Kristalne strukture spojeva s plemenitim plinovima

Malović, Marta

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:839056

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek



Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Marta Malović

Kristalne strukture spojeva s plemenitim plinovima

Crystal structures of noble gas compounds

Završni rad

Mentor: doc. dr. sc. Tomislav Balić

Osijek, 2021.

SAŽETAK

Procesom kristalizacije nastaju krutine zvane kristalima koje su građene od atoma ili molekula periodično ponavljanih u prostoru. Razlikujemo ionske, molekulske, metalne i kovalentne kristale koji se razlikuju prema vrsti čestica koje ih grade te vrsti veza između njih. Svrstavaju se u prostorne i točkaste grupe, Bravaisove rešetke te osnovne kristalne sustave. U 18. skupini periodnog sustava elemenata smješteni su plemeniti plinovi, helij, neon, argon, kripton, ksenon i na kraju radon. Plemeniti plinovi su plinovi bez boje, mirisa i okusa te u pravilu ne stvaraju spojeve s drugim elementima, odnosno inertni su. Industrijski se dobivaju na način na koji su i prvi put dobiveni, frakcijskom destilacijom tekućeg zraka. Neil Bartlett, kanadski kemičar, je prvi proučavao njihovo svojstvo inertnosti i otkrio prve spojeve plemenitih plinova, fluoride. Helij u uvjetima visokog tlaka ulazi u strukturu spoja 4-hidroksi cijanobenzena koji pod tlakom rotira u prostoru čime se stvaraju nove interakcije pogodne za ulazak helija. Nadalje, svi plemeniti plinovi mogu pri određenim uvjetima ući u strukture nešto kompleksnijih spojeva. Bilo da se radi o istraživanju iz znatiželje ili radi općeg dobra, kao što je to slučaj kod ksenona, rezultati su nadasve zanimljivi. U svrhu zarobljavanja plinova najviše se koriste tzv. MOF-ovi, tj. metaloorganske mreže.

Ključne riječi: plemeniti plinovi, kristali, kompleksni spojevi, metaloorganske mreže

ABSTRACT

The crystallization proces produces solids, crystals, which are made of atoms and molecules periodically repeated in space. There are ionic, covalent, metal and molecular crystals and the difference between them is in the type of particles of which they are made and in the type of bonds. We can classify them into space groups, crystallographic point groups, Bravais lattices and finally into main crystal systems. In the 18th group of the Periodic Tablet of Elements are noble gases, helium, neon, argon, krypton, xenon and radon. Noble gases are colorless, tasteless, with no smell and in general, they do not make compounds with other elements, so basically they are inactive. In industry, noble gases are obtained by fractional distillation of liquid air, just in the way they were first isolated. Canadian, Neil Bartlett, was the first scientist who studied the inactivity of noble gases and the first who discovered noble gas compounds, fluorides. Under high pressure conditions, helium can enter into the structure of compound 4-hydroxy cyanobenzene, which rotates under the pressure and creates new interactions and the entrance for helium is allowed. Today, it is known that noble gases can fit into complex compounds. Whether it is research out of curiosity or for the common good, as is the case with xenon, the results are interesting. For the purpose of capturing noble gases, the most used are MOFs or metal organic frameworks.

Keywords: noble gases, crystals, complex compounds, metal organic frameworks

SADRŽAJ

1. UVOD 1
2. LITERATURNI PREGLED 2
2.1. KRISTALNE STRUKTURE 2
2.1.1. Vrste kristala 2
2.1.2. Kristalni sustavi 3
2.1.3. Bravaisove rešetke, prostorne i točkine grupe 4
2.2. PLEMENITI PLINOVI 6
2.2.1. Svojstva helija 7
2.2.2. Svojstva neona 8
2.2.3. Svojstva argona 8
2.2.4. Svojstva kriptona 9
2.2.5. Svojstva ksenona 10
2.2.5.1. Ksenonov difluorid 11
2.2.5.2. Ksenonov tetrafluorid 11
2.2.5.3. Ksenonov heksafluorid 12
2.2.6. Svojstva radona 13
2.3. KRISTALNI SPOJEVI S PLEMENITIM PLINOVIMA 14
2.3.1. Kristalne strukture spojeva s helijem 14
2.3.2. Kristalne strukture spojeva s neonom 17
2.3.3. Kristalne strukture spojeva s argonom 20
2.3.4. Kristalne strukture spojeva s kriptonom 23
2.3.5. Kristalne strukture spojeva sa ksenonom 25
3. ZAKLJUČAK 28
4. LITERATURA 29

1. UVOD

U prvom poglavlju riječ je o kristalnim tvarima koje nastaju procesom koji se naziva kristalizacija. U kristalima su atomi ili molekule, koje grade sam kristal, pravilno uređeni u prostoru čime je slobodna energija svih sudionika kristala smanjena. Jedinična ćelija je volumno najmanji i simetrični osnovni dio svakog kristala koji se u prostoru ponavlja. Postoje kristali koji su građeni od najčešće dva ili pak tri i više elemenata. S obzirom na činjenicu da postoji više vrsta kristala, radi lakšeg snalaženja, svrstani su u sedam osnovnih kristalnih sustava, 14 takozvanih Bravaisovih rešetki, zatim u 32 točkaste grupe zbog 32 mogućnosti simetrije te u konačnici u 230 prostornih grupa.

