

3.3. Pierwiastki bloku *sp*

3.3.1. Pierwiastki VIII grupy, neonowce

3.3.1.1. Ogólna charakterystyka neonowców

Do VIII grupy należą najbardziej elektroujemne, w poszczególnych okresach, pierwiastki bloku *sp*: neon, argon, krypton, ksenon i mający jedynie promieniotwórcze izotopy radon. Charakterystyka tych pierwiastków z ośmiododatnimi rdzeniami podana jest w tabl. 25. Neonowce przez długi okres pełniły szczególną funkcję w systematyce pierwiastków chemicznych. Wydzielenie ich w układzie okresowym jako grupy pierwiastków nieczynnych chemicznie (tzw. gazów szlachetnych) i ugruntowanie ich bierności chemicznej w świadomości chemików, na długie lata blokowało myśli o badaniu właściwości chemicznych tych pierwiastków. Dopiero od roku 1962, kiedy Bartlett otrzymał pierwszy związek chemiczny ksenonu XePtF_6 , w prostej reakcji pomiędzy gazowym ksenonem oraz PtF_6 , rozpoczął się burzliwy rozwój chemii gazów szlachetnych, a zwłaszcza chemii kryptonu i ksenonu.

3.3.1.2. Jednopierwiastkowe drobiny neonowców

Najtrwalszymi drobinami neonowców są ośmioelektronowe atomy, jedyne mogące istnieć praktycznie w każdych warunkach ciśnienia i temperatury atomy pierwiastków, nie reagując ze sobą. Są one elementami strukturalnymi poszczególnych układów makroskopowych jakie tworzą ich zbiory w stanie gazowym, ciekłym i stałym. Duża elektroujemność rdzeni wszystkich neonowców powoduje mocne i symetryczne związanie kompletu ośmiu elektronów w ich stanach walencyjnych. Brak ładunku i stosunkowo słaba polaryzowalność atomów powoduje, że przejście ze stanu gazowego do ciekłego i stałego (w których siłami skupiającymi atomy są słabe oddziaływania powstających dipoli indukowanych) wymaga znacznego oziębienia w celu obniżenia energii ruchu termicznego atomów. Oddziaływania skupiające rosną tu wraz ze wzrostem polaryzowalności, a więc ze wzrostem liczby elektronów atomów pierwiastków, stąd kolejne neonowce mają coraz wyższe temperatury kondensacji i zestalania (temperatury wrzenia i topnienia). Właściwości fizykochemiczne faz tworzonych przez atomy neonowców zestawiono w tabl. 26.

Tablica 25

Charakterystyka rdzeni neonowców

Właściwości	Pierwiastek	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Liczba atomowa		10	18	36	54	86
Skład izotopowy [%] (izotopy nietrwałe) ($^{221}\text{Rn}^1$ $t_{1/2} = 25$ min, β^- , α) ($^{222}\text{Rn}^2$ $t_{1/2} = 3,82$ dni, α) ($^{223}\text{Rn}^3$ $t_{1/2} = 43$ min, β^-) ($^{224}\text{Rn}^4$ $t_{1/2} = 1,8$ godz., β^-)		20 – 90,92	36 – 0,337	78 – 0,35	124 – 0,09	1221
		21 – 0,26	38 – 0,063	80 – 2,27	126 – 0,09	2222
		22 – 8,82	40 – 99,600	82 – 11,56	128 – 1,92	3223
				83 – 11,55	129 – 26,44	4224
					84 – 56,90	130 – 4,08
					86 – 17,37	131 – 21,18
						132 – 26,89
						134 – 10,44
					136 – 8,87	
Masa atomowa [j.m.a.]		20,179	39,948	83,80	131,29	222,0176
Struktura rdzeni		K^2	K^2L^8	$K^2L^8M^{18}$	$K^2L^8M^{18}N^{18}$	$K^2L^8M^{18}N^{32}O^{18}$
Energia jonizacji rdzeni [eV] Energia wiązania kolejnych elektronów przez rdzeń [eV]	1e	239,1	143,2	126	110	
	2e	207,2	124,3	111	96	
	3e	157,9	91,0	78,5	68	
	4e	126,2	75	64,7	57	
	5e	97,1	59,8	52,5	45	
	6e	63,4	40,9	36,9	31,0	29
	7e	41,9	27,6	24,56	20,9	21
	8e	21,56	15,76	13,99	12,13	10,75
Čzęstość występowania w skorupie ziemskiej, masowa [ppm]		0,00007	1,2	0,00001	0,000002	śladowa
Promień atomowy [pm]		162	174	189	218	220

Tablica 26

Charakterystyka fizykochemiczna faz neonowców

Właściwości		Pierwiastek	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Gęstość	gaz 273 K [$\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$]		0,89	1,78	3,75	5,89	9,7
	ciecz T_v [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]		1,206	1,38	2,41	2,94	4,4
Temperatura topnienia [K]			24,48	83,8	116,6	161,3	202
Temperatura wrzenia [K]			27,1	87,29	120,8	161,3	211,4
Punkt potrójny	T [K]		24,81	83,96	115,93	166,1	202,15
	p [MPa]		31,86	0,069	0,073	0,08	0,07
Punkt krytyczny	T [K]		44,55	151,0	209,5	289,9	377,65
	p [MPa]		2,56	4,7	5,4	5,6	6,2
Przewodnictwo cieplne w temp. 300 K [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]			0,0493	0,0177	0,0095	0,057	0,0036
Przenikalność magnetyczna gazu [$\text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^3$]			$-4,2 \cdot 10^{-9}$	$-6,16 \cdot 10^{-9}$	$-4,32 \cdot 10^{-9}$	$-4,20 \cdot 10^{-9}$	
Entropia molowa [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]			146,3	154,8	164,1	169,7	176,2
Ciepło właściwe [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]			20,79	20,79	20,79	20,79	20,79

Wszystkie neonowce tworzą poniżej temperatur topnienia stałe fazy krystaliczne najgęstszego upakowania o sieciach regularnych zewnętrznie centrowanych. Charakterystykę krystalograficzną stałych neonowców podano w tabl. 27.

