ЛЕКЦИЯ 14

БЛАГОРОДНЫЕ ГАЗЫ

1. История открытия благородных газов
2. Физические свойства инертных газов
3. Нахождение благородных газов в природе
4. Химические свойства благородных газов
5. Применение инертных газов

История открытия благородных газов

К благородным газам относятся гелий, неон, аргон, криптон, ксенон и радон. По своим свойствам они не похожи ни на какие другие элементы и в периодической системе располагаются между типичными металлами и неметаллами. История открытия инертных газов представляет большой интерес: во-первых, как триумф введённых Ломоносовым количественных методов химии (открытие аргона), а во-вторых, как триумф теоретического предвидения (открытие остальных инертных газов), опирающегося на величайшее обобщение химии– периодический закон Менделеева. Открытие физиком Рэлеем и химиком Рамзаем первого благородного газа – аргона –произошло в то время, когда построение периодической системы казалось завершённым и в ней оставалось лишь несколько пустых клеток. Ещё 1785 году английский химик и физик Г. Кавендиш обнаружил в воздухе какой-то новый газ, необыкновенно устойчивый химически. На долю этого газа приходилась примерно одна сто двадцатая часть объема воздуха. Но что это за газ, Кавендишу выяснить не удалось.

Об этом опыте вспомнили 107 лет спустя, когда Джон Уильям Стратт (лорд Рэлей) натолкнулся на ту же примесь, заметив, что азот воздуха тяжелее, чем азот, выделенный из соединений. Не найдя достоверного объяснения аномалии, Рэлей через журнал “Nature” обратился к коллегам-естествоиспытателям с предложением вместе подумать и поработать над разгадкой ее причин....

Спустя два года Рэлей и У. Рамзай установили, что в азоте воздуха действительно есть примесь неизвестного газа, более тяжелого, чем азот, и крайне инертного химически. “Воздух при помощи раскалённой меди был лишён своего кислорода и затем нагрет с кусочками магния в трубочке. После того как

значительное количество азота было поглощено магнием, была определена плотность остатка. Плотность оказалась в 15 раз больше плотности водорода, тогда как плотность азота только в 14 раз больше её. Эта плотность возрастала ещё по мере дальнейшего поглощения азота, пока не достигла 18. Этим было доказано, что воздух содержит газ, плотность которого больше плотности азота… Я получил 100 $см^3$ этого вещества и нашёл его плотность равной 19, 9. Оно оказалось одноатомным газом. ” Когда они выступили с публичным сообщением о своем открытии, это произвело ошеломляющее впечатление. Многим казалось невероятным, чтобы несколько поколений ученых, выполнивших тысячи анализов воздуха, проглядели его составную часть, да еще такую заметную - почти процент! Кстати, именно в этот день и час, 13 августа 1894 года, аргон и получил свое имя, которое в переводе с греческого значит “недеятельный”.

Гелий впервые был идентифицирован как химический элемент в 1868 П. Жансеном при изучении солнечного затмения в Индии. При спектральном анализе солнечной хромосферы была обнаружена ярко-желтая линия, первоначально отнесенная к спектру натрия, однако в 1871 Дж. Локьер и П. Жансен доказали, что эта линия не относится ни к одному из известных на земле элементов. Локьер и Э. Франкленд назвали новый элемент гелием от греч. “гелиос”, что означает солнце. В то время не знали, что гелий–инертный газ, и предполагали, что это металл. И только спустя почти четверть века гелий был обнаружен на земле. В 1895, через несколько месяцев после открытия аргона, У. Рамзай и почти одновременно шведские химики П. Клеве и Н. Ленгле установили, что гелий выделяется при нагревании минерала клевеита. Год спустя Г. Кейзер обнаружил примесь гелия в атмосфере, а в 1906 гелий был обнаружен в составе природного газа нефтяных скважин Канзаса. В том же году Э. Резерфорд и Т. Ройдс установили, чтоа-частицы, испускаемые радиоактивными элементами, представляют собой ядра гелия.

