

Vörös Tamás, Tarczay György

A „lusta”, a „rejtett” és társaik – nemesgázok és vegyületeik előállítása

Szinte mindegyik általános iskolai kémiatankönyvben olvashatjuk, hogy a levegő fő összetevői, a nitrogén és az oxigén mellett a maradék kb. 1 térfogatszázalékot többek között a nemesgázok alkotják. Azonban ennek az elemcsaládnak a felfedezéséről és vegyületeinek előállításáról (melynek területén a 20. század második felében és a 21. század hajnalán jelentős előrelépések történtek) még későbbi tanulmányaink során is csak igen kevés szó esik.

Az első kísérleti bizonyítékként Henry Cavendish 1785-ben megjelent munkája szolgált a nemesgázok létezésére. A levegő összetételének vizsgálata során megállapította, hogy a gáz egy részét (kevesebb, mint 1/120-át) semmilyen módon nem tudja reakcióba vinni. Bár ez az érték nagyon közel van az 1/107-es tényleges értékhez, e munka közel 100 évre feledésbe merült.



2. ábra. Henry Cavendish (1731–1810), rajz

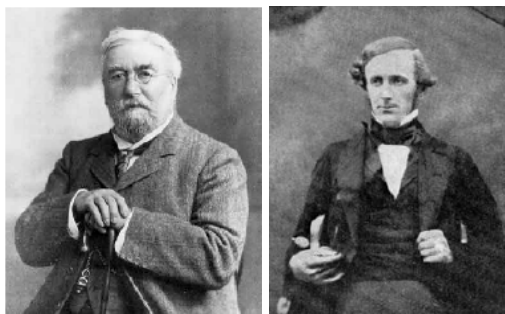
Ma már ismert, hogy a Cavendish által reakcióképtelennek vélt gáz nagy része argon volt. A nemesgázok közül mégsem ezt, hanem – spektroszkópia segítségével – a héliumot fedezték fel korábban. Ha ritka, forró gázok által kibocsátott fényt prizmán vezetünk keresztül, akkor egyes színeknél intenzív vonalakat észlelhetünk, ezt nevezzük emissziós színeképnek (vagy spektrumnak, 2. ábra).

A színekben megjelenő vonalak színe (azaz az egyes vonalakhoz tartozó fény hullámhossza) függ a gáz összetevőitől.



2. ábra. Az emissziós színekép és keletkezése

Az 1868. augusztus 18-i napfogyatkozás alkalmával a Nap kromoszférájának emissziós spektrumát vizsgálva a nátrium D-vonala mellett Norman Lockyer (3. ábra) egy másik, később D_3 -mal jelzett vonalat is észlelt. Ezt sokáig Edward Franklanddel (3. ábra) együtt a hidrogén egy módosulatának tulajdonították, és csak több évvel később fogadták el, hogy a D_3 -vonal új elemhez tartozik. Az elem a Nap görög neve után (Helios) a hélium nevet kapta.



3. ábra. Sir Joseph Norman Lockyer (1836 – 1920) és Edward Frankland (1825 – 1899) portréja

A hélium földi észlelésére 1881-ig kellett várni, amikor Luigi Palmieri a Vezúv kitörése során keletkező forró gőzökben észlelni vélte a héliumot. Az első előállítás William Ramsay nevéhez fűződik, aki 1895-ben uránszurokércből ásványi savas melegítéssel héliumot nyert ki. Ezt a kísérletet 5 évvel korábban Hillebrand is elvégezte, a keletkezett gázt

azonban tévesen nitrogénnek gondolta. Napjainkban ipari mennyiségben vannak ki földgázból héliumot.

A 20. század végén Rayleigh Prout feltételezésének vizsgálatára – amely szerint az elemek relatív atomtömege a hidrogénének a többszöröse – kísérleteket végzett az ismert gázok sűrűségének meghatározására. Ekkor azt tapasztalta, hogy a levegőből az O_2 eltávolításával előállított gáz és a különböző vegyületekből előállított „kémiai nitrogén” azonos térfogatának ugyanazon a hőmérsékleten mért tömege nem egyezik meg (1. táblázat).