Tablica 27
Charakterystyka krystalograficzna faz stałych neonowców

Faza krystaliczna	Warunki pomiaru	Układ krystalograficzny i struktura	Grupa przestrzenna	Krawędzie komórek elementarnych <i>a</i> [pm]	Stechiometria komórek elementarnych
Ne	4,3 K, $p_{\text{norm.}}$	regularny, <i>fcc</i>	<i>Fm3m</i>	446,35	4
Ar	4,25 K, $p_{\text{norm.}}$	regularny, <i>fcc</i>	<i>Fm3m</i>	531,08	4
Kr	92 K, $p_{\text{norm.}}$	regularny, <i>fcc</i>	<i>Fm3m</i>	572,1	4
Xe	58 K, $p_{\text{norm.}}$	regularny, <i>fcc</i>	<i>Fm3m</i>	619,7	4

Reaktywność chemiczna atomów neonowców jest ograniczona głównie wysoką energią wiązania elektronów. Z atomów neonu i argonu nie można usunąć elektronów walencyjnych przez działanie czynnikami chemicznymi, gdyż pierwsze energie jonizacji ich atomów wynoszą odpowiednio 21,56 eV i 15,76 eV. Do struktur stałych, które mogą być traktowane jak związki neonowców, należą tzw. klatraty, w których związane są atomy neonu, argonu, kryptonu i ksenonu. Są to układy z atomami neonowców zamkniętymi w swego rodzaju „klatkach” sieci krystalicznych, np. wody lub innych związków.

Niższe pierwsze energie jonizacji atomów kryptonu (13,99 eV), ksenonu (12,13 eV) i radonu (10,75 eV) powodują, iż mogą one ulegać reakcjom chemicznym, w których są reagentami typu redac (oddają elektrony i wiążą anionowe ligandy). Atomy kryptonu reagują, w warunkach wyładowań elektrycznych, jedynie z dwufluorem, tworząc dwufluorek kryptonu – KrF_2 , związek stabilny jedynie w niskich temperaturach



Jako reagenty redac, z dwufluorem znacznie łatwiej reagują atomy ksenonu. Do utworzenia XeF_4 wystarczy ogrzanie mieszaniny dwufluoru i ksenonu, a XeF_2 można otrzymać przez naświetlenie tej

mieszaniny promieniowaniem ultrafioletowym. Ksenon nie reaguje bezpośrednio w żadnych warunkach z dwutlenem, chociaż tworzy związki tlenowe, które otrzymuje się ze związków fluorowych.

Właściwości zasadowe atomów neonowców (jako akceptorów kationów wodorowych) są bardzo słabe, żaden z nich nie tworzy stabilnych w układach makroskopowych kationów XH^+ , chociaż takie drobiny są rejestrowane w specjalnych warunkach metodami spektroskopowymi, gdyż atomy neonowców wykazują dosyć znaczne wartości powinowactwa protonowego. Wynosi ono dla: Ne 2,2 eV, Ar 2,3 eV i Kr 3,7 eV. Wykazano także za pomocą spektrometrii masowej istnienie nietrwałych kompleksów van der Waalsa – $ArFH$ i $ArClH$.

3.3.2. Pierwiastki VII grupy, fluorowce

3.3.2.1. Ogólna charakterystyka fluorowców

Do fluorowców należą pierwiastki VII grupy bloku *sp* – fluor, chlor, brom, jod i astat. Astat jest pierwiastkiem promieniotwórczym, nie mającym trwałych izotopów. Najtrwalszy izotop astatu, o liczbie masowej 210, ma okres półrozpadu wynoszący zaledwie 8,3 godziny. Astat, w ilościach umożliwiających jego pozyskanie, w przyrodzie nie występuje. Jak się ocenia, w warstwie skorupy ziemskiej grubości 20 km jest go zaledwie około 30 gramów. Odpowiada to równowadze radiochemicznej tworzenia astatu powstającego przy rozkładzie izotopów uranu i toru. Niezbędne do badań ilości izotopu astatu o liczbie masowej 211 uzyskuje się przez wprowadzenie cząstek α do jądra izotopu 209 bizmutu.

Charakterystyka rdzeni pierwiastków grupy VII przedstawiona jest w tabl. 28.

3.3.2.2. Jednopierwiastkowe związki fluorowców

Rdzenie fluorowców po związaniu siedmiu elektronów tworzą elektroobojętne, czternastoelektronowe drobiny dwurdzeniowe X_2 : F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 (brak jest dowodów na istnienie cząsteczek At_2), powiązane pojedynczym dwuelektronowym wiązaniem σ . Makroskopowe zbiory cząsteczek dwufluorowców tworzą w zależności od warunków (temperatury i ciśnienia) fazy gazowe, ciekłe i stałe.