Prvky 18. skupiny

Do 18. skupiny periodického systému prvkov patria nekovové prvky *hélium*, *neón*, *argón*, *kryptón*, *xenón* a *radón*. Nazývame ich aj *vzácnymi plynmi*, pretože ich výskyt na Zemi, ako čistých prvkov i v zlúčeninách, je veľmi malý.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.
1.	H																	He
2.	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3.	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4.	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5.	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6.	Cs	Ba	La – Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

Vlastnosti prvkov 18. skupiny

Vlastnosť	$_{2}$He	$_{10}$Ne	$_{18}$Ar	$_{36}$Kr	$_{54}$Xe	$_{86}$Rn
Elektrónová konfigurácia	$1s^2$	[He] $2s^2\ 2p^6$	[Ne] $3s^2\ 3p^6$	[Ar]$3d^{10}$ $4s^2\ 4p^6$	[Kr]$4d^{10}$ $5s^2\ 5p^6$	[Xe]$4f^{14}5$ d^{10} $6s^2\ 6p^6$
Ionizačná energia, I_1/eV	24,6	21,6	15,8	14,0	12,1	10,7
Elektrónová afinita, A_1/eV	0,22	0,30	0,36	0,42	0,45	0,42
Elektronegativita*, χ_P	-	-	-	3,00	2,60	2,1
Atómový polomer, r_a/pm	28	58	106	116	140	150
Teplota topenia, t_t/°C	–272,1**	–248,6	–189,4	–156,6	–111,5	–71,0
Teplota varu, t_v/°C	–269,0	–246.0	–185,9	–152,9	–107,1	–61,8

Pre porovnanie:
I_1(O) = 13,6 eV
I_1 (N) = 14,5 eV
I_1 (Cl) = 13,0 eV

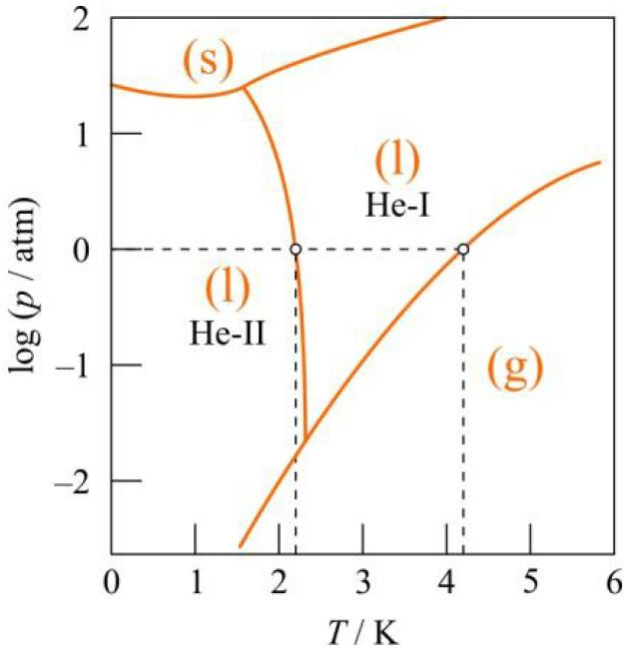
*) získané prepočtom z hodnôt Mullikenovych elektronegativít χ_M
**) pri tlaku 2,5 MPa

- Stabilná elektrónová konfigurácia valenčnej vrstvy, **$1s^2$** (He) a **ns^2np^6** (Ne až Rn). Chemicky sú vzácne plyny veľmi nereaktívne, a preto sa v minulosti nazývali aj *inertné plyny*
- Z veľkých hodnôt ionizačných energií I_1 vyplýva, že tvorbu katiónu možno teoreticky očakávať len pre Xe a Rn, avšak samostatná existencia Xe^{n+} a Rn^{n+} pri bežných podmienkach nie je možná. Tieto hodnoty I_1 zároveň poukazujú na skutočnosť, že len pre xenón a radón sú energeticky vhodné orbitály na tvorbu kovalentných väzieb.
- Z hodnôt elektrónových afinít A_1 zase vyplýva, že vzácne plyny netvoria anióny.
- Sú tvorené samostatnými atómami (nie molekulami), priťahovanými vzájomne len slabými van der Waalsovými silami.
- Všetky vzácne plyny sú za normálnych podmienok bezfarebné plyny bez zápachu. Majú veľmi nízke teploty varu a topenia (hélium má zo všetkých látok najnižšie).