После этого открытия Рамзай пришёл к выводу, что существует целая группа химических элементов, которая располагается в периодической системе между щелочными металлами и галогенами. Пользуясь периодическим законом

и методом Менделеева, было определено количество неизвестных благородных газов и их свойства, в частности их атомные массы. Это позволило осуществить и целенаправленные поиски благородных газов. Вначале Рамзай и его сотрудники занялись минералами, природными водами, даже метеоритами. Результаты анализов неизменно оказывались отрицательными. Между тем-теперь мы это знаем—новый газ в них был. Но методами, существовавшими в конце прошлого века, эти “микроследы” не улавливались. Затем исследователи обратились к воздуху. Всего за четыре последующих года было открыто четыре новых элемента, при этом неон, криптон и ксенон были выделены из воздуха.

После того как были открыты гелий, неон и аргон, завершающие три первых периода таблицы Менделеева, уже не вызывало сомнений, что четвёртый, пятый и шестой периоды тоже должны оканчиваться инертным газом. Но найти их удалось не сразу. Это и неудивительно: в 1 м3воздуха 9, 3 л аргона и всего лишь 0, 08 мл ксенона. Но к тому времени стараниями ученых, прежде всего англичанина Траверса, появилась возможность получать значительные количества жидкого воздуха. Стал доступен даже жидкий водород. Благодаря этому Рамзай совместно с Траверсом смог заняться исследованием наиболее труднолетучей фракции воздуха, получающейся после отгонки гелия, водорода, неона, кислорода, азота и аргона.

Физические свойства инертных газов

Благородные газы - бесцветные одноатомные газ без цвета и запаха. Инертные газы обладают более высокой электропроводностью по сравнению с другими газами и при прохождении через них тока ярко светятся: гелий ярко-жёлтым светом, потому что в его сравнительно простом спектре двойная жёлтая линия преобладает над всеми другими; неон огненно красным светом, так как самые яркие его линии лежат в красной части спектра.

Насыщенный характер атомных молекул инертных газов сказывается и в том, что инертные газы имеют более низкие точки сжижения и замерзания, чем другие газы с тем же молекулярным весом.

Химические свойства благородных газов

Долгое время не находили условий, при которых благородные газы могли бы вступать в химическое взаимодействие. Они не образовывали истинных химических соединений. Иными словами, их валентность равнялась нулю. На этом основании было решено новую группу химических элементов считать нулевой. Малая химическая активность благородных газов объясняется жёсткой восьмиэлектронной конфигурацией внешнего электронного слоя. Поляризуемость атомов растёт с увеличением числа электронных слоёв. Следовательно, она должна увеличиваться при переходе от гелия к радону. В этом же направлении должна увеличиваться и реакционная способность благородных газов.

Так, уже в 1924 году высказывалась идея, что некоторые соединения тяжелых инертных газов (в частности, фториды и хлориды ксенона) термодинамически вполне стабильны и могут существовать при обычных условиях. Через девять лет эту идею поддержали и развили известные теоретики - Полинг и Оддо. Изучение электронной структуры оболочек криптона и ксенона с позиций квантовой механики привело к заключению, что эти газы в состоянии образовывать устойчивые соединения с фтором. Нашлись и экспериментаторы, решившие проверить гипотезу, но шло время, ставились опыты, а фторид ксенона не получался. В результате почти все работы в этой области были прекращены, и мнение об абсолютной инертности благородных газов утвердилось окончательно. Однако в 1961 году Бартлетт, сотрудник одного из университетов Канады, изучая свойства гексафторида платины, соединения более активного, чем сам фтор, установил, что потенциал ионизации у ксенона ниже, чем у кислорода (12, 13 и 12, 20 эв соответственно). Между тем кислород образовывал с гексафторидом платины соединение состава O_2PtF_6.... Бартлетт ставит опыт и при комнатной температуре из газообразного гексафторида платины и газообразного ксенона получает твердое оранжево - желтое вещество- гексафторплатинат ксенона $XePtF_6$, поведение которого ничем не отличается от поведения обычных химических соединений. При нагревании в вакууме $XePtF_6$ возгоняется без разложения, в воде гидролизуется, выделяя ксенон:

$$2XePtF_6 + 6H_2O = 2Xe + O_2 + 2PtO_2 + 12HF$$

Последующие работы Бартлетта позволили установить, что ксенон в зависимости от условий реакции образует два соединения с гексафторидом платины: $XePtF_6$ и $Xe(PtF_6)_2$; при гидролизе их получаются одни и те же конечные продукты. Убедившись, что ксенон действительно вступил в реакцию с гексафторидом платины, Бартлетт выступил с докладом и в 1962 году опубликовал в журнале "Proceedings of the Chemical Society" статью, посвященную сделанному им открытию. Статья вызвала огромный интерес, хотя многие химики отнеслись к ней с нескрываемым недоверием. Но уже через три недели эксперимент Бартлетта повторила группа американских исследователей во главе с Черником в Аргоннской национальной лаборатории. Кроме того, они впервые синтезировали аналогичные соединения ксенона с гексафторидами рутения, родия и плутония. Так были открыты первые пять соединений ксенона: $XePtF_6$, $Xe(PtF_6)_2$, $XeRuF_6$, $XeRhF_6$, $XePuF_6$ - миф об абсолютной инертности благородных газов развеян и заложено начало химии ксенона. Настало время проверить правильность гипотезы о возможности прямого взаимодействия ксенона с фтором.

Смесь газов (1 часть ксенона и 5 частей фтора) поместили в никелевый (поскольку никель наиболее устойчив к действию фтора) сосуд и нагрели под сравнительно небольшим давлением. Через час сосуд быстро охладили, а оставшийся в нем газ откачали и проанализировали. Это был фтор. Весь ксенон прореагировал! Вскрыли сосуд и обнаружили в нем бесцветные кристаллы XeF_4. Тетрафторид ксенона оказался вполне устойчивым соединением, молекула его имеет форму квадрата с ионами фтора по углам и ксеноном в центре. Тетрафторид ксенона фторирует ртуть:

$$XeF_4 + 2Hg = Xe + 2HgF_2$$

Платина тоже фторируется этим веществом, но только растворенным во фтористом водороде.

Интересно в химии ксенона то, что, меняя условия реакции, можно получить не только XeF_4, но и другие фториды - XeF_2, XeF_6.

Советские химики В. М. Хуторецкий и В. А. Шпанский показали, что для синтеза дифторида ксенона совсем не обязательны жесткие условия. По предло-

женному ими способу смесь ксенона и фтора (в молекулярном отношении 1: 1) подается в сосуд из никеля или нержавеющей стали, и при повышении давления до 35 атм начинается самопроизвольная реакция.

XeF_2 - единственный фторид ксенона, который можно получить, не пользуясь элементарным фтором. Он образуется при действии электрического разряда на смесь ксенона и четырехфтористого углерода. Возможен, конечно, и прямой синтез. Очень чистый XeF_2 получается, если смесь ксенона и фтора облучить ультрафиолетом. Растворимость дифторида в воде невелика, однако раствор его - сильнейший окислитель. Постепенно он саморазлагается на ксенон, кислород и фтористый водород; особенно быстро разложение идет в щелочной среде. Дифторид имеет резкий специфический запах. Большой теоретический интерес представляет метод синтеза дифторида ксенона, основанный на воздействии на смесь газов ультрафиолетового излучения (длина волн порядка 2500-3500 А). Излучение вызывает расщепление молекул фтора на свободные атомы. В этом и заключается причина образования дифторида: атомарный фтор необычайно активен. Для получения XeF6требуются более жесткие условия: 700° С и 200 атм. В таких условиях в смеси ксенона и фтора (отношение от 1: 4 до 1: 20) практически весь ксенон превращается в XeF_6. Гексафторид ксенона чрезвычайно активен и разлагается со взрывом. Он легко реагируете фторидами щелочных металлов (кроме LiF):

$XeF_6 + RbF = RbXeF_7$,

но при 50° С эта соль разлагается:

$2RbXeF_7 = XeF6 + Rb_2XeF_8$

Сообщалось также о синтезе высшего фторида XeF_8, устойчивого лишь при температуре ниже минус 196 °С. Синтез первых соединений ксенона поставил перед химиками вопрос о месте инертных газов в периодической системе. Прежде благородные газы были выделены в отдельную нулевую группу, что вполне отвечало представлению об их валентности. Но, когда ксенон вступил в химическую реакцию, когда стал известен его высший фторид, в котором валентность ксенона равна восьми (а это вполне согласуется со строением его элек-

тронной оболочки), инертные газы решили перенести в VIII группу. Нулевая группа перестала существовать.

