

VZÁCNÉ PLYNY

Prvky 18. skupiny *helium* ${}^2\text{He}$, *neon* ${}_{10}\text{Ne}$, *argon* ${}_{18}\text{Ar}$, *krypton* ${}_{36}\text{Kr}$, *xenon* ${}_{54}\text{Xe}$ a *radon* ${}_{86}\text{Rn}$.

V přirozené řadě prvků s nimi vlevo sousedí vodík a halogeny, vpravo následující alkalické kovy.

18. skupina tvoří hranici mezi nejvýraznějšími nekovy a nejvýraznějšími kovy.

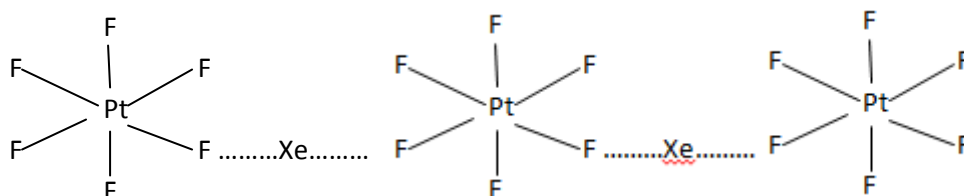
Elektronová konfigurace: ${}^2\text{He } 1s^2$, ostatní $ns^2 np^6$ ($n = 2, 3, 4, 5, 6$)

Energetické hladiny valenčních elektronů v atomech všech vzácných plynů jsou umístěny velmi „hluboko“ v potenciálové jámě jádra. Vzácné plyny proto mají **velké hodnoty ionizačních energií** a **záporné hodnoty elektronové afinity**.

Chemické vlastnosti

Vzácné plyny **nemají snahu měnit svou elektronovou konfiguraci**, sdílet své elektrony s jinými atomy především do polycentrických MO a vytvářet vazby. Chemicky jsou proto vzácné plyny neobvykle **inaktivní**.

Ještě v nedávné době nebyla známa žádná skutečná sloučenina vzácného plynu. Byly ovšem známy přírodní i uměle získané nevazebné „sloučeniny“ vzácných plynů, v nichž jejich atomy jsou v podstatě pouze uzavřeny v dutinách vzniklých ve struktuře některých sloučenin. Látky tohoto typu bývají označovány názvem **klatráty**. Označení prvků 18. Skupiny názvem **inertní, resp. netečné plyny** bylo plně oprávněné. Počátkem šedesátých let však byl připraven **fluorid platinový** PtF_6 a jeho extrémní oxidační schopnosti byly vyzkoušeny na xenonu. Vznikla poměrně stálá tuhá sloučenina přibližného složení XePtF_6 s atomem Xe v kladném oxidačním stavu. Pozdější studium této látky ukázalo, že má pravděpodobně polymerní charakter s řetězovým uspořádáním:

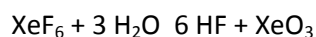


Nalezení první sloučeniny xenonu se stalo mohutným podnětem k hledání dalších. Výzkum se zaměřil především na experimenty s **xenonem**, neboť ten (stejně jako **radioaktivní Rn**) má ze všech vzácných plynů **nejmenší ionizační energii**, a tedy **největší předpoklad k tvorbě sloučenin**.

Sloučeniny vzácných plynů

Úspěšné byly pokusy o sloučení xenonu s elementárním fluorem za nízkých teplot a v elektrickém výboji a též i za zvýšené teploty a tlaku. Podařilo se tam připravit **fluorid xenonový** XeF_2 , **fluorid xenonitý** XeF_4 a **fluorid xenonový** XeF_6 jako bezbarvé, relativně stálé krystalické látky (body tání 140°C , 114°C a 48°C).

Hydrolyza XeF_6 vodní parou umožnila připravit další, již kyslíkaté sloučeniny xenonu:



Oxid xenonový XeO₃ je velice explozivní bezbarvá krystalická látka. Je schopen reakce s koncentrovanými roztoky silných zásad (hydroxidů alkalických kovů):



Tvoří se tak xenonany, tj. soli kyseliny xenonové H₂XeO₄. Xenonany v alkalickém roztoku zvolna disproportionují podle rovnice



na xenoničelan, xenon a kyslík. Z xenoničelanů se podařilo připravit rovněž velmi explozivní **oxid xenoničelý XeO₄**.

Fluoridy xenonu poskytují adiční sloučeniny s fluoridy některých prvků (2XeF₂ · PF₅, XeF₂ · 2SbF₅, 4XeF₆ · SnF₄, XeF₆ · BF₃ aj.).

Opatrnou hydrolyzou fluoridů xenonu byly vedle již uvedeného konečného produktu XeO₃ připraveny též hydrolytické mezistupně *difluorid-dioxid xenonový* XeO₂F₂ a *tetrafluorid-oxid xenonový* XeOF₄. Hydrolyzou XeF₄ byl získán *difluorid-oxid xenoničitý* XeOF₂.