Výskyt, získavanie, a využitie prvkov 18. skupiny

- Hélium bolo zistené vo vysokých koncentráciách v niektorých podzemných náleziskách zemného plynu.
- Používa sa na plnenie balónov.
- Zmes O_2 a He sa používa ako náplň pre potápačov (hĺbkové potápanie > 50 m)
- Veľkú dôležitosť má kvapalné hélium, ktoré sa bežne používa vo vedeckých prístrojoch a v medicíne (MRI) na dosiahnutie teplôt blízkych absolútnej nule.

- t_v= −268.928 °C (4.222 K) @ 0.1MPa = He-I
- T<2.2 K => He-II supratekutá fáza: skvelý tepelný vodič, viskozita prakticky nulová.
- t_t= -272.2 °C (0.95 K)@2.5MPa

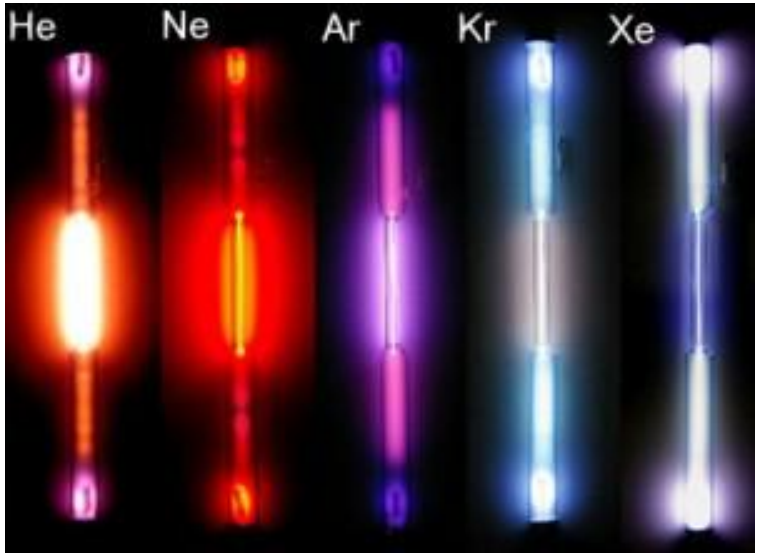


Výskyt, získavanie, a využitie prvkov 18. skupiny

Zloženie vzduchu

PLYN	OBJ. %	HMOT. %
N2	78,03	75,47
O2	20,99	23,20
Ar	0,933	1,280
CO2	0,030	0,046
H2	0,010	0,001
Ne	0,0018	0,0012
He	0,0005	0,0007
Kr	0,0001	0,0003
Xe	0,000009	0,00004

- *Ne, Ar, Kr, Xe sa získavajú ako vedľajšie produkty pri získavaní O_2 a N_2 destiláciou skvapalneného vzduchu.*
- *Tieto plyny sa používajú na získavanie rozličných farieb v "neónových" svetlách alebo laseroch.*
- *Xe sa používa v halogénových lampách pre automobily, v Xe- lampách ako zdroj žiarenia a v jadrovom priemysle.*



Všetky prvky 18. skupiny sú bezfarebné plyny, ktoré v prítomnosti elektrického vodiča a v inertnej atmosfére emitujú charakteristické svetlo. Preto sa vzácnymi plyny plnia žiarovky a výbojové trubice, lebo majú schopnosť zafarbiť produkované svetlo do rôznych odtieňov – hélium červeno, neón oranžovo, argón fialovo, kryptón modro, xenón modro-fialovo

Výskyt, získavanie, a využitie prvkov 18. skupiny

Zloženie vzduchu

PLYN	OBJ. %	HMOT. %
N2	78,03	75,47
O2	20,99	23,20
Ar	0,933	1,280
CO2	0,030	0,046
H2	0,010	0,001
Ne	0,0018	0,0012
He	0,0005	0,0007
Kr	0,0001	0,0003
Xe	0,000009	0,00004