Заставить ксенон вступить в реакцию без участия фтора (или некоторых его соединений) пока не удалось. Все известные ныне соединения ксенона получены из его фторидов. Эти вещества обладают повышенной реакционной способностью. Лучше всего изучено взаимодействие фторидов ксенона с водой. Гидролиз XeF_4 в кислой среде ведет к образованию окиси ксенона XeO_3 - бесцветных, расплывающихся на воздухе кристаллов. Молекула XeO_3 имеет структуру приплюснутой треугольной пирамиды с атомом ксенона в вершине. Это соединение крайне неустойчиво; при его разложении мощность взрыва приближается к мощности взрыва тротила. Достаточно несколько сотен миллиграммов XeO_3, чтобы эксикатор разнесло в куски. Не исключено, что со временем трехокись ксенона будут использовать как взрывчатое вещество дробящего действия. Такая взрывчатка была бы очень удобна, потому что все продукты взрывной реакции - газы. Пока же использовать для этой цели трехокись ксенона слишком дорого - ведь ксенона в атмосфере меньше, чем золота в морской воде, и процесс его выделения слишком трудоемок. Напомним, что для получения 1 $м^3$ ксенона нужно переработать 11 млн. $м^3$ воздуха. Соответствующая трехокиси неустойчивая кислота шестивалентного ксенона H_6XeO_6 образуется в результате гидролиза XeF_6 при 0 °С:

$$XeF_6 + 6H_2O = 6HF + H_6XeO_6$$

Если к продуктам этой реакции быстро добавить Ba $(OH)_2$, выпадает белый аморфный осадок Ba_3XeO_6. При 125 °С он разлагается на окись бария, ксенон и кислород. Получены аналогичные соли - ксенонаты натрия и калия. При действии озона на раствор XeO_3 в одномолярном едком натре образуется соль высшей кислоты ксенона Na_4XeO_6. Перксенонат натрия может быть выделен в виде бесцветного кристаллогидрата $Na_4XeO_6 \cdot 6H_2O$. К образованию перксенонатов приводит и гидролиз XeF_6 в гидроокисях натрия и калия. Если твердую соль Na_4XeO_6 обработать раствором нитрата свинца, серебра или уранила, то получаются соответствующие перксенонаты: $PbXeO_6$ и (UO_2) $2XeO_6$ желтого

цвета и Ag_4XeO_6 - черного. Аналогичные соли дают калий, литий, цезий, кальций. Окисел, соответствующий высшей кислоте ксенона, получают взаимодействием Na_4XeO_6 с безводной охлажденной серной кислотой. Это четырехокись ксенона XeO_4. В ней, как и в октафториде, валентность ксенона равна восьми. Твердая четырехокись при температуре выше 0 °С разлагается на ксенон и кислород, а газообразная (при комнатной температуре) - на трехокись ксенона, ксенон и кислород. Молекула XeO_4 имеет форму тетраэдра с атомом ксенона в центре. В зависимости от условий гидролиз гексафторида ксенона может идти двумя путями; в одном случае получается тетраоксифторид $XeOF_4$, другом - диоксифторид XeO_2F_2. Прямой синтез из элементов приводит к образованию оксифторида $XeOF_2$. Все это бесцветные твердые вещества, устойчивые в обычных условиях. Очень интересна изученная недавно реакция дифторида ксенона с безводной $HC1O_4$. В результате этой реакции получено новое соединение ксенона $XeClO_4$ - чрезвычайно мощный окислитель, вероятно, самый сильный из всех перхлоратов. Синтезированы также соединения ксенона, не содержащие кислорода. Преимущественно это двойные соли, продукты взаимодействия фторидов ксенона с фторидами сурьмы, мышьяка, бора, тантала: $XeF_2 \cdot SbF_5$, $XeF_6 \cdot AsF_3$, $XeF_6 \cdot BF_3$ и $XeF_2 \cdot 2TaF_5$. И наконец, получены вещества типа $XeSbF_6$, устойчивые при комнатной температуре, и XeSiF6 - нестойкий комплекс. В распоряжении химиков имеются весьма незначительные количества радона, тем не мене удалось установить, что он также взаимодействует с фтором, образуя нелетучие фториды. Для криптона выделены и изучены дифторид KrF_2 и тетрафторид KrF_4 по свойствам, напоминающим соединения ксенона.