U drugom su poglavlju opisani plemeniti plinovi, helij, neon, argon, kripton, ksenon i radon. Plemenite plinove karakterizira bezbojnost, kao i da nemaju miris i okus. Energija ionizacije plinova 18. skupine je izrazito velika, no afinitet prema elektronima je mali zbog toga što u slučaju da prime elektron moraju popunjavati novu ljusku. Prvi put su dobiveni u postupku frakcijske destilacije tekućeg zraka pa se na taj način i danas izoliraju. U zraku su prisutni u malim udjelima. Najvažnije svojstvo je svojstvo inertnosti, što znači da ne stvaraju spojeve s drugim elementima, osim u slučaju ksenona koji s fluoridima tvori stabilne spojeve iz kojih se mogu dobiti i ksenonovi oksidi.

Posljednje, treće poglavlje ovog završnog rada govori o kristalnim spojevima koji sadrže jedan od plemenitih plinova. Iako su intertni, današnja istraživanja sve više pokazuju da se oni ipak mogu uklopiti u spojeve pri određenim uvjetima. Činjenicu da se mogu povezivati s drugim elementima, otkrio je N. Bartlett 1962. godine. Danas je poznato malo spojeva s plemenitim plinovima, ali isto tako veliko je postignuće da se oni mogu adsorbirati i razdvajati pomoću poroznih materijala te metaloorganskih mreža. Općenito, helij, neon, argon, kripton i ksenon mogu se uklopiti u organske materijale i kompleksne spojeve koji formiraju kanale u koje se oni prilikom adsorpcije smještaju. Spojevi s radonom još nisu poznati zbog njegova svojstva radioaktivnosti.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. KRISTALNE STRUKTURE

Kristali su krutine koje nastaju procesom kristalizacije kod kojih su atomi ili molekule uređeni periodički u prostoru i time je smanjena ukupna slobodna energija atoma ili molekula. Kristalične su krutine građene od takozvanih jediničnih ćelija koja se ponavlja u prostoru tvoreći pravilni prostorni trodimenzionalni raspored atoma ili molekula. Jedinična ćelija je ćelija najmanjeg volumena i najveće moguće simetrije. Pri pogodnim atmosferskim uvjetima kristali se mogu uzgojiti iz gotovo svih u prirodi prisutnih elemenata. Izuzetak je helij koji kristalizira samo pod određenim tlakom od 25 atm i pri nižim temperaturama. Do stvaranja, odnosno taloženja kristala, dolazi prilikom skrućivanja tekućine, pri izrazito visokim zasićenjima pare ili pak pri prezasićenosti otopina pa se sadržaj takve otopine istaloži. Nadalje, postoje i takozvani binarni kristali, kao što i samo ime kaže, koji su građeni od 2 elementa. Smatra se da su binarni kristali najbrojniji, a najpoznatiji su natrijev klorid (NaCl) i led (H_2O). Osim binarnih, postoje i kristali građeni od čak tri ili više različitih elemenata [1].

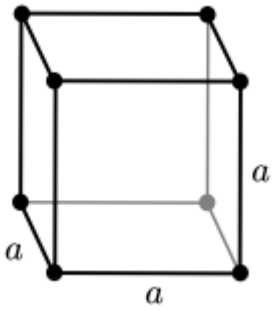
2.1.1. Vrste kristala

Razlikujemo ionske kristale, molekulske kristale, kovalentne kristale te kristale metala i smrznute plemenite plinove. Ionski kristali se sastoje od iona, odnosno aniona i kationa. U ionskim kristalima anione okružuju kationi i to u onoj količini koliko dopušta veličina-pravilo omjer radijusa. Jake privlačne sile omogućuju da se ioni slažu na najmanju moguću udaljenost i tako je energija kristalne rešetke veća što su ioni bliže jedan drugom. Kristali ionske prirodne su u dobroj mjeri topljivi u vodi te prilikom otapanja dolazi do disocijacije kristala na anione i katione od kojih je izgrađen [2]. U molekulskim kristalima, su struktura, ali i svojstva kristala, određena nekovalentnim interakcijama, a najčešće su to vodikove veze i disperzne sile. Prisutne su i dipol-dipol interakcije kao i dipol-inducirani dipol interakcije. Primjer molekulskog kristala jest naftalen, aromatski ugljikovodik koji je netopljiv u vodi, ali je dobro topljiv u vrućim organskim otapalima. U slučaju da vodikove veze nisu prisutne, molekulski kristali kao takvi imaju vrlo niska tališta te svojstvima nalikuju na ionske kristale [3]. Kovalentna veza nastaje između dva atoma nemetala koji spajanjem dijele zajednički elektronski par. Udaljenost između dvije jezgre označava duljinu veze pa slijedi da, što je veza duža, privlačenja između jezgara i elektrona su manja, što

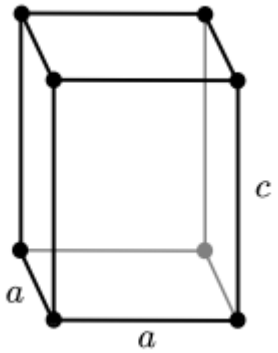
rezultira manjom energijom veze. Najpoznatiji kovalentni kristal jest dijamant koji u prirodi kristalizira iz magme na velikoj dubini u eruptivnim stijenama [4].