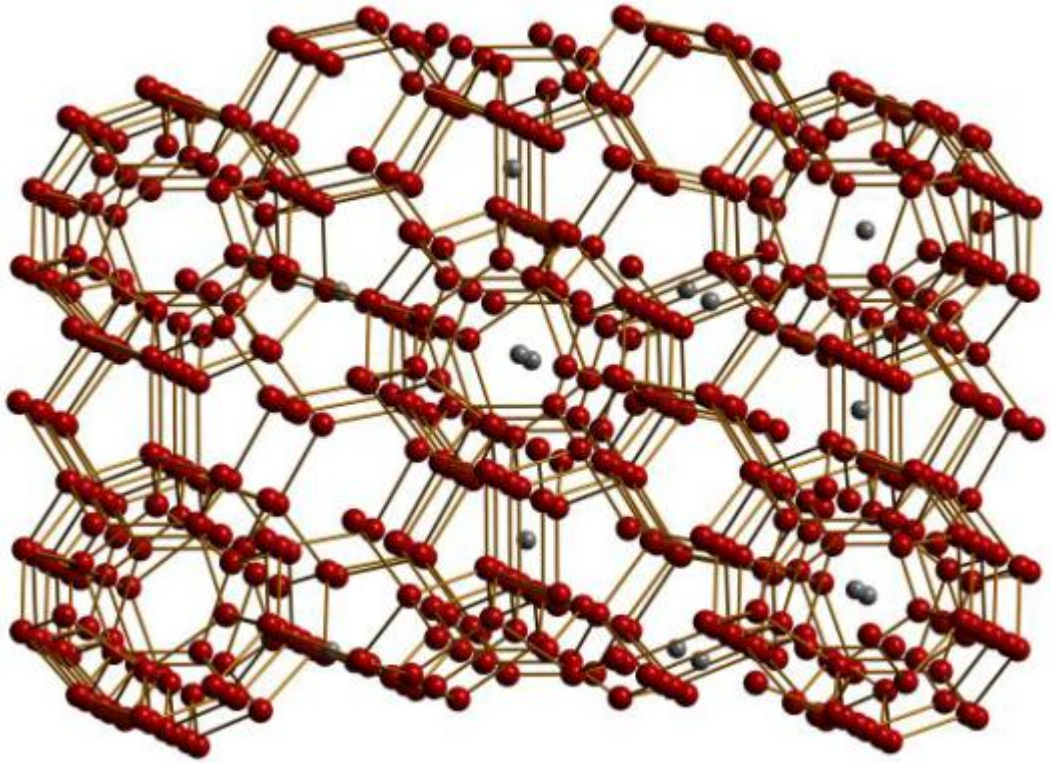
- Argón sa používa na vytvorenie inertnej atmosféry pri príprave monokryštálov polovodičov Si a Ge, ako aj v metalurgických procesoch (príprave niektorých kovov) prebiehajúcich pri vysokých teplotách. Argón sa používajú aj ako inertná atmosféra pri zváraní.



- Polčas rozpadu najstabilnejšieho izotopu ^{222}Rn je 3,825 dňa. Využíva sa na liečbu lokalizovaných rakovinových nádorov.
- ^{222}Rn sa uvoľňuje pri rozklade izotopu uránu ^{238}U. Tento proces nepretržite prebieha v horninách a skalách a takto vzniknutý radón uniká do atmosféry. Niekedy je prítomný vo vnútri budov v trhlinách a pivničných priestoroch. Radiácia, ktorá sa uvoľňuje pri jeho rozklade predstavuje zdravotné riziko.

Zlúčeniny prvkov 18. skupiny

- Zvlášť vysoké ionizačné energie hélia, neónu a argónu zapríčiňujú, že tieto prvky netvoria žiadne neutrálne zlúčeniny. Ak v procese ionizácie (v plazme alebo elektrickom výboji) odstránime elektróny z atómov vzácnych plynov, tvoria sa ióny, ktoré sú radikálmi a tieto môžu vytvárať v plynnom stave relatívne stabilné molekulové ióny ako napr. **$NeAr^+$, $HeNe^+$** alebo **ArH^+**.
- Do roku 1962 nebola pripravená žiadna zlúčenina vzácneho plynu. Jedinými známymi látkami obsahujúcimi vzácne plyny boli klatráty – hydráty približného zloženia $X \cdot 6H_2O$ (X = Ar, Kr a Xe), v ktorých sú atómy vzácnych plynov „uväznené“ v štruktúre ľadu