Применение инертных газов

Гелий является важным источником низких температур. При температуре жидкого гелия тепловое движение атомов и свободных электронов в твердых телах практически отсутствует, что позволяет изучать многие новые явления, например сверхпроводимость в твердом состоянии.

Газообразный гелий используют как легкий газ для наполнения воздушных шаров. Поскольку он негорюч, его добавляют к водороду для заполнения

оболочки дирижабля.

Так как гелий хуже растворим в крови, чем азот, большие количества гелия применяют в дыхательных смесях для работ под давлением, например при морских погружениях, при создании подводных тоннелей и сооружений. При использовании гелия декомпрессия (выделение растворенного газа из крови) у водолаза протекает менее болезненно, менее вероятна кессонная болезнь, исключается такое явление, как азотный наркоз, - постоянный и опасный спутник работы водолаза. Смеси He - O_2 применяют, благодаря их низкой вязкости, для снятия приступов астмы и при различных заболеваниях дыхательных путей.

Гелий используют как инертную среду для дуговой сварки, особенно магния и его сплавов, при получении Si, Ge, Ti и Zr, для охлаждения ядерных реакторов. Другие применения гелия - для газовой смазки подшипников, в счетчиках нейтронов (гелий-3), газовых термометрах, рентгеновской спектроскопии, для хранения пищи, в переключателях высокого напряжения. В смеси с другими благородными газами гелий используется в наружной неоновой рекламе (в газоразрядных трубках). Жидкий гелий выгоден для охлаждения магнитных сверхпроводников, ускорителей частиц и других устройств. Необычным применением гелия в качестве хладагента является процесс непрерывного смешения 3He и 4He для создания и поддержания температур ниже 0, 005 K Области применения ксенона разнообразны и порой неожиданны. Человек использует и его инертность и его чудесную способность вступать в реакцию со фтором. В светотехнике признание получили ксеноновые лампы высокого давления. В таких лампах светит дуговой разряд в ксеноне, находящемся под давлением в несколько десятков атмосфер. Свет в ксеноновых лампах появляется сразу после включения, он ярок и имеет непрерывный спектр - от ультрафиолетового до ближней области инфракрасного. Ксеноном пользуются и медики - при рентгеноскопических обследованиях головного мозга. Как и баритовая каша, применяющаяся при просвечивании кишечника, ксенон сильно поглощает рентгеновское излучение и помогает найти места поражения. При этом он совершенно безвреден. Активный изотоп элемента № 54, ксенон - 133, используют при исследовании

функциональной деятельности легких и сердца. Продувкой аргона через жидкую сталь из нее удаляют газовые включения. Это улучшает свойства металла.

Рекомендуемая литература:

1. Общая и неорганическая химия. Задачник: учебное пособие для вузов/ под редакцией С. С. Бабкиной, Л. Д. Томиной. - Москва: Издательство Юрайт, 2026. - 464 с. - (Высшее образование). - ISBN 978-5-534-01498-3. - Текст: электронный - URL: https://urait.ru/bcode/583099.

2. Черникова, Н. Ю. Начала общей химии: учебник для вузов/ Н. Ю. Черникова, В. В. Самошин. - Санкт-Петербург: Лань, 2024. - 488 с. - ISBN 978-5-507-48676-2. - Текст: электронный. - URL: https://e.lanbook.com/book/394436.