radiolýzy.

N. Bartlettem a D.H. Lochmanem v roce 1962, kdy byla připravena reakcí Xe s PtF<sub>6</sub> první jeho skutečná sloučenina .



Po tomto objevu však byly relativně rychle za sebou připraveny fluoridy XeF<sub>2</sub> a XeF<sub>4</sub>. Tyto reakce pak představují skutečný počátek chemie vzácných plynů.



Obr.č. 10.1. Fluoridy xenonu

# Vzácné plyny – sloučeniny xenonu

Oxidační stav	Vzorec	Teplota tání (°C)	Stereochemie	
II	XeF <sub>2</sub>	129	D <sub>∞h</sub>	lineární
IV	XeF <sub>4</sub>	117,1	D <sub>4h</sub>	čtvercová
VI	XeF <sub>6</sub>	49,5		deformovaný oktaedr
	XeOF <sub>4</sub>	-46	C <sub>4v</sub>	čtvercová pyramida
	XeO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	30,8	C <sub>2v</sub>	
	CsXeOF <sub>5</sub>			deformovaný oktaedr
	KXeO <sub>3</sub> F			čtvercová pyramida
	XeO <sub>3</sub>	exploduje	C <sub>3v</sub>	pyramidální
VIII	XeO <sub>4</sub>	-35,9	T <sub>d</sub>	tetraedr
	XeO <sub>3</sub> F <sub>2</sub>	-54,1	D <sub>3h</sub>	trigonálně bipyramidální
	Ba <sub>2</sub> XeO <sub>6</sub>	>300 rozklad	O <sub>h</sub>	oktaedr



## Vzácné plyny – fluoridy

Připravují se přímou syntézou, přičemž na vzájemném poměru  $\text{Xe:F}_2$ , tlaku a teplotě závisí složení získaného produktu.

Reakce se provádějí v uzavřených niklových nádobách.

Produkty jsou bílé krystalické látky.

$\text{XeF}_2$  komerčně dostupný, nemají tyto látky zatím praktického významu.

Z hlediska základního výzkumu však představují tyto sloučeniny velmi zajímavé objekty, zejména pokud jde o studium vazebných poměrů v nich.

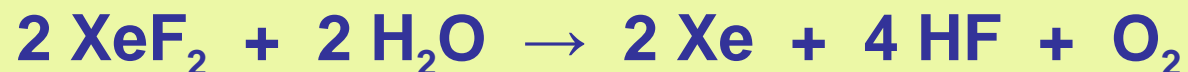
Pokud jde o sloučeniny dalších vzácných plynů, byly popsány některé sloučeniny kryptonu, z nichž nejlépe prostudovanou látkou je  $\text{KrF}_2$ . Stabilní je ovšem jen do teploty kolem  $-153\text{ }^\circ\text{C}$ .

## Vzácné plyny – fluoridy xenonu

### XeF<sub>2</sub>

je lineární, dobře se rozpouští ve vodě a jeho roztoky jsou při teplotě kolem 0 °C a v neutrálním prostředí celkem stálé.

V přítomnosti zásad probíhá rychlá hydrolýza:



Vodný roztok XeF<sub>2</sub> je slabé fluorační a silné oxidační činidlo:



ale také:



a oxiduje rovněž i soli chromité až na chromany.

## Vzácné plyny – fluoridy xenonu



Čtvercová molekula, symetrie  $D_{4h}$ .

- snadno sublimuje
- Reakce jsou obdobné jako u  $\text{XeF}_2$ , ale je silnějším fluoračním činidlem:



Hydrolýze však podléhá velmi snadno:



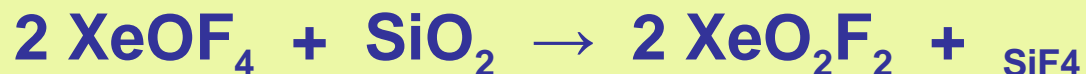
ale průběh hydrolýzy má složitý mechanismus.

## Vzácné plyny – fluoridy xenonu

### XeF<sub>6</sub>

- je těkavější než fluorid xeničitý.
- vodou se rozkládá velmi prudce a ve směsi produktů je opět obsažen explozivní oxid xenonový.

Fluorid xenonový je silným fluoračním činidlem, které napadá i sklo:



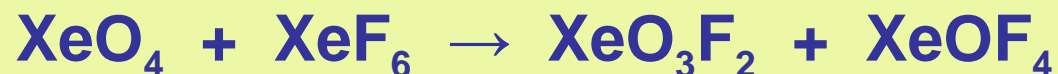
Tvar molekuly XeF<sub>6</sub> je podnes předmětem zájmu chemiků. Jisté je, že se v plynné fázi nejedná o jednoduchý oktaedr a v pevné fázi jsou známy nejméně čtyři různé formy XeF<sub>6</sub>.

## Vzácné plyny – fluorid-oxidy xenonu

Vznikají jak již bylo dříve zmíněno jako meziprodukty při velmi opatrné hydrolýze např.:



nebo reakcí fluoridů, případně jiných fluorid oxidů s oxidy:



Jsou to těkavé, bezbarvé kapaliny, nebo nízkotající látky, které podléhají ve vodných roztocích hydrolýze.

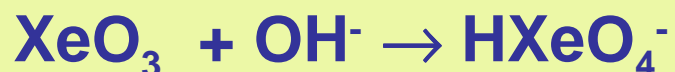
Existují sice sloučeniny s vazbami Xe-N a Xe-C, které však nejsou příliš stabilní.

# Vzácné plyny – kyslíkaté sloučeniny xenonu

## $\text{XeO}_3$

- je velmi nebezpečný, silně explozivní
- Vzniká hydrolýzou fluoridů xenonu
- Ve vodě je velmi silným oxidačním činidlem.
- Jeho reakce jsou však pomalé (je kineticky inertní).
- tyto roztoky bývají označovány jako kyselina xenonová a jsou stálé, pokud neobsahují oxidovatelné látky, nebo zásady.

V zásaditém prostředí vznikají přechodně xenonany:



ale ty se zvolna disproportionují za vzniku xenoničelanů a volného xenonu:

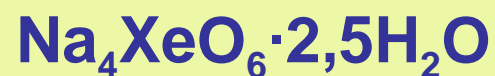


Rovněž je možno provést opatrnou hydrolýzu v alkalickém prostředí, která probíhá podle rovnice:



## Xenoničelany

výhradně se získávají srážením roztokem  $\text{XeO}_3$  s roztokem  $\text{NaOH}$  za přítomnosti ozonu.



koncentrovanou kyselinou sírovou se rozkládá za chladu lze připravit  $\text{XeO}_4$ , plyn, který je podobně jako  $\text{XeO}_3$ , silně explozivní.