

# KEMIJA ŽLAHTNIH PLINOV

JOŽE SLIVNIK IN ANDREJ ŠMALC

Kemija žlahtnih plinov, med katere prištevamo helij, neon, argon, kripton, ksenon in radon, je brez dvoma najmlajša veja anorganske kemije, saj se je njen razvoj pričel šele leta 1962, ko je bila odkrita prva prava spojina ksenona. Seveda pa s tem ni rečeno, da kemiki tem elementom dotej niso posvečali nobene pozornosti. Če namreč pobrskamo po zgodovini kemije, najdemo podatke, da so že kmalu po odkritju žlahtnih plinov (odkrila sta jih Rayleigh in Ramsay leta 1895) mnogi znani kemiki poskušali novo odkrite elemente kemijsko vezati v spojine. V ta namen so preizkusili celo vrsto kemijskih elementov in spojin, tudi najbolj reaktivnih, vendar se je večina poskusov končala brez uspeha. Le v nekaterih primerih so dobili nekakšne spojine, za katere pa so kasnejše raziskave pokazale, da to niso spojine v pravem pomenu besede, temveč tvorbe, v katerih je atom žlahtnega plina »uklenjen« v kristalno mrežo nekaterih organskih spojin. Take tvorbe so do bile ime »klatrati« (iz latinskega *clathratus* — zamrežen).

O možnosti obstaja spojin žlahtnih plinov so razglašljali tudi teoretiki, saj bi take spojine imele velik pomen za razvoj teoretične kemije. Tako je že leta 1916 Kossel izrazil domnevo, da je obstoj spojin z žlahtnimi plini verjeten. Von Antropoff je leta 1924 predlagal uvrstitev žlahtnih plinov v 8. skupino periodnega sistema, pri čemer je predvideval, da znaša valenca teh elementov proti vodiku 0, proti halogenom in kisiku pa do 8. Pauling je leta 1933 napovedal obstoj spojin med kriptonom oziroma kseno-

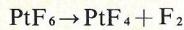
nom ter fluorom, kot tudi možnost obstaja ksenonove kislinske  $H_4XeO_6$  in njenih soli — ksenatov. Še istega leta sta Yost in Kaye poskusila na več načinov izvesti reakcijo med kriptonom oziroma ksenonom in fluorom. Poskus žal ni uspel — verjetno zato, ker sta imela na voljo le majhno množino ksenona (vsega skupaj okrog 100 ml plina pri normalnih pogojih) in ker je bilo delo z elementarnim fluorom za tedanjo laboratorijsko tehniko prezahtevno. Kljub temu, da avtorjem ni uspelo izolirati nobene spojine kriptona ali ksenona, vendarle v svojem članku nista izključila možnosti, da spojine žlahtnih plinov s fluorom obstajajo.

Do odločilnega preokreta je prišlo maja 1962, ko je Bartlett odkril spojino  $O_2PtF_6$ , ki je nastala pri reakciji med platinovim heksafluoridom  $PtF_6$  in kisikom. Raziskave te spojine so pokazale, da je kisik v njej vezan kot dikisikov kation ( $O_2^+$ ), ki je bil obenem prvi znani pozitivni kisikov ion. Dejstvo, da je prvi ionizacijski potencial kisikove molekule (12,2 eV) praktično enak prvemu ionizacijskemu potencialu ksenona (12, 13 eV), je dalo slutiti, da bi bilo mogoče s platinovim heksafluoridom oksidirati tudi ksenon. Zato je Bartlett izvedel podoben poskus kot s kisikom tudi s ksenonom in platinovim heksafluoridom. V evakuirano stekleno posodo je spustil najprej določeno množino par platinovega heksafluorida (le-te so rjavorodeča barve in so podobne param bromu), nato pa še enak volumen ksenona. Čim sta obe reakcijski komponenti prišli v stik, je rjavorodeča barva  $PtF_6$  izginila, na stenah posode pa



se je nabrala oranžnordeča trdna snov, ki so ji na osnovi kemijske analize postavili formulo  $\text{Xe}^+\text{PtF}_6^-$ . Dobljena spojina je bila torej ksenonov heksafluoroplatinat (V).

Odkritje prve prave spojine ksenona je vzpodbudilo vrsto kemikov k nadaljnjam raziskavam na tem področju. Tako je skupina ameriških znanstvenikov iz Argonne National Laboratory ponovila Bartlettove poskuse in jih potrdila, razen tega pa so poskusili še reakcije med ksenonom in vrsto drugih heksafluoridov. Posebno zanimiva je bila reakcija med ksenonom in rutenijevim heksafluoridom, ker se je za oksidacijo enake množine ksenona porabilo dvakrat toliko molov rutenijevega heksafluorida kot v primeru reakcije s platinovim heksafluoridom. To se je ujemalo z izsledki prejšnjih raziskav, ki so pokazale, da pri termičnem razpadu rutenijevega heksafluorida nastane le pol toliko fluora kot pri termičnem razpadu platinovega heksafluorida:



Iz tega so sklepali, da je pravzaprav upravičeno pričakovati tudi reakcijo med samim fluorom in ksenonom. Izvedli so poskus, pri katerem so segrevali zmes obeh plinov pri  $400^\circ\text{C}$  v posodi iz niklja. Poskus je pričakovanja potrdil, saj jim je pri tem uspelo izolirati brezbarvne kristale ksenonovega tetrafluorida. To odkritje so objavili avgusta 1962. Oktobra istega leta je nemški kemik Hoppe objavil odkritje ksenonovega difluorida, ki ga je sintetiziral z razelektrenjem v zmesi ksenona in fluora pri nizkih temperaturah in znižanem pritisku.