2.1.2. Kristalni sustavi

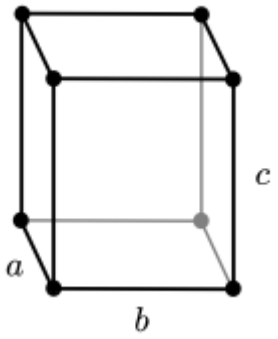
Postoji 7 kristalnih sustava prema kojima se dijele kristali na temelju vlastite simetrije, a to su kubični, tetragonski, rompski, monoklinski, triklinski, heksagonski te trigonski. Kristalni se sustavi mogu opisati na 4 načina: pomoću kristalografskih osi *x*, *y* i *z*, zatim pomoću parametara *a*, *b* i *c* koji označavaju duljine stranica jedinične ćelije, kutovima između kristalografskih osi, α, β i γ te brojem atoma koji pripada pojedinoj jediničnoj ćeliji [5]. Kubični sustav (Slika 1.) sadrži sve kristalografske osi jednakih duljina koje se sijeku pod pravim kutom. U tetragonskom sustavu (Slika 2.) su sve kristalografske osi međusobno okomite te su dvije paralelne osi jednakih duljina dok treća os bude ili duža ili kraća od dviju paralelnih osi. Rompski ili ortorompski kristalni sustav (Slika 3.) karakteriziraju tri osi različitih duljina koje su okomite jedna na drugu. Kod monoklinskog sustava su sve osi različitih duljina pri čemu se dvije sijeku pod šiljastim kutom i uspravne su, a treća os (još se naziva i orto os) siječe spomenute dvije osi pod pravim kutom (Slika 4.). Triklinski sustav prikazan na Slici 5., obilježen je s tri osi različitih duljina i nisu okomite jedna na drugu. Heksagonski je sustav nešto složeniji s obzirom da ima četiri osi kristalografije, pri čemu tri od četiri osi zatvaraju kut od 120 º, a četvrta je kraća i okomita na njih što je i prikazano na Slici 6.. U trigonskom sustavu (Slika 7.) su opet prisutne tri osi koje se međusobno sijeku, ali pod kutom koji je različit od 90 º [6].



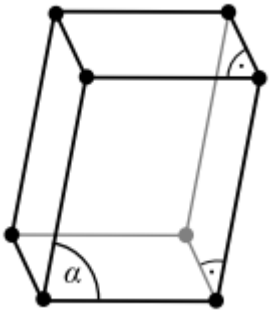
Slika 1. *Kubični kristalni sustav [6].*



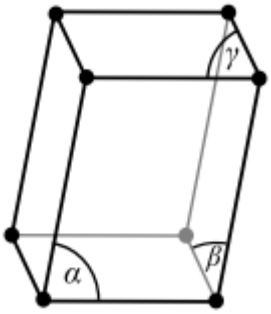
Slika 2. *Tetragonski kristalni sustav [6].*



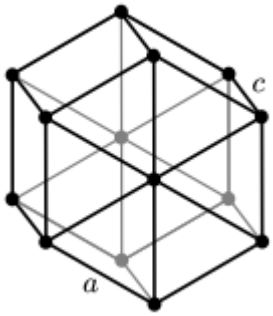
Slika 3. *Rompski kristalni sustav [6].*



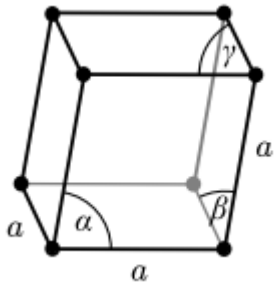
Slika 4. *Monoklinski kristalni sustav [6].*



Slika 5. *Triklinski kristalni sustav [6].*



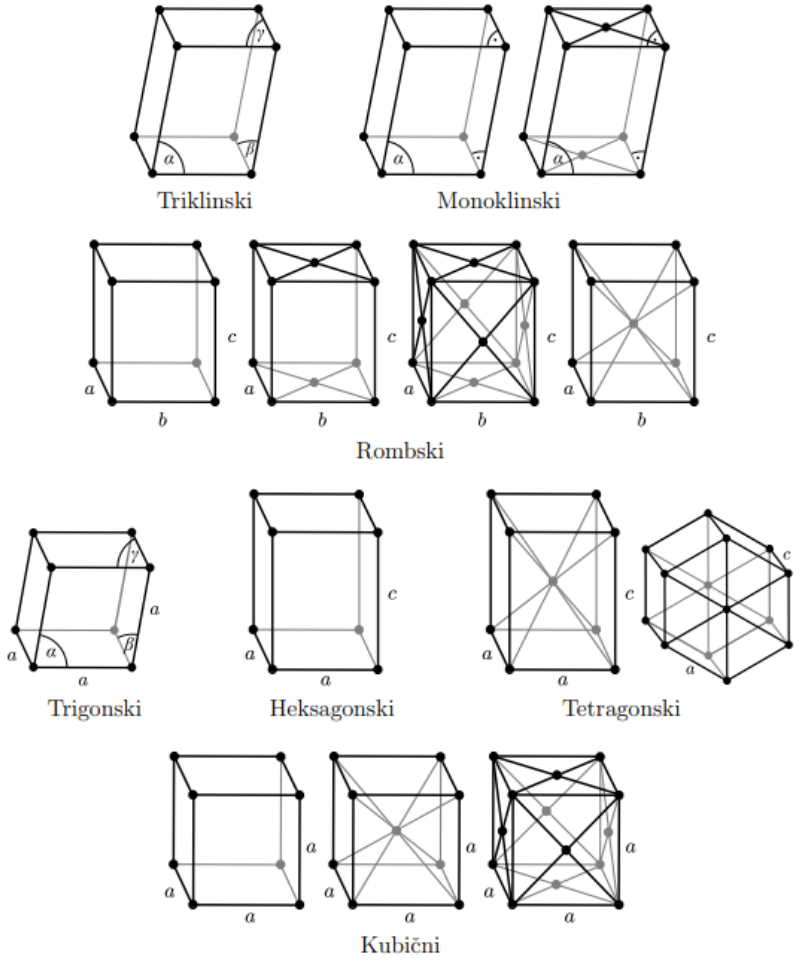
Slika 6. *Heksagonski kristalni sustav [6].*