Byly nalezeny i náznaky existence sloučenin XeF a Xe(OH)₂. Prokazatelně byly izolovány fluoroxenonany Cs[XeF₇], Cs₂[XeF₈], Rb[XeF₇] a Rb₂[XeF₈]. Pravděpodobně existují též obdobné soli sodné a draselné. Relativně stálé jsou *xenoničelany alkalických kovů a kovů alkalických zemin* Na₄XeO₆·nH₂O, K₄XeO₆·9H₂O, Ba₂XeO₆·1,5H₂O.

Jsou známy i nestechiometrické sloučeniny xenonu, vznikající jeho interakcí s fluoridy ruthenia a rhodia o přibližném složení Xe(RuF₆), Xe(RhF₆)₂, jež jsou analogické první nalezené sloučenině XePtF₆.

Ostatní vzácné plyny jeví ve srovnání s xenonem podstatně vyšší indiferentnost a **neochotu ke slučování**. Věrohodně byla prokázána pouze **existence KrF₂**, pravděpodobně existují **KrF₄, BaKrO₄ a snad i fluoridy radonu**. Sloučeniny helia, neonu a argonu dosud nejsou známy.

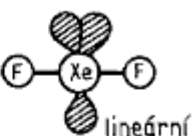
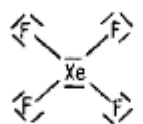
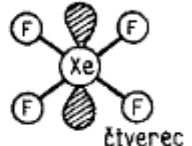
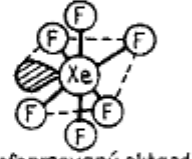
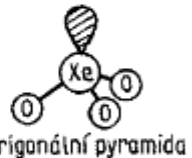
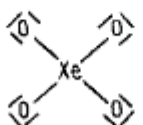
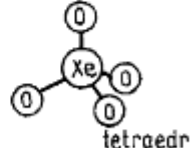
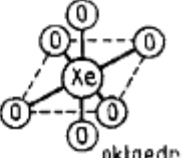
Všechny popsané sloučeniny vzácných plynů jsou až na některé výjimky látky endotermické a vysoce labilní, mnohé z nich se rozkládají explozivně.

Struktura a vazebné poměry ve sloučeninách xenonu

Hlubší teoretický rozbor vazebných možností atomu xenonu ukázal, že **tvorby vazeb se mohou účastnit prakticky jen orbitaly s a p jeho valenční sféry** (tj. orbitaly 5s a 5p). Podíl vnitřních obsazených orbitalů 4d a vnějších neobsazených orbitalů 5d na vazbě je zanedbatelný. Za těchto okolností lze vazbu v sloučeninách xenonu vysvětlovat pouze přestavbou tvorby delokalizovaných polycentrických MO.

K jednoduchému objasnění geometrických tvarů molekul dosud známých sloučenin xenonu lze využít model VSEPR. Elektronové strukturní vzorce a geometrické tvary základních sloučenin xenonu uvádí tab. 14-1.

Tabulka 14-1. Struktura některých sloučenin xenonu

Sloučenina	Elektronový strukturní vzorec	Geometrický strukturní vzorec
XeF_2	$\text{F} \overline{\text{F}} \text{---} \text{Xe} \text{---} \overline{\text{F}} \text{F}$	 lineární
XeF_4		 čtverec
XeF_6	$\text{F} \overline{\text{F}} \text{---} \text{Xe} \text{---} \overline{\text{F}} \text{F}$	 deformovaný oktaedr
XeO_3	$\text{O} \overline{\text{O}} \text{---} \text{Xe} \text{---} \overline{\text{O}} \text{O}$ O	 trigonální pyramida
XeO_4		 tetraedr
XeO_6^{4-}	$\left[\text{O} \overline{\text{O}} \text{---} \text{Xe} \text{---} \overline{\text{O}} \text{O} \right]^{4-}$ O	 oktaedr

Z tabulky vyplývá, že všechny uvedené látky mají nízkomolekulární charakter. Vazby v molekulách jsou kovalentní povahy. Xenoničelanový ion XeO_6^{4-} tvoří s kationty iontovou mřížku (např. $2\text{Ba}^{2+} \text{XeO}_6^{4-}$ aj.). Tvar molekuly XeF_6 nevyplývá z klasického modelu VSEPR, poněvadž molekula má sedm elektronových párů n a σ .

Technický význam a použití vzácných plynů

Rozsáhlé upotřebení mají vzácné plyny ve své elementární formě. Uplatňují se zejména **v elektrotechnice jako plynné náplně** např. helium-neonových laserů, výbojek, Geigerových-Müllerových trubic, žárovek, elektronek atd., **v hutnictví a chemii jako ochranné plyny** (argon, helium) zabraňující kontaktu látek nejčastěji se vzdušným kyslíkem (výroba titanu, příprava sloučenin s prvky v nestálých oxidačních stavech apod.). **Helium** se využívá **v atomové a raketové technice a plní se jím balóny**. **Radioaktivní radon** se používá **v onkologii** (jako zářič α). Závažné využití mají též vzácné plyny **ve vědě a v technickém výzkumu**, např. He v kryogenních laboratořích při dosahování extrémně nízkých teplot nebo sloučeniny xenonu (xenoničelany) jako silná oxidovadla při studiu některých oxidačně-redukčních dějů.

V analytické chemii se používá xenoničelan sodný jako jedna z nejméně rozpustných sodných solí.