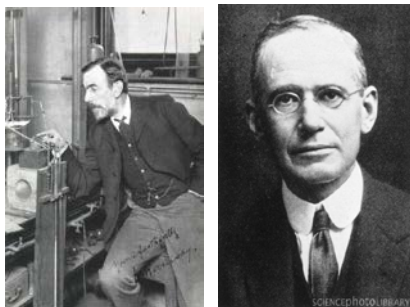
Légköri nitrogén		Kémiai nitrogén	
O_2 -eltávolítás forró rézzel	2,3103 g	NO-ból	2,3001 g
O_2 -eltávolítás Fe^{2+} -nal	2,3102 g	NO_2 -ból	2,2990 g
		NH_4NO_2 -ból	2,2987 g
		karbamidból	2,2985 g

1. táblázat. Rayleigh mérési eredményei

Ennek két lehetséges magyarázata, hogy a „kémiai nitrogén” tartalmaz könnyebb gázt is, vagy a „légköri nitrogén” tartalmaz nehezebb gázt. Végül Ramsay kísérletei alapján az utóbbi állítás bizonyult helyesnek. Ő a levegőből nyert nitrogént magnéziummal reagáltatta, és a visszamaradó gázzal megállapította, hogy a levegőnél nagyobb sűrűségű, egyatomos gáz. A görög argosz szó után, amely restet, lustát jelent, az új elem az argon nevet kapta. Ma argont elsősorban levegő cseppfolyósításával és desztillálásával állítanak elő.

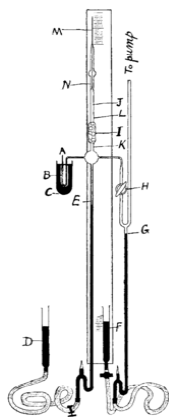
1898-ban Ramsay és Travers (4. ábra) levegő cseppfolyósításával, majd annak lassú elpárologatásával visszanyert gázok részletenként történő felfogásával előállította a neont („új”), a kripton („rejtett”) és a xenont („idegen”). Az első frakciónál (neon) a gerjesztés hatására megjelenő piros kisülést is észlelték, melyről Travers később ezt írta: „A csőből kijövő bíborszínű láng fénye elmesélte saját történetét és olyan mély nyomot hagyott, melyet sosem feledek.”

A fenti három nemesgáz mindegyikét ma is elsősorban levegő cseppfolyósításával állítják elő.



4. ábra. Sir William Ramsay (1852 – 1916) és Morris William Travers (1872 – 1961)

Habár a Curie házaspár már 1899-ben észlelte, hogy a rádiumból keletkező gáz hónapokig radioaktív, a radon felfedezése mégis Friedrich Ernst Dorn nevéhez köthető, aki 1900-ban a rádiumtartalmú anyagok bomlásakor keletkező gázt *Radium Emanation*-nek (*Ra Em*) nevezte el. Szintén ebben az évben Robert B. Owens és Ernest Rutherford tóriumtartalmú anyagok bomlásakor radioaktív gáz fejlődését észlelték, melyet *Thorium Emanation*-nek (*Th Em*) neveztek. 1903-ban André-Louis Debierne aktínium bomlásakor a Rutherfordék megfigyeléséhez hasonló észrevételt tett, és a fejlődő gázt *Actinium Emanation*-nek (*Ac Em*) nevezte el. A keletkezett gázoknak a többi nemesgázhoz hasonló tulajdonságai alapján Ramsay 1904-ben azt állította, hogy a bomlásokban keletkező gázok a nemesgázok családjának egy újabb tagját tartalmazzák. Az 5. ábrán látható berendezés segítségével 1910-ben Ramsay-nek és Robert Whytlaw-Gray-nek sikerült tiszta radont izolálnia és meghatároznia sűrűségét.



5. ábra. A Ramsay és Whytlaw-Gray által a radon izolálására használt eszköz. A radont az **M**-mel jelölt kapilláris csőben izolálták, az általuk nyert tiszta gáz mennyisége körülbelül $0,1 \text{ mm}^3$ volt.