Zlúčeniny prvkov 18. skupiny

- V prípade ťažších vzácnych plynov (Kr, Xe, Rn) spôsobuje rastúci atómový polomer taký výrazný pokles ionizačnej energie, že tieto sa podobajú ionizačnej energii atómov halogénov a kyslíka (vid slide 2). Z uvedeného dôvodu sa preto **dá očakávať existencia zlúčenín Kr, Xe a Rn**, v ktorých tieto atómy vystupujú **v kladných oxidačných stavoch**.
- Vznik jednoduchých aniónov (záporné oxidačné stavy sú typické pre halogény a kyslík), rovnako ako aj vznik dvojatómových molekúl vzácnych plynov (obdoba Cl_2 a O_2), je vzhľadom na ich elektrónovú konfiguráciu nepravdepodobný.
- Kryptón tvorí niekoľko málo stabilných zlúčenín s fluórom. KrF_2 sa dá pripraviť reakciou Kr s F_2 (molový pomer 1:4) pri veľmi nízkych teplotách (-196 °C). KrF_2 sa rozkladá nad teplotou -23 °C
- 1962: N. Barlett pripravil $O_2^+[PtF_6]^-$ (hexafluridoplatičnan dioxygenylu), pričom si uvedomil, že dikyslík má podobnú I_1 ako xenón (I_1 (O_2)=12.01 eV; I_1 (Xe)=12.13 eV). A tak prvá relatívne stabilná zlúčenina vzácneho plynu $Xe[PtF_6]$, s komplikovanou štruktúrou, bola pripravená podobným spôsobom:

$$O_{2(g)} + PtF_{6(g)} \longrightarrow O_2^+[PtF_6]_{(s)}$$

$$Xe_{(g)} + PtF_{6(g)} \longrightarrow Xe[PtF_6]_{(s)}$$

Zlúčeniny prvkov 18. skupiny

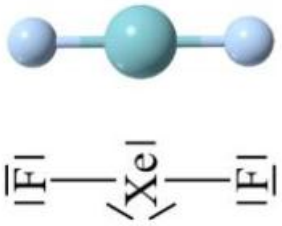
Fluoridy xenónu: Xenón tvorí tri fluoridy, biele tuhé kryštalické látky XeF_2, XeF_4 a XeF_6, ktoré sa pripravujú priamou syntézou z prvkov:

	XeF_2	XeF_4	XeF_6
t_t /°C	169	117	49
t_v /°C	rozklad	rozklad	76

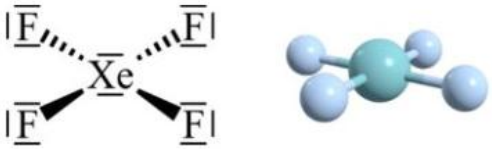
$$Xe(g) + F_2(g) \rightarrow XeF_2(g) \qquad 400\ °C,\ 100\ kPa,\ \text{nadbytok Xe}$$

$$Xe(g) + 2\ F_2(g) \rightarrow XeF_4(g) \qquad 600\ °C,\ 600\ kPa,\ \text{mólový pomer Xe : } F_2 = 1 : 5$$

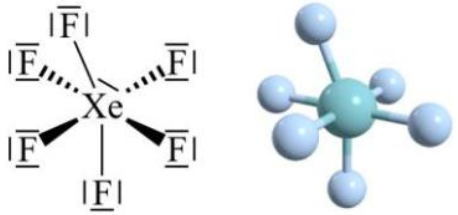
$$Xe(g) + 3\ F_2(g) \rightarrow XeF_6(g) \qquad 300\ °C,\ 6000\ kPa,\ \text{mólový pomer Xe : } F_2 = 1 : 20$$



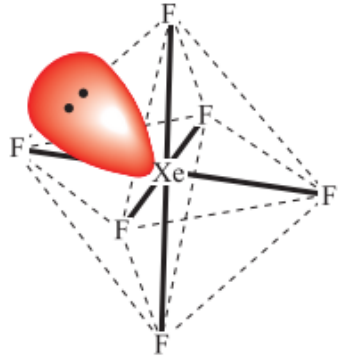
XeF_2
lineárny

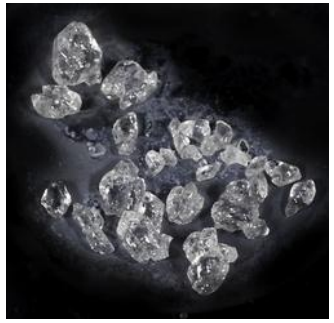


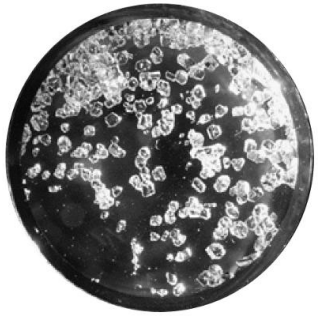
XeF_4
štvorcovo planárny



XeF_6
deformovaný oktaedrický









Zlúčeniny prvkov 18. skupiny

Fluoridy xenónu: Všetky tri fluoridy sú silné oxidovadlá a fluorinačné činidlá ($XeF_6 > XeF_4 > XeF_2$) :