V raziskave na področju kemije žlahtnih plinov se je vključil tudi Laboratorij za kemijo fluora na Inštitutu »Jožef Stefan« v Ljubljani.

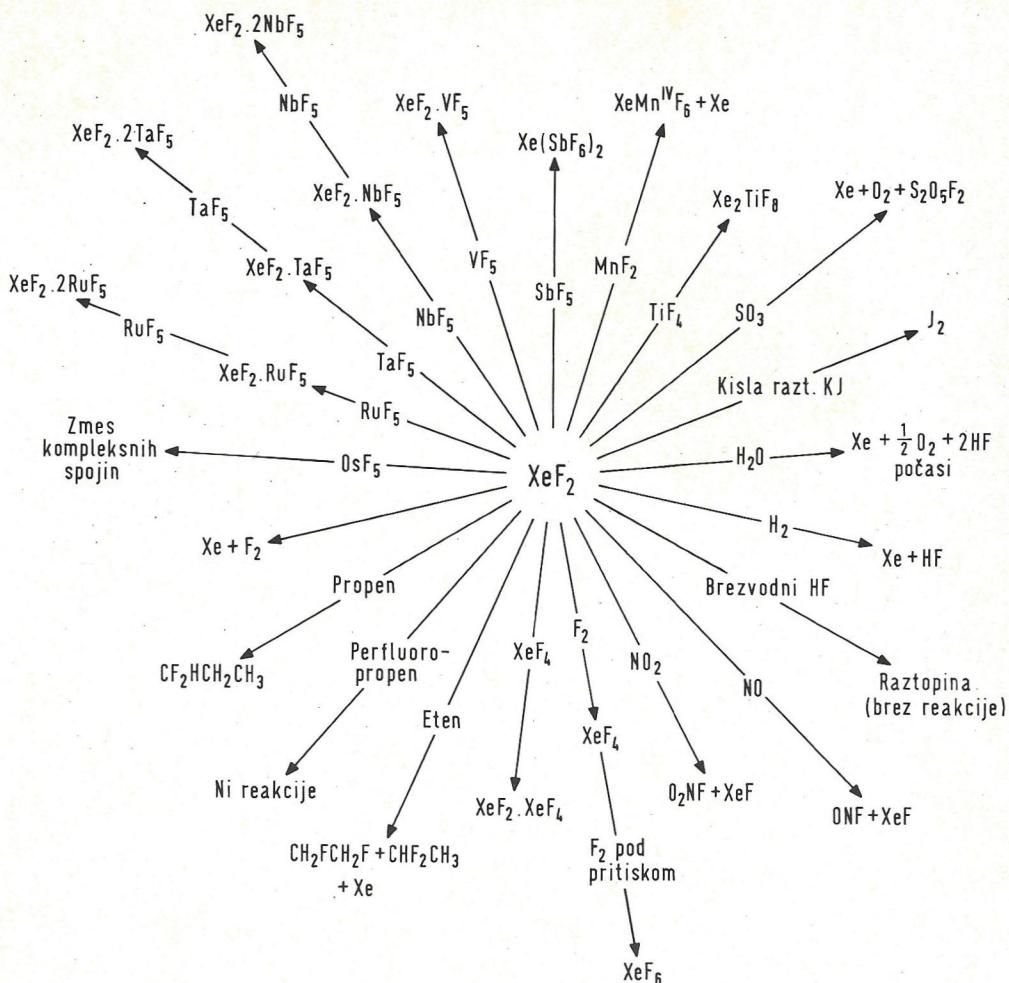
Novembra 1962 so raziskovalci te skupine ponovili sintezo ksenonovega tetrafluorida. Pri preiskavi vzorcev dobljene spojine pa so ugotovili, da vsebujejo tudi manjše množine nekega ksenonovega višjega fluorida, ki dotlej še ni bil znan. Zato so reakcijo med ksenonom in fluorom ponovili z večjim prebitkom fluora (tako, da je molsko razmerje  $\text{Xe} : \text{F}_2$  znašalo 1 : 20) in pri ostrejših reakcijskih pogojih, tj. pri pritisku okrog 200 atmosfer in temperaturi okrog  $700^\circ\text{C}$ . Pri tem je treba poudariti, da tehnika dela z elementarnim fluorom pod pritiskom pri višji temperaturi dotlej še ni bila uporabljena. Veljalo je namreč nenapisano pravilo, da je treba pri višji temperaturi delati z elementarnim fluorom le pri atmosferskem pritisku, predvsem spričo povečane nevarnosti eksplozij zaradi izredne reaktivnosti tega elementa. Decembra 1962 je ljubljanska skupina objavila sintezo nove spojine ksenona — ksenonovega heksafluorida  $\text{XeF}_6$ . Januarja 1963 so sintezo te spojine objavili tudi raziskovalci iz Argonne National Laboratory, ki so jo izvedli novembra 1962 pod približno enakimi pogoji, ter še dva ameriška laboratorija, vsi neodvisno drug od drugega.