Slika 7. *Trigonski kristalni sustav [6].*

2.1.3. Bravaisove rešetke, prostorne i točkine grupe

Auguste Bravais, francuski znanstvenik i kristalograf, je 50.-ih godina 19. stoljeća ustanovio da se u trodimenzionalnom prostoru može prikazati 14 različitih rešetki te da se svi postojeći kristali mogu opisati pomoću istih. Danas se u čast Augustu Bravaisu prostorne rešetke nazivaju Bravaisove rešetke. Četrnaest Bravaisovih rešetki se koristi za opisivanje uređenog rasporeda atoma unutar kristala. Atomi su prikazani kao točke, a točke se međusobno povezuju linijama tvoreći rešetku. Rešetke su podijeljene u sedam osnovnih kristalnih sustava što je i prikazano na Slici 8.. Pearsonovi simboli za Bravaisove rešetke olakšavaju njihovu podjelu u kristalne sustave. Tako je P oznaka za primitivnu Bravaisovu rešetku, F je oznaka za plošno centriranu rešetku, C je bazno centrirana rešetka, a I je volumno, odnosno prostorno centrirana Bravaisova rešetka [7].



Slika 8. *Četrnaest Bravaisovih rešetki [6].*

Da bi se kristali mogli pravilno opisati postoje i takozvane prostorne i točkaste grupe prema kojima se kristali također klasificiraju. Raspored atoma u Bravaisovoj rešetki mora pratiti načela simetrije. Moguće su 32 kombinacije elemenata simetrije, odnosno 32 točkaste grupe, dok sveukupno postoji 230 prostornih grupa s obzirom da je potrebno da određene operacije simetrije jedne točkaste grupe dovode do podudaranja s drugom točkastom grupom unutar istog kristala. Prema tome svaki se kristal može svrstati u jednu od 230 prostornih grupa unutar koje postoji jedna od 32 točkaste grupe, zatim u jednu od rešetki Augusta Bravaisa te u konačnici u jedan od sedam osnovnih kristalnih sustava [6]. U Tablici 1. prikazani su osnovni kristalni sustavi s pripadajućim stranicama, kutovima, Bravaisovim rešetkama (opisanih pripadajućim Pearsonovim simbolima) te točkastim grupama [6].

Tablica 1. *Kristalni sustavi s pripadajućim stranicama, kutevima, tipom Bravaisove rešetke te točkaste grupe.*

7 kristalnih sustava	Parametri stranica i kutova	Tip Bravaisove rešetke	Broj točkastih grupa
Kubični	$a = b = c, \quad \alpha = \beta = \mu = 90^o$	P, I, F	5
Tetragonski	$a = b \neq c, \quad \alpha = \beta = \mu = 90^o$	P, I	7
Rompski	$a \neq b \neq c, \quad \alpha = \beta = \mu = 90^o$	P, I, C, F	7
Monoklinski	$a \neq b \neq c, \quad \alpha \neq 90^o, \quad \beta = \mu = 90^o$	P, C	3
Triklinski	$a \neq b \neq c, \quad \alpha, \beta, \mu \neq 90^o$	P	2
Heksagonski	$a = b \neq c, \quad \alpha = \beta = 90^o, \quad \mu = 120^o$	P	3
Trigonski	$a = b = c, \quad \alpha, \beta, \mu < 120^o, \quad \neq 90^o$	P	5

2.2. PLEMENITI PLINOVI

U posljednjoj, 18. skupini periodnog sustava elemenata, nalaze se takozvani plemeniti plinovi. Skupinu plemenitih plinova čine helij (He), neon (Ne), argon (Ar), kripton (Kr), ksenon (Xe) i radon (Rn). Imena im potječu od grčkih naziva, a prvi izolirani bili su neon, argon, kripton i ksenon dok su njihovi spojevi otkriveni tek 1962. godine i zbog toga se nazivaju „plemenitima“. Za većinu istraživanja plemenitih plinova tijekom godina koristili su se argon i kripton jer su bili pristupačniji od npr. ksenona. Godine 1933., Don Yost i Albert Kaye propuštali su električnu struju kroz reakcijsku smjesu plinova ksenona i fluora s namjernom da izoliraju prvi spoj koji uključuje plemeniti plin. Njihov je neuspjeh potvrdio hipotezu da su plemeniti plinovi kemijski inertna skupina plinova [8]. Valentna ljuska im je popunjena, a njihova je elektrona konfiguracija ns^2np^6, osim helija koji nosi konfiguraciju ns^2. Kako bi primili elektron, moraju popunjavati novu ljusku. Karakterizira ih visoka energija ionizacije, ali mali afinitet prema elektronima [9]. U zraku su prisutni u malim količinama, a najviše ima argona čiji je volumni udio u zraku 0,98 % [9]. Industrijski se najčešće dobivaju ukapljivanjem i frakcijskom destilacijom tekućeg zraka. Proces započinje izdvajanjem dviju frakcija. Prvu frakciju čini smjesa dušika, helija, neona i kisika, dok drugu frakciju čini smjesa dušika, kisika, argona, kriptona i ksenona i u objema frakcijama su dušik i kisik prisutni u različitim omjerima. Nadalje, tim se frakcijama višestrukim frakcioniranjem izdvajaju pojedini plemeniti plinovi. Kisik koji je preostao se uklanja putem zagrijanih metala ili se spali s malim viškom vodika. Na ovaj se način najčešće