Mivel alacsony hőmérsékleten fluoreszkál, ezért az új elemre a niton („nitens”, fényes) elnevezést javasolták. Ezt a nevet 1912-ben el is fogadták. A mai radon elnevezés 1923 óta van érvényben, a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) ekkor fogadta el ezt hivatalos névként. Radont ma ^{226}Ra bomlásával állítanak elő.

A nemesgázok felhasználása évről évre szélesebb körű. Héliumot használnak léggömbök töltésére, bűvárok légzőkészülékében, külségi csövekben, védőgázként, továbbá lézerekben. A cseppfolyósított héliumot hűtésre használják, például az MRI-készülékek szupravezető mágnesét is ezzel hűtik. Argont elsősorban magas hőmérsékletű fémkohászati eljárásokban inert atmoszféraként, modern ablakokban szigetelőanyagként, valamint a neonnal, kriptonnal és xenonnal együtt „neoncsövek” töltésére használnak. Szintén használták az argont hagyományos volfrámizzók töltésére is. Az 1920-as évek végén Bródy Imre mutatta meg, hogy argon helyett kripton alkalmazva a volfrámizzókban, 10-20%-os hatásfokjavulást lehet elérni. Mivel akkor a kripton ipari előállítása még nem volt megoldva, ezért először Polányi Mihállyal és Orován Egonnal ipari eljárást dolgozott ki a kripton olcsó előállítására. 1937-ben pedig Ajkán megnyitották a világ első kriptongyárát. Érdekes megemlíteni, hogy a xenont újabban altatógázként is alkalmazzák. A radont szintén használják a gyógyászatban, daganatos betegségek gyógyítására, de fémöntvények minőségének ellenőrzésére is alkalmazzák.

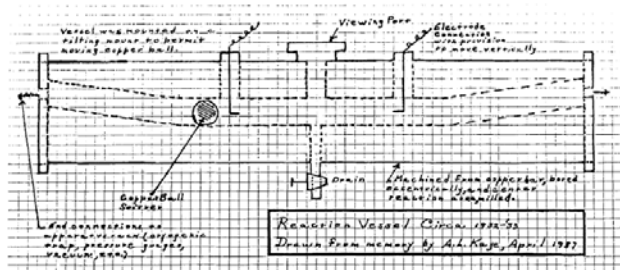
A nemesgázok előállításával egyidősek azon próbálkozások is, amelyek nemesgázvegyületek előállítására irányultak. A fluor 1886-os, majd az argon 8 évvel később történt felfedezésével elvben lehetőség nyílt az argon fluorvegyületeinek előállítására is. Ehhez Moissan 100 ml Ar-t kapott 1895-ben Ramsay-től, azonban sem szobahőmérsékleten, sem szikrakisülés hatására nem sikerült új vegyületet előállítani. 1897-ben Marrelin Berthelot reakciót vélt He, benzol és CS_2 között, amit Rayleigh cáfolt.

A következő néhány év inkább az elméleti jóslatokban bővelkedett, nem pedig a kísérletekben. 1902-ben G. Oddo és Ramsay megállapították, hogy mind a kripton, mind a xenon nagyobb reaktivitású, mint kisebb móltömegű rokonaik. Azonban ezek a gázok abban az időben még csak igen kis mennyiségben voltak izolálhatóak. Emiatt ez a megállapítás egyelőre nem nyert bizonyítást a gyakorlatban. Néhány évvel később Kossel, majd Antropoff az ionizációs potenciálok értékei alapján lehetségesnek vélték a nagyobb moláris tömegű nemesgázok és nagy

elektronegativitású elemek vegyületeinek – pl. xenon-fluorid, kripton-fluorid – létezését.

Antropoff és munkatársai pár év múlva megkíséreltek kriptont klórral, illetve brómmal reagáltatni. A reakció eredményeként egy mélyvörös, szilárd anyagot kaptak. Otto Ruff és Walter Menzel próbáltak hasonló reakciót véghezvinni argon és fluor, valamint kripton és fluor keverékével, de nem jártak sikerrel. 1933-ban azonban Antropoff és társai kimutatták, hogy nekik sem sikerült nemesgázvegyületet előállítani, az általuk korábban izolált anyag ugyanis a NO és a HCl komplexe volt.