#### Najvažnejše fizikalne lastnosti

ksenonovih fluoridov kaže tabela na str. 251

Od binarnih fluoridov ksenona je znan še adukt  $\text{XeF}_2 \cdot \text{XeF}_4$ , ki so ga prvotno imeli za ksenonov trifluorid. Opisana je bila tudi sinteza ksenonovega pentafluorida, vendar so kasnejše raziskave obstoj te spojine ovrgle. Čeprav nekateri znaki kažejo, da obstaja tudi ksenonov oktafluorid  $\text{XeF}_8$ , doslej te spojine še ni uspelo sintetizirati, niti ni neizpodbitnih dokazov za njen obstoj.

1 Levo: Kristali ksenonovega difluorida



### Kemijske lastnosti $\text{XeF}_2$

Binarni fluoridi v vodnih raztopinah hidrolizirajo, pri čemer nastajajo druge ksenonove spojine, kot npr. ksenonovi oksidi-fluoridi, ksenonov trioksid, ksenonova kislina  $\text{H}_4\text{XeO}_6$  ter njene soli — ksenati. Reagirajo tudi z nekaterimi fluoridi drugih elementov, pri čemer nastajajo adicijske spojine ali pa kompleksne spojine raznih fluoroksenonijevih ionov.

Prizadevanja, da bi sintetizirali spajino kriptona, so doživela uspeh leta 1963, ko je ameriškemu kemiku Grosseju uspelo izolirati spajino, za katero je prvotno mislil, da je kriptonov tetrafluorid, vendar so kasnejše raziskave pokazale, da gre za disfluorid  $\text{KrF}_2$ .

Pri radonu, za katerega je bilo glede na njegov položaj v periodnem sistemu pričakovati,

da bo še laže tvoril spojine s fluorom kot ksenon, pa so bile raziskave zelo otežkočene zaradi močne radioaktivnosti tega elementa in z njim povezane nevarnosti za zdravje eksperimentatorjev. Kljub tem težavam pa je ameriškim kemikom uspelo sintetizirati radonov fluorid, ki pa mu niso mogli določiti točne sestave ozziroma formule. Zahtevnost tovrstnega dela najbolje ilustrira podatek, da so sintezo radonovega fluorida izvedli z množino radona, ki je bila manjša od  $10^{12}$  atomov, ozziroma štirih desetmilijardink grama.

Težišče raziskav na področju kemije žlahtnih plinov je danes še vedno na kemiji ksenona, saj je od vseh žlahtnih plinov najlaže pripraviti prav spojine tega elementa. Tako je opisana cela vrsta načinov za pripravo ksenonovih fluoridov kot tudi veliko število meritev njihovih fizikalnih in kemijskih lastnosti. Število publikacij s tega področja, ki so bile objavljene v zadnjih osmih letih, znaša okrog 600, zato bomo v nadaljnjem nekoliko podrobnejše opisali le najvažnejše ksenonove spojine.

### KSENONOV DIFLUORID — $\text{XeF}_2$

Danes se morda zdi nenavadno, kako je moglo toliko časa trajati, preden je bila sintetizirana prva spojina ksenona in da je bil to prav ksenonov tetrafluorid, ko pa je mogoče dobiti npr. ksenonov difluorid že s preprosto fotosintezo. Če namreč napolnimo evakuirano stekleno posodo s plinsko zmesjo ksenona in fluora ter jo izpostavimo sončni svetlobi, opazimo že čez približno pol ure, kako na stenah posode rastejo brezbarvni kristali ksenonovega difluorida.