proizvodi argon pa se nakon uklanjanja vodene pare, koja je nastala tijekom frakcioniranja, sam argon destilira te konačni dobiveni destilat sadrži argon čija se čistoća procjenjuje na više od 99,99 %. Tako dobiveni argon se onda može dalje transportirati kao plin ili ukapljen u toplinski izoliranim takozvanim Dewarovim bocama [9].

2.2.1. Svojstva helija

Helij, plin bez boje, okusa i mirisa, je dobio ime po grčkom bogu sunca, Heliosu. Čini oko 23 % ukupne mase svemira, što ga čini drugim po redu najbrojnijim plinom nakon vodika. Da bi se preveo u čvrsto stanje potrebno je primijeniti tlak od 25 atm i temperaturu približno 1 K. Temperatura vrenja helija je - 268,9 ºC, talište mu je oko -272 ºC. Vrijednost energije ionizacije helija iznosi 24,6 eV, što je izrazito visoka vrijednost pa se može zaključiti da sam helijev atom jako teško otpušta svoja 2 elektrona koje posjeduje. Općenito, zbog popunjenosti s- i p-orbitala, plemeniti plinovi su monoatomni, odnosno ne mogu se međusobno spajati i tvoriti molekule pa zato i postoje samo u obliku atoma. Ta se činjenica najlakše može objasniti na primjeru helija. Kako bi se dva atoma helija međusobno spojila, potrebno je s njihove dvije s-orbitale načiniti dvije molekulske orbitale. Tako se ukupno četiri elektrona, po dva od svakog atoma helija, raspoređuju u svaku od dvije molekulske orbitale. Energija veznih orbitala je u ovom slučaju manja od energije protuveznih orbitala i iz tog je razloga red veze nula te je zbog toga nemoguće stvoriti molekulu helija ili nekog drugog plemenitog plina. Godine 1868., tijekom pomrčine Sunca je astronom J. Janssen primijetio žutu spektralnu liniju koju tada nitko nije mogao objasniti te se upravo taj događaj smatra prvim otkrićem helija. U laboratoriju je izoliran 1895. godine zagrijavanjem uranovih minerala. Kemičar W. Ramsey je dokazao da element koji je bio izoliran iz uranovih minerala je isti onaj element koji je Janssen uočio tijekom pomrčine Sunca. Helij dakle nastaje i prilikom α-raspada radioaktivnih minerala [9].

Koristi se u industrijske svrhe i za takvu upotrebu se najviše dobiva iz prirodnih plinova koji se mogu pronaći u okolici izvora nafte (Texas, Kansas, Arizona…). Helij je plin vrlo male gustoće, inertan je, manje se otapa u krvi od npr. dušika zbog čega ga i koriste ronioci, točnije mala topljivost helija sprječava nastanak zračne embolije prilikom izrona. Radi male gustoće koristi se za punjenje balona, a zbog niskog vrelišta u krioskopiji. Takav je inertni plin pogodan za čišćenje čvrstih adsorbensa te kao plin za hlađenje magneta u NMR-u [9].

2.2.2. Svojstva neona

Neon, grč. *neos* (nov), jest bezbojan plin bez mirisa i okusa čiji volumni udio u zraku čini malih 0,0018 %, no ipak ga ima više u svemiru s obzirom na prisutnost na Zemlji. Otkriven je nešto kasnije od helija, 1898. godine. W. Ramsey i M. W. Travers su otkrili neon u ukapljenom zraku. Znanstvenicima je bio zanimljiv zbog toga što pri niskom tlaku i pod utjecajem električne struje emitira jaku svjetlost crveno-narančaste boje. Prva energija ionizacije je nešto niža od energije ionizacije helija i iznosi 21,6 eV [9]. Zajedno s helijem, ima niže vrelište od dušika [7]. Vrelište dušika je na -195,8 ºC, a neona – 246,1 ºC te zbog toga helij i neon izlaze prvi zajedno s dušikom tijekom frakcijske destilacije [9]. Sam neon se iz hladne smjese plinova izolira pomoću aktivnog ugljena koji, osim neona, adsorbira i vodik koji se kasnije uklanja dodavanjem kisika u suvišku te se kondenzacijom dobiva voda. Iz 88 tona zraka se može dobiti tek 1 kg neona [7]. Danas još nisu otkriveni spojevi neona zbog svojstva inertnosti. Neon prisutan u zraku je smjesa tri izotopa neona: ^{20}Ne, ^{21}Ne i ^{22}Ne i to ga čini jednim od prvih elemenata koji imaju više od jednog dovoljno stabilnog izotopa. Uz tri stabilna izotopa također je pronađeno čak 12 radioaktivnih izotopa neona. Zbog sposobnosti emitiranja crveno-narančaste svijetlosti, najviše se koristi za svjetleće reklame. Kombiniranjem različitih boja cijevi koje se pune neonom dobivaju se i svijetlosti drugih boja [9].