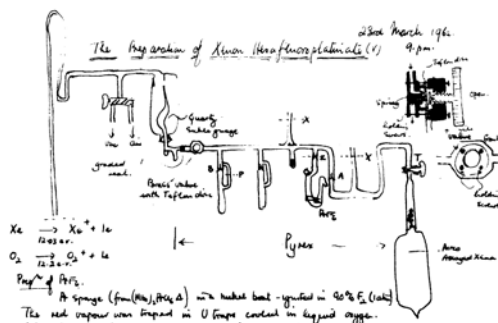
Ugyanebben az évben Linus Pauling többek között a H_4XeO_6 képlettel leírt xenonsavat és sóit – Ag_4XeO_6 , ill. AgH_3XeO_6 –, valamint a KrF_6 -ot és a XeF_6 -ot stabilnak jóslta. Ezeknek a molekuláknak a nagy részét elő is állították a '60-as évek elején. A következő, és talán egyik legérdekesebb történet a nemesgázvegyületek előállításával kapcsolatban 1932-33-ban következett. Albert L. Kaye ekkor került Don M. L. Yost professzorhoz a Caltech-re (Californian Institute of Technology), aki Kaye számára feladatként nemesgázvegyületek előállítását adta. Kaye korábbi kémia tanára nagy érdeklődést mutatott a halogének iránt, amelynek hatására volt tanítványa úgy döntött, hogy halogéneket próbál nemesgázzal reagáltatni. Ahogy későbbi visszaemlékezéseiben olvashatjuk, „nem voltak főleg adminisztrátorok, irodisták, vagy szerkesztők, akik kisebb bűnök elkövetésére csábítottak volna”. Tehát ebben a tekintetben ideálisak voltak a körülmények a kísérletezésre. Azonban akkoriban a Caltech laboratóriumai igen kicsik voltak, amelyekben a szellőzés nem volt megfelelő a halogénekkel való munkához. Ezt látva Yost felajánlotta Kaye-nek, hogy dolgozzon az irodájában, amely egy vegyifülke beállítását követően 1932 őszén már ideális helynek bizonyult a kísérletek megkezdésére. Ehhez a 6. ábrán látható berendezést állították össze.



6. ábra. Kaye rajza az általuk használt berendezésről

Xenon és fluor között szerettek volna reakciót létrehozni elektromos kisülés hatására. A reakcióhoz szükséges fluort KF és HF elegyéből elektrolízissel állították elő. A berendezésben a két gáz keveredését egy rézből készült golyó biztosította. Mivel nem tudták, hogy a termék milyen halmazállapotú, ezért az eszközük tetejére egy megfigyelő ablakot, míg aljára az esetlegesen keletkező folyadék leengedésére szolgáló csapot szereltek. Hetente körülbelül 20 kísérletet végeztek, de nem jártak sikerrel, aminek több oka is lehet. A kisülés létrehozásához szükséges feszültség értéke (amelyre a kiindulási gázelegy általuk alkalmazott nagy nyomása miatt volt szükség) túl magas volt; ma már tudjuk, hogy kisebb feszültség esetén a reakció lejátszódik. Berendezésük leghidegebb pontja, ahol a kiindulási arány alapján várható XeF_6 kondenzálhatott, egy kvarcból készült rész volt. A XeF_6 azonban a kvarccal reagálva egy jóval illékonyabb vegyületté, XeOF_4 -é alakul. A XeOF_4 további reakcióban egyéb xenonvegyületekké képes alakulni, szikrakisülés hatására OF_2 is keletkezhet, mely halványsárga színű. Ezt a szint – még ha keletkezett is az említett anyag – elfedte a fluor színe, így nem volt azonosítható.