Ksenonov difluorid je obstojna spojina, lahko

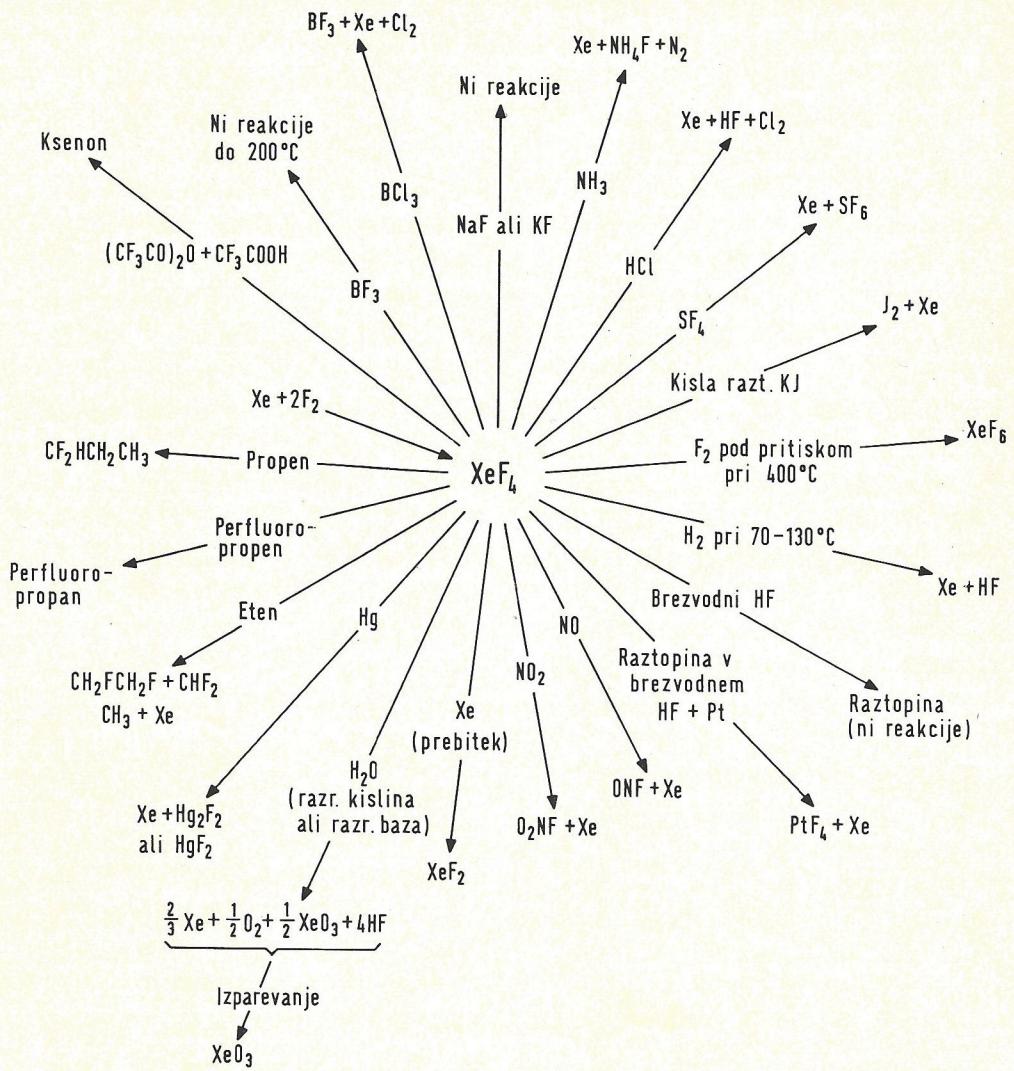
ga hranimo v zataljenih steklenih ampulah in se da brez težav sublimirati pri sobni temperaturi. Nekatere njegove kemijske lastnosti so zbrane v preglednici.

Na osnovi njegovih kemijskih lastnosti ga lahko ocenimo kot blago fluorirno sredstvo. Tako npr. fluorira eten do zmesi 1,1- in 1,2-difluoretana, propen pretežno do 1,1-difluorpropana, reagira z dušikovimi oksidi, vendar znatno počasneje kot sam fluor. V vodi se topi (topnost znaša pri  $0^\circ\text{C}$  25 g na liter) in le počasi hidrolizira. Vodna raztopina ksenonovega difluorida je izredno močan oksidant. Razaplja se tudi v etru in acetonitrilu, ne da bi pri tem prišlo do reakcije. Z nekaterimi fluoridi drugih elementov, npr. z antimonovim pentafluoridom, tvori kompleksne spojine ozziroma adukte.

### KSENONOV TETRAFLUORID — $\text{XeF}_4$

Od vseh ksenonovih fluoridov je najteže pripraviti ksenonov tetrafluorid v čisti obliki. Produkt reakcije med ksenonom in fluorom pri  $400^\circ\text{C}$  je namreč ravnotežna zmes, ki vedno vsebuje tudi nekaj ksenonovega difluorida in heksafluorida. Sintezo izvajajo ponavadi pri temperaturi  $400^\circ\text{C}$  in molskem razmerju  $\text{Xe} : \text{F}_2 = 1 : 5$ . Od ostalih dveh fluoridov ga lahko ločimo na ta način, da spojimo ksenonov difluorid in heksafluorid s primernim fluoridom drugega elementa (s katerim ksenonov tetrafluorid ne reagira) v nehlaben kompleks, preostali čisti ksenonov tetrafluorid pa v vakuumu odsublimiramo.

Tudi ksenonov tetrafluorid je stabilna spojina in ga lahko hranimo v zataljenih steklenih ampulah. Nekatere njegove kemijske lastnosti so zbrane v preglednici.