2.2.3. Svojstva argona

Plemeniti plin argon je u atmosferi prisutan s volumnim udjelom od čak 0,98 %. Kao i ostali plinovi 18. skupine, nema miris, okus ni boju. William Ramsey ga je izolirao iz zraka zajedno s L. Rayleighom 1894. godine u sklopu istraživanja dušika iz atmosfere. Stotinjak godina kasnije, otkrićem kojim je dokazao da se prilikom frakcioniranja zraka argon nalazi u sredini, odnosno da ima vrelište između vrelišta kisika i dušika, dobio je naziv argon koji također potječe od grčke riječi *argos* što znači lijen ili neaktivan. Argon u svemiru čine izotopi ^{36}Ar i ^{38}Ar, no sam argon na Zemlji jest u 99,99 % slučajeva izotop ^{40}Ar [7]. Vrelište argona je na - 185,7 ºC, a talište na – 189, 2 ºC. Kao što je spomenuto u uvodnom poglavlju plemenitih plinova, argon se dobiva frakcioniranjem tekućeg zraka. Na taj se način dobiva izrazito onečišćen argon, a spomenuta onečišćenja čine dušik i kisik. Kisik se u tom slučaju spaljuje suviškom vodika i nakon toga se dobivena plinovita smjesa tretira bakrovim prahom pri čemu se uklanja još uvijek prisutan kisik dok za to vrijeme suvišak dodanog vodika uklanja oksid koji je neposredno nastao. Upotrebnom krutine kalijeva oksida potiče se adsorpcija nastale vodene pare, no i dalje se dobiva argon onečišćen dušikom, ali i vodikom.

Daljnjim frakcioniranjem i kondenziranjem ukloniti će se prisutna onečišćenja te će konačni produkt biti 99,99 postotni argon [9].

Inertan je zbog čega ne tvori spojeve s drugim elementima i monoatomni je plin. Prva energija ionizacije je 15,8 eV što je niže od prethodno opisanih helija i neona [9]. U velikoj se mjeri koristi za punjenje žarulja, prilikom zavarivanja ili pak obradi kovina zbog toga što tvori stabilnu inertnu atmosferu [5]. U proizvodnji, točnije pri punjenju žarulja koristi se čak 85 % argona i tek 15 % dušika. Pogodan je i za korištenje u rashladnim sustavima te kao izolator u proizvodnji prozora s dvostrukom stjenkom [9].

2.2.4. Svojstva kriptona

Kripton je plin otkriven davne 1894. godine (W. Ramsey i M. W. Travers) u talogu koji je zaostao nakon frakcioniranja zraka. Ime mu je također grčkog porijekla, grč. *kryptos* što znači skriven. Sastavni je dio zraka s malim volumnim udjelom od 0,00011 %. Postoji čak šest stabilnih izotopa kriptona (^{78}Kr, ^{80}Kr, ^{82}Kr, ^{83}Kr, ^{84}Kr i ^{86}Kr) i oko dvadesetak radioaktivnih izotopa. Izotop ^{84}Kr čini više od polovice sastava plinovitog kriptona u zraku. Tvori izotope u rasponu masenih brojeva od 69 do čak 101. Radioaktivni izotopi kriptona se pobuđuju fisijom uranija ili nekim sličnim reakcijama nuklearne prirode. Jedan od radioaktivnih izotopa, ^{81}Kr, ima vrijeme poluraspada čak 229 000 godina dok ostali ili nekoliko godina ili najčešće samo nekoliko sati. S obzirom na temperature vrenja (- 152,3 °C) i taljenja (- 156,6 °C) prilično se lako izdvaja iz smjese zraka frakcioniranjem. Pod utjecajem električne struje emitira svijetlost kao i neon, no u ovom slučaju emitirana je svijetlost blijedo plave boje. Energija ionizacije je 14 eV što mu omogućuje da tvori stabilan spoj. Sve od otkrića pa do 60-ih godina prošloga stoljeća smatrao se potpuno neaktivnim. Unatoč svojstvu inertnosti 60-ih godina otkriveno je da kripton može tvoriti spoj s fluorom. Kriptonov difluorid (KrF_2) nastaje prilikom električnog pražnjenja kroz smjesu kriptona i fluora pri temperaturi od – 180 °C. Kasnije je otkriveno još nekoliko načina dobivanja ovog relativno nestabilnog spoja, a jedan od njih je primjena UV zračenja na smjesu kriptona i fluora na – 196 °C. Kriptonov difluorid je kristal bez boje koji se raspada i hlapi pri sobnoj temperaturi te je zbog toga nestabilan. Kation KrF^+ se smatra jednim od najjačih oksidansa i zanimljivo je da je jedini oksidans sposoban za reakciju oksidacije molekulskog kisika u O_2^+. KrF^+ se ponaša kao Lewisova kiselina i osim s fluorom tvori komplekse s dušikom ($HCNKrF^+$) i kisikom ($F_3CCNKrF^+$). Svi ostali spojevi kriptona i fluora su samo derivati kriptonova difluorida [7].