A következő és bizonyítottan sikeres kísérletre közel 30 évet kellett várni. Neil Bartlett az elemek ionizációs energiáit vizsgálva azt találta, hogy a xenon első ionizációs energiájának értéke (1170 kJ/mol) nagyon közel áll az oxigénmolekuláéhoz (1176 kJ/mol), amelyről már korábban bizonyították, hogy reagál PtF_6 -dal. Ezt figyelembe véve Bartlett 1962. március 23-án PtF_6 és Xe reakciójával előállította az első nemesgázvegyületet, a $\text{Xe}^+[\text{PtF}_6]^-$ -ot, ezzel utat nyitva a nemesgázvegyületek kémiajának megismerése felé. A kísérletről vezetett jegyzőkönyv részlete látható a 7. ábrán.

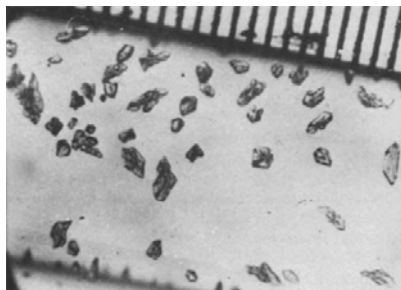


7. ábra. Részlet az első xenonvegyület előállításának jegyzőkönyvéből

Bartlettal párhuzamosan többen is próbálkoztak nemesgázvegyületek előállításával. Rudolf Hoppe csoportjával szintén 1962-ben sikeresen előállította a XeF_2 -ot egy, a Yost és Kaye által használt berendezéshez nagyon hasonló eszközzel. Ez alapján még biztosabban feltételezhetjük, hogy már korábbi kísérletekben is keletkezett ez a vegyület.

John Malm és Bernard Weinstock a Manhattan-terv keretében évekig dolgoztak PtF_6 -dal. A periódusos rendszer számos elemét megpróbálták reagáltatni vele, azonban e sorból a xenon kimaradt, így nem sikerült megelőzniük Bartlettet. Malm és Cedrick Chernick megismételték Bartlett kísérletét, majd kipróbálták a rendelkezésükre álló többi fém-hexafluoridot is, de azt tapasztalták, hogy csak a Pt esetén zajlik le reakció. Balszerencséjükre laboratóriumukban nem volt RhF_6 , amely szintén reagál a xenonnal.

Bartlett úttörő felfedezését követően számos új nemesgázvegyület látta meg a napvilágot. Ezek közül majdnem száz „lombikban”, szilárd anyagként vagy oldat formájában előállítható. Erre látható egy példa a 8. ábrán. A nemesgázvegyületek a 21. század elején reneszánszukat élik az ún. mátrixizolációs technika segítségével előállítható nemesgáz-hidridek (pl.: HXeH , HXeCl , HKrCl és az első argonvegyület, a HArF) révén. Ezekben a kísérletekben a kiindulási H_nX (ahol $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{S}, \text{O}$ stb.) anyagot alacsony, néhány K hőmérsékleten nemesgázba fagyasztyják. A H_nX vegyületet lézerbesugárással bontják, majd enyhe melegítéssel és az ezt követő visszahűtéssel állítják elő az említett nemesgázvegyületeket.



8. ábra. Hoppe és társai által előállított XeF_2 kristályok.

Ahogy a nemesgázoknak, a vegyületeiknek is igen széles körű a felhasználása. Alkalmazzák őket szerves kémiai reakciókban, elsősorban a fluortartalmú vegyületeket fluorozó szerként, valamint lézerekben is,

melyeket a polimer-, üveg- és kerámiagyártás mellett a gyógyászatban is alkalmaznak.

A fenti cikk az ELTE Kémiai Intézet *Alkímia ma* című sorozata keretében 2012. március 29-én elhangzott előadásnak rövidített változata. Az előadás diái és videó felvétele letölthető a következő honlapról:

http://www.chem.elte.hu/pr/alkimia_ma_20120329.html.

További ajánlott olvasmányok:

N.N. Greenwood, A. Earnshaw: *Az elemek kémiája II.*, Budapest, **1997**.

Pierre Laszlo, Gary J. Schrobilgen: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 479-489.

<http://www.kfki.hu/chemonet/hun/mvm/arc/brody.html>

<http://www.scientificamerican.com/article.cfm?id=mysterious-case-missing-noble-gas>