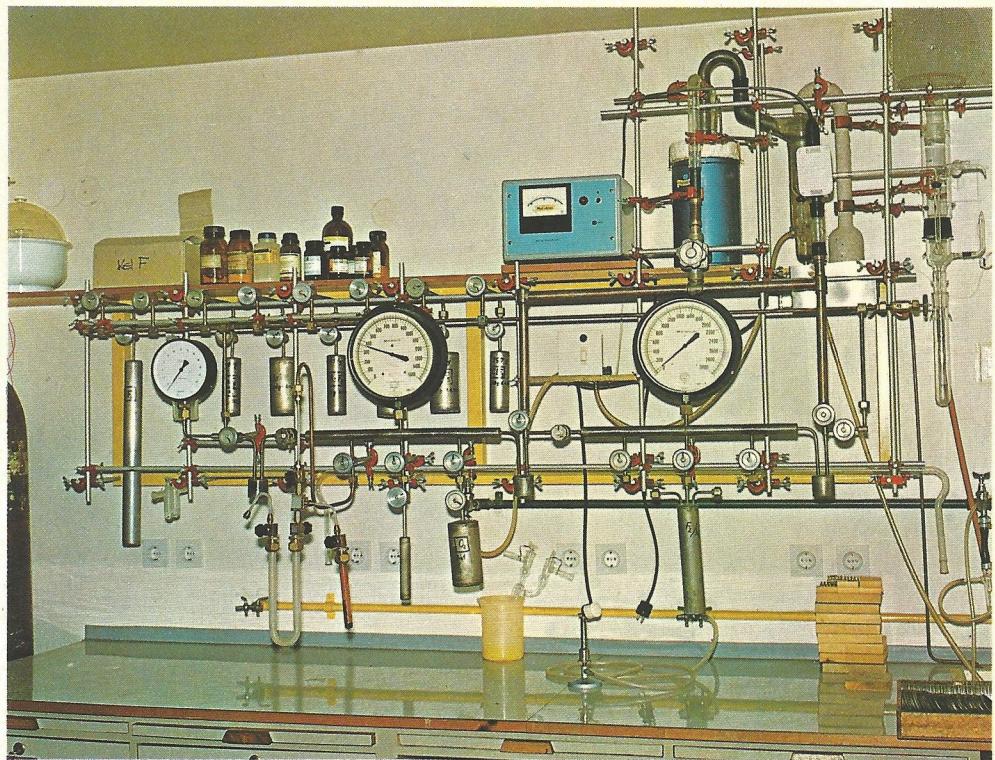
Ksenonov tetrafluorid je izredno močan oksidant, saj raztopljen v brezvodnem vodikovem fluoridu oksidira celo platino, pri čemer se sprošča ksenon. Z etenom in propenom daje iste produkte kot ksenonov difluorid, pač pa v nasprotju s  $\text{XeF}_2$  fluorira tudi perfluoropropen,

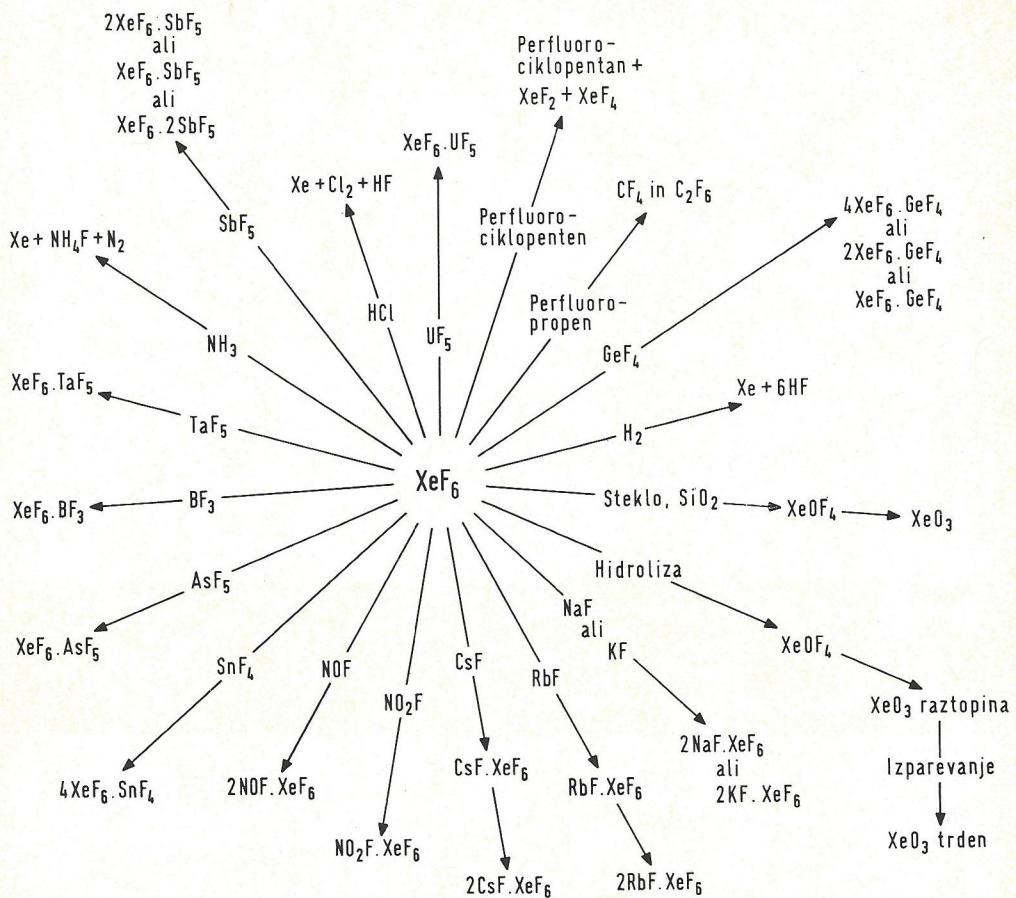
katerega presnovi v perfluoropropan. Za tvorbo kompleksnih spojin med ksenonovim tetrafluoridom in fluoridi drugih elementov obstajajo sicer nekatere indikacije, vendar takega kompleksa doslej še nikomur ni uspelo izolirati v čisti obliki.