$$XeF_4(s) + Pt(s) \longrightarrow Xe(g) + PtF_4(s)$$

$$XeF_4(s) + 2\ Hg(l) \longrightarrow Xe(g) + 2\ HgF_2(s)$$

$$XeF_4(s) + 2\ SF_4(g) \longrightarrow Xe(g) + 2\ SF_6(g)$$

$$2\ XeF_2(s) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow 2\ Xe(g) + 4\ HF(g) + O_2(g)$$

$$XeF_2(s) + S(s) \rightarrow SF_6(g) + 3Xe(g)$$

Významnými sú aj metatézy fluoridov xenónu s oxidmi, napr.

$$2\ XeF_6(g) + 3\ SiO_2(s) \longrightarrow 2\ XeO_3(s) + 3\ SiF_4(g)$$

Postupnou hydrolýzou fluoridu xenónového $XeF_6(s)$ sa podarilo pripraviť aj **kyslíkaté zlúčeniny xenónu**

$$XeF_6(s) + H_2O(l) \longrightarrow XeOF_4(aq) + 2\ HF(aq)$$

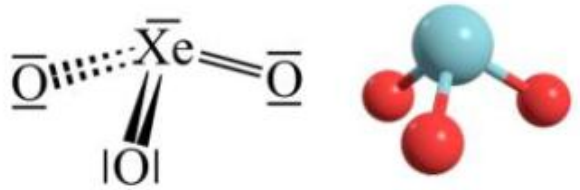
$$XeF_6(s) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow XeO_2F_2(aq) + 4\ HF(aq)$$

$$XeF_6(s) + 3\ H_2O(l) \longrightarrow XeO_3(aq) + 6\ HF(aq)$$

Zlúčeniny prvkov 18. skupiny

Oxidy xenónu:

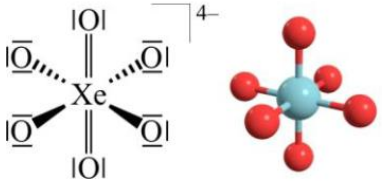
Oxid xenónový XeO_3 je veľmi explozívna bezfarebná kryštalická látka, ktorá je silným oxidovadlom. Reaguje s hydroxidmi alkalických kovov v koncentrovaných roztokoch, za vzniku **hydrogenxenónanov**, ktoré ďalej v zásaditom prostredí disproporcionujú na xenón a **xenoničelany**:



XeO_3
trigonálne pyramidálny

$$XeO_3(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow HXeO_4^-(aq)$$

$$2\ HXeO_4^-(aq) + 2\ OH^-(aq) \longrightarrow XeO_6^{4-}(aq) + Xe(g) + O_2(g) + 2\ H_2O(l)$$

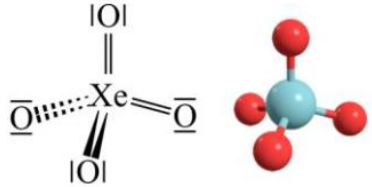


XeO_6^{4-}
oktaedrický

Xenoničelany patria medzi najsilnejšie známe oxidačné činidlá, čo nie je prekvapujúce, keďže obsahujú atóm xenónu v oxidačnom stave **VIII**. Oxidujú napr. manganatý katión v kyslom roztoku na manganistanový anión a samotné sa redukujú na hydrogenxenónanový anión:

$$5\ XeO_6^{4-}(aq) + 2\ Mn^{2+}(aq) + 9\ H_3O^+(aq) \rightarrow 5\ HXeO_4^-(aq) + 2\ MnO_4^-(aq) + 11\ H_2O(l)$$

Zo vznikajúcich xenoničelanov(4–) sa podarilo účinkom koncentrovanej kyseliny sírovej pripraviť taktiež veľmi explozívny oxid xenoničelý XeO_4



XeO_4
tetraedrický

$$Ba_2XeO_6(aq) + 2\ H_2SO_4(aq, konc.) \longrightarrow XeO_4(aq) + 2\ BaSO_4(s) + 2\ H_2O(l)$$