Kripton se u industriji najviše koristi za punjenje štednih fluorescentnih žarulja zbog toga što korištenjem plemenitih plinova za punjenje žarulja omogućuje višu temperaturu pri kojoj se žari volframova nit te manju temperaturu pri kojoj nit isparava. KrF_2 se koristi u proizvodnji lasera. Njegovi radioaktivni izotopi su bili korišteni u SSSR-u za proizvodnju nuklearnog oružja. Ovaj je plin proizvod svih nuklearnih reakcija u elektranama, a u razdoblju od otkrića prvog spoja (1960. godine) pa do 1983. koristio se kao mjera metra pri čemu je jedan metar označavao 1 650 763,73 valnih duljina linije u spektru izotopa [7].

2.2.5. Svojstva ksenona

Ksenon je jedan od najrjeđih plemenitih plinova čije ime znači „stran" (grč. *ksenos*). Prva energija ionizacije ksenona iznosi 12,1 eV i oko 5 puta je teži od zraka. Kao i ostali plinovi 18. skupine, nema boju, bez mirisa je i okusa, a volumni udio u zraku je oko 0,000008 %. Otkrili su ga također Ramsey i Travers nekoliko tjedana nakon otkrića kriptona. Devet je izotopa koji čine plinoviti ksenon u zraku: ^{124}Xe, ^{126}Xe, ^{128}Xe, ^{129}Xe, ^{130}Xe, ^{131}Xe, ^{132}Xe, ^{134}Xe i ^{136}Xe. Sveukupno je poznato 27 izotopa od masenih brojeva 118 do 144. Radioaktivni izotopi ksenona nastaju raspadom uranija, npr. Xe-135 nastaje raspadanjem uranija u nuklearnim reaktorima gdje zapravo stvara probleme adsorbiranjem neutrona koji pogoduju raspadu uranija [7]. Najbliži primjer ovakve nuklearne reakcije jest Černobilska katastrofa koja se smatra najvećom nuklearnom katastrofom u povijesti. Uranij s masenim brojem 235 adsorbira neutron pri čemu dolazi do stvaranja bora. Kontrolne šipke reaktora nuklearne elektrane bile su punjene borom zbog nemogućnosti njegovog cijepanja. U trenutku kad se šipke spuste u samu jezgru, u reaktoru adsorbiraju mnoštvo neutrona koji mogu izazvati lančane reakcije. Tijekom spuštanja temperature u reaktoru kontrolne se šipke podižu i dolazi do fisije nuklearnih čestica što rezultira toplinom. Zbog nepotpune kontrole izgradnje reaktora u Černobilu, isti su se pregrijavali zbog čega je bilo izrazito važno kontrolirati temperaturu u reaktorima i držati kontrolne šipke spuštenima u jezgru što omogućuje kontrolu raspada čestica. Međutim, prilikom sigurnosnog testa reaktora 4, bila je smanjena snaga reaktora, isključeni sustav za hlađenje te jedan od turbogeneratora, a u jezgri je bilo samo 11 od ukupno 22 kontrolnih šipki. Snaga reaktora bila je smanjena upravo zbog ksenona za koji se znalo da ima kratko vrijeme poluživota (oko 9 sati), a ksenon je bio jedan od ključnih plinova zbog mogućnosti adsorpcije neutrona koji bi mogli uzrokovati nekontroliranu fisiju i dovesti do jake eksplozije što se na kraju i dogodilo [10].

Ksenon je prvi plemeniti plin za koji se otkrilo da ima sposobnost tvoriti stabilne spojeve s drugim elementima. Neil Bartlett je tijekom 60-ih godina 20. stoljeća promatrao

svojstva reaktivnog plina platina heksafluorida (PtF_6) i tako otkrio ksenonov heksafluoroplatinat (V), $XePtF_6$, kristal crvene boje. Tome je prethodila činjenica da molekulski kisik stvara stabilan spoj s platina heksafluoridom, O_2PtF_6. S obzirom na to da je prva energija ionizacije molekulskog kisika oko 12 eV kao i energija ionizacije ksenona, Bartlett je došao na ideju da kisik zamjeni ksenonom. Tako ksenonov heksafluoroplatinat (V) nastaje reakcijom plinovitog ksenona i plinovitog platina heksafluorida:

$$Xe\ (g) + PtF_6\ (g) \rightarrow XePtF_6\ (s)\ [9].$$

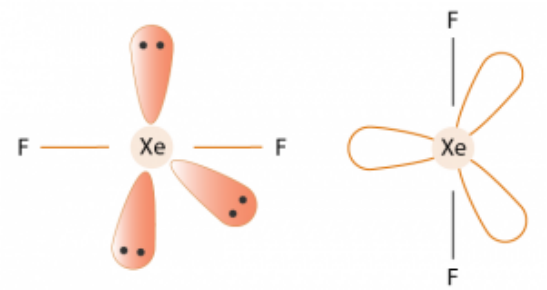
Danas je poznato puno više spojeva sa ksenonom, a najčešće se veže direktno s fluorom te je iz tih spojeva moguće dobiti ksenonove okside. Reagira i s dušikom i ugljikom, a može biti i ligand [9].

2.2.5.1. Ksenonov difluorid

Difluorid ksenona, XeF_2, nastaje direktnom sintezom pri visokom tlaku pri čemu je količina fluora manja od stehiometrijske:

$$Xe\ (g) + F_2\ (g) \rightarrow XeF_2\ (s)\ [9].$$

Najstabilniji je od svih ksenonovih spojeva, međutim lagano se raspada u prisustvu vodene pare. Kao krutina je bezbojan kristal koji gradi kovalentnu vezu preko fluor mostova [9]. Kako bismo mogli razumjeti samu strukturu ovoga spoja, koja je linearna, na Slici 9. prikazana je struktura ksenonova difluorida, a hibridizacija ksenona u ovoj molekuli je sp^3d [11].



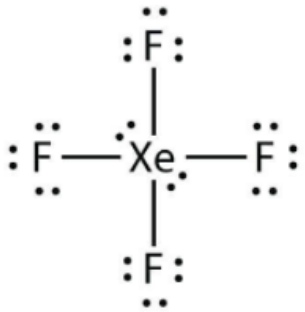
Slika 9. *Struktura ksenonova difluorida [11].*

2.2.5.2. Ksenonov tetrafluorid

Ksenonov tetrafluorid, spoj molekulske formule XeF_4, dobiva se zagrijavanjem smjese ksenona i fluora u omjeru 1:5 na temperaturi od 400 °C i pri tlaku od 6 atm. Produkt

je važno naglo ohladiti. Koristi se u laboratorijima za fluoriranje aromatskih spojeva, a struktura je planarna [9]. Hidrolizom XeF_4 nastaje ksenonov trioksid, XeO_3:

$$3\ XeF_4\ (s) + 6\ H_2O\ (l) \rightarrow XeO_3\ (g) + 2\ Xe\ (g) + 3/2\ O_2\ (g) + 12\ HF\ (g)\ [9].$$



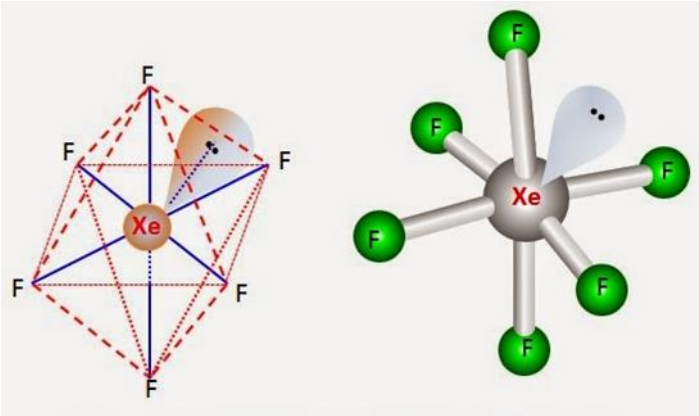
Slika 10. *Lewisova struktura ksenonova tetrafluorida [11].*

2.2.5.3. Ksenonov heksafluorid

Ovaj se fluorid ksenona može dobiti na dva načina: reakcijom XeF_4 i fluora u uvjetima visokog tlaka ili direktnom sintezom pri temperaturi višoj od 250 °C i tlaku od 50 atm. U odnosu na XeF_2 i XeF_4, ovaj je spoj izrazito reaktivan pa reagira i sa SiO_2. Kao i ksenonov tetrafluorid hidrolizira pri čemu također nastaje XeO_3:

$$XeF_6\ (s) + 3\ H_2O\ (l) \rightarrow XeO_3\ (g) + 6\ HF\ (g)\ [9].$$

Što se tiče same strukture (Slika 11.), kao krutina sadrži tetramere i heksamere, a u tekućem ili plinovitom stanju je u monomerima te je struktura deformirani oktaedar [11].



Slika 11. *Geometrija ksenonova heksafluorida [11].*

Upotreba ksenona kao anestetika bila bi veoma široka u medicini da mu cijena nije toliko visoka. Zbog svojstva inertnosti se također koristi za punjenje lampi, ali isto tako i u proizvodnji lasera. Zbog uporabe ksenona u punjenju žarulja, žarulja može biti manja iz

razloga što se porastom atomske mase plemenitog plina smanjuje njegova termička vodljivost [9].

2.2.6. Svojstva radona

Radon je radioaktivni plemeniti plin koji je oko 7 puta teži od zraka i čija prva energija ionizacije iznosi 10,8 eV. Vrije na – 61,8 °C, a tali se na – 71 °C. Na temperaturama nižima od – 71 °C, emitira blago žutu svjetlost. Zbog vrijednosti energije ionizacije mogao bi tvoriti stabilne spojeve, čak i više od ksenona, no njegovi se izotopi brzo raspadaju pa ih je nemoguće istraživati. Otkriven je najkasnije od svih plemenitih plinova, tek 1900. godine, u sklopu istraživanja uranovih spojeva koje je vodio Nijemac F. E. Dorn. Ime „radon" potječe od „*radium*" što znači „onaj koji potječe od radija" [7]. Radon je jedini plemeniti plin koji se ne može dobiti frakcijskom destilacijom ili ukapljivanjem. Iako postoji nekolicina radioizotopa radona, samo su tri su prirodna izotopa: ^{219}Rn, ^{220}Rn i ^{222}Rn koji je i najstabilniji s vremenom poluživota od 3,8 dana. Rn-222 se raspada (α-raspad) na Po-214 i Po-218 koji su također izrazito kratkoživući i još radioaktivniji od radona. Radon se može pronaći u granitnom tipu tla te na taj način radijacijom može uzrokovati pojavu raka pluća. Također zrači iz stijena, točnije fosfatnih ruda urana. Radon nema primjenu u industriji zbog svoje radioaktivnosti [5].

2.3. KRISTALNI SPOJEVI S PLEMENITIM PLINOVIMA