1 Sistem za polnjenje jeklenk s fluorom pod pritiskom

2 Kovinski vakuumski sistem za delo z reaktivnimi fluoridi





### Kemijske lastnosti $\text{XeF}_6$

#### KSENONOV HEKSAFLUORID — $\text{XeF}_6$

Ksenonov heksafluorid sintetizirajo tako, da segrevajo ksenon z velikim prebitkom fluora (molsko razmerje  $\text{Xe} : \text{F}_2$  znaša v tem primeru približno 1 : 20) pod pritiskom nad 60 atm pri 200°C. V novejšem času so sodelavci Laboratorija za kemijo fluora na Institutu »Jožef Stefan« ugotovili, da nikljev fluorid  $\text{NiF}_2$  močno katalizira reakcijo med ksenonom in fluorom. Tako

so lahko z uporabo nikljevega fluorida kot katalizatorja sintetizirali ksenonov heksafluorid že pri molskem razmerju  $\text{Xe} : \text{F}_2 = 1 : 5$ , pri pritisku okrog 35 atmosfer in temperaturi 120°C. Brez katalizatorja poteče reakcija pri teh pogojih le do ksenonovega difluorida.

Tudi ksenonov heksafluorid je stabilna spojina. Za razliko od ksenonovega difluorida in tetrafluorida pa ga ne moremo shranjevati v steklenih ampulah, ker s stekлом reagira, pri čemer nastaja kot končni produkt reakcije iz-

redno eksplozivni ksenonov trioksid. V preglednici so zbrane nekatere kemijske lastnosti oziroma reakcije ksenonovega heksafluorida.

Razumljivo je, da ima  $\text{FeX}_6$  izmed vseh ksenonovih fluoridov najmočneje izražene oksidacijske lastnosti. Organske spojine fluorira povečini do tetrafluormetana in heksafluoretana. S perfluoropropenom reagira že pri sobni temperaturi. Z nekaterimi fluoridi drugih elementov tvori adicijske spojine.

ksenonovih fluoridov ali pri reakciji ksenonovih fluoridov z drugimi oksidi (npr. s silicijevim dioksidom ali s steklom). Te reakcije potekajo postopoma prek vmesnih spojin (kseenonovih oksidov-fluoridov, npr.  $\text{XeOF}_4$ ). Znana sta ksenonov trioksid  $\text{XeO}_3$  in ksenonov tetroksid  $\text{XeO}_4$ , ki sta oba močno eksplozivna. V ilustracijo naj navedemo, da je brizantnost razpada ksenonovega trioksidu tolikšna, da znaša največja množina ksenonovega trioksidu v suhem stanju, s katero je dovoljeno delati, le 25 miligramov.

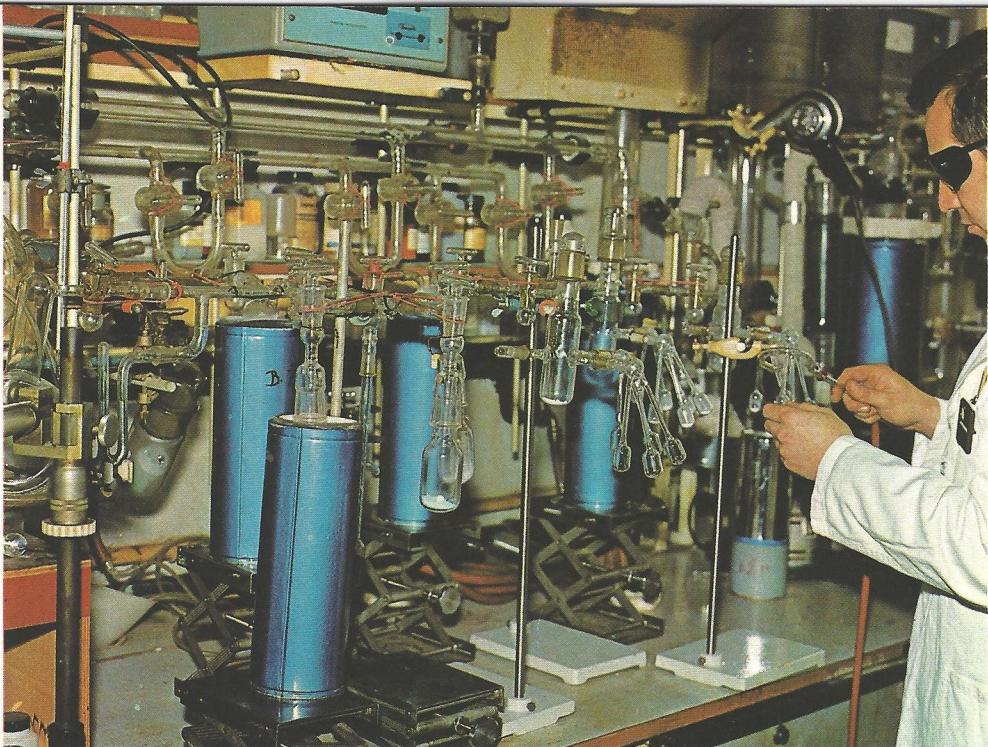
## SPOJINE KSENONA Z DRUGIMI ELEMENTI

Od spojin ksenona z drugimi elementi lahko navedemo ksenonov diklorid  $\text{XeCl}_2$ , ki ga je leta 1966 pripravil Meinert s sintezo iz elementov, in dva ksenonova oksida. Ksenonovih oksidov ni mogoče pripraviti z direktno sintezo iz elementov, temveč jih dobimo pri hidrolizi

Spojine ksenona predstavljajo snovi, ki so zelo dragocene za študij narave kemijske vezi. Počasi pa si utirajo pot tudi na različna področja praktične uporabe, saj nekatere od njih ponekod že uporabljajo, bodisi kot oksidante v analitski kemiji ali kot fluorirna sredstva v organski preparativni kemiji. O naravi kemijske vezi v teh spojinah pa bomo spregovorili kdaj drugič.

### NAJAVAŽNEJŠE FIZIKALNE LASTNOSTI KSENONOVIH FLOURIDOV

Spojina	Barva trdne spojine	Barva pare spojine	Tališče °C	Parni tlak pri 25°C mm Hg	Gostota pri 25°C g/cm³
$\text{XeF}_2$	brezbarven	brezbarven	129	4,6	4,32
$\text{XeF}_4$	brezbarven	brezbarven	117	2,5	4,04
$\text{XeF}_6$	brezbarven	zelenkastorumen	49,5	27	3,41



3 Vakuumski sistem za delo s ksenonovim difluoridom in kovinskim tetrafluoridom Vse foto M. Smerke

## MEDNARODNI FORUM MLADIH

ANDREJA OROŽEN ADAMIČ

Julija 1970 sem se udeležila sestanka evropske mladine za varstvo okolja. Sestanek (forum mladih) je sklicalna Mednarodna federacija mladih za študij okolja in njegovo ohranitev (The International Youth Federation for Environmental Studies and Conservation – kratko I Y F) v soglasju z Evropskim svetom. Forum je bil v zahodnognemškem kraju Inzmühl, v narodnem parku Lüneburger Heide blizu Hamburga.\* Ta park je dobil evropsko diplomo za varstvo narave v letu 1967.

I Y F ima svoj sedež v Švici in deluje pod pokroviteljstvom Mednarodne zveze za varstvo narave in njenih dobrin (The international Union for Conservation of Nature and Natural Resources – I U C N). Ustanovljena je bila leta 1956 kot federacija, kar pomeni, da njeni člani niso posamezniki, ampak organizacije – imenovane članske organizacije

\*Glej tudi sestavek F. Batiča: Poročilo o mladinskem taboru v Lüneburgu, Proteus 31, 165 do 166, 1969!

# PROTEUS

1970  
1971

PROTEUS L.33 ŠT.6 STR.241-288

R 179

IZDAJATELJ PRIRODOSLOVNO  
DRUŠTVO SLOVENIJE

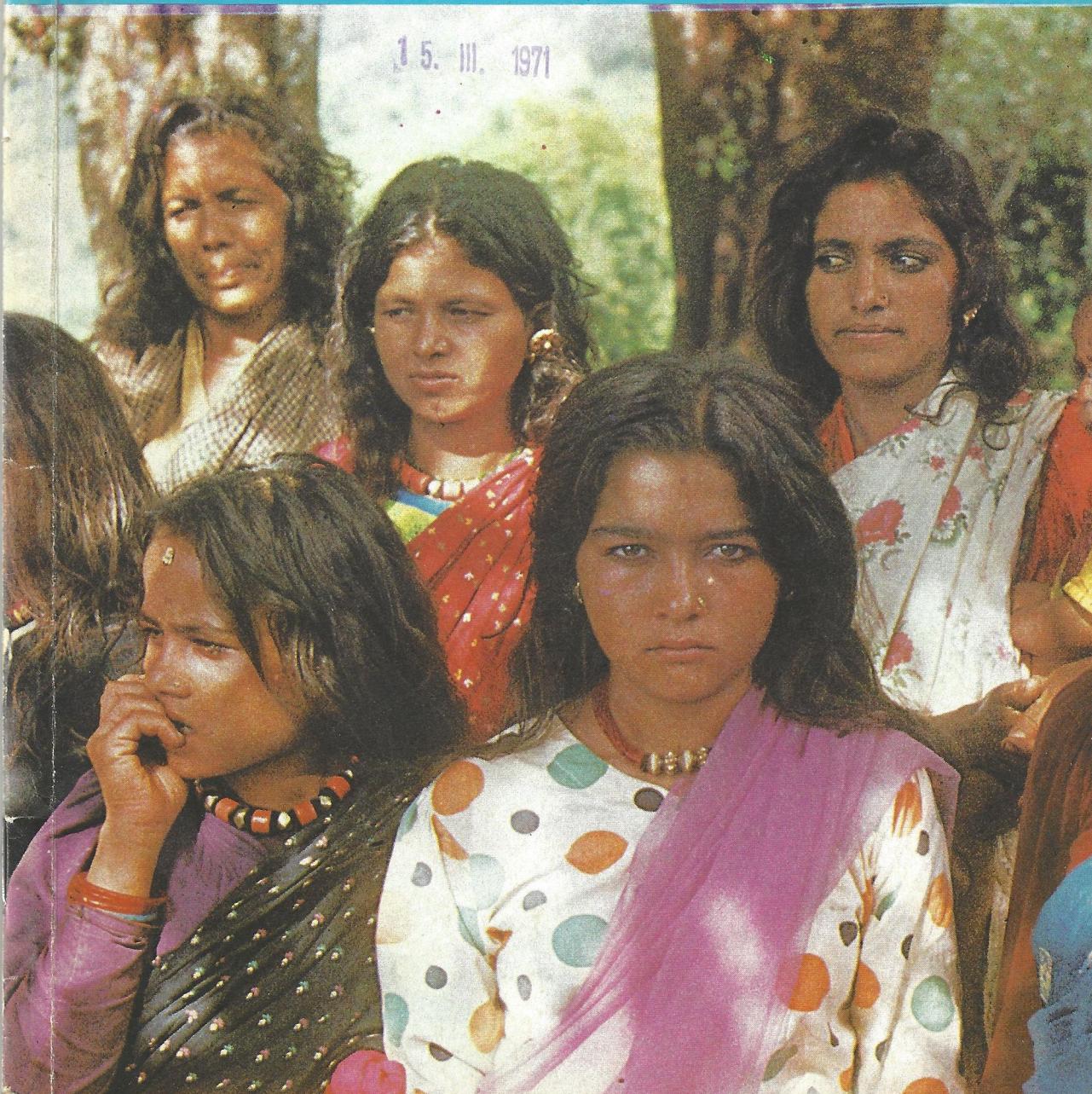
ZALOŽNIK ZGP MLADINSKA  
KNJIGA

GLAVNI IN ODGOVORNI  
UREDNIK  
PROF. DR. ANTON RAMOVŠ

TISKARNA ZGP MLADINSKA  
KNJIGA

LJUBLJANA, FEBRUAR 1971

15. III. 1971



PROTEUS  
Ilustriran časopis za poljudno prirodoznanstvo  
1970-71  
Str. 241—288  
Ljubljana, februar 1971

PROTEUS  
1970  
1971

<b>ČLANKI</b>	
Lavo Čermelj	242 Človek tretjič na Luni
Jože Slivnik in Andrej Šmalc	243 Kemija žlahtnih plinov
Andreja Orožen Adamič Tone Wraber Miroslav Kališnik Miran Borko	252 Mednarodni forum mladih 256 Ljudje pod vrhovi Himalaje 262 Kaj je normalno? 265 Onečiščenje zraka — nadloga današnjega časa
Bronka Brzin	271 Kambodža z očmi arheologa in naravoslovca
Primož Schauer	278 Stvarjenje virusa zunaj žive celice
<b>DROBIŽ</b>	
Anton Polenec Anton Ramovš	280 Tudi kromosomi pričajo 281 Živo srebro na zatožni klopi
<b>NAŠE NEBO</b>	
Marijan Prosen	283 Nebo v marcu, aprilu in maju
<b>POGOVOR O FOTOGRAFIJI</b>	
Marko Aljančič	284 Laže ustreliti voz gamsov, kakor enega fotografirati
<b>POGOVOR Z BRALCI</b>	
Maja Bavdaš in Kazimir Tarman Urednik	286 Črvive pomaranče 286 Pisma bralcev
<b>ZA BISTRE GLAVE</b>	
Marko Murn Gabrijel Seljak	287 Odgovor na vprašanje št. 2 288 Odgovor na vprašanje št. 3
<b>PREJETE KNJIGE</b>	
NA OVITKU	288
NEBO V LETU 1971	283

Izide 10 številk na leto (vsakega 15. v mesecu, razen julija in avgusta).  
**Izdajatelj:** Prirodoslovno društvo Slovenije, Ljubljana, Novi trg 4/IV.  
**Založnik:** ZGP  
**Mladinska knjiga,** Ljubljana, Titova 3.  
**Sedež uredništva:** Prirodoslovno društvo Slovenije, Ljubljana, Novi trg 4/IV.  
**Uredniški odbor:** častni urednik prof. dr. Lavo Čermelj, prof. dr. Miroslav Kališnik, prof. dr. Hubert Pehani, prof. dr. Anton Ramovš, prof. dr. Branko Stanovnik, asist. Tone Wraber. Tehnični urednik Emilija Medveš.  
**Glavni in odgovorni urednik** prof. dr. Anton Ramovš.  
**Tisk:** tiskarna ZGP Mladinska knjiga Ljubljana.  
**Letna naročnina za dijake po poverjenikih** 30,00 posamezna številka 3,00, dvojna številka 6,00 din.  
**Letna naročnina za druge** 35,00 din, posamezna številka 3,50 din, dvojna 7,00 din.  
**Letna naročnina** v tujini 3,50 \$.  
**Naročila pošljite na naslov:** ZGP Mladinska knjiga, uprava Proteusa, Ljubljana, Titova 3; tel. 310 268 ali h. c. 24 4405 interna 406. Naročnino nakazujte na ZGP Mladinska knjiga 501-1-30 1. Poslovni čas uredništva od 9. do 13. ure; tel. 22 786, p. predal 238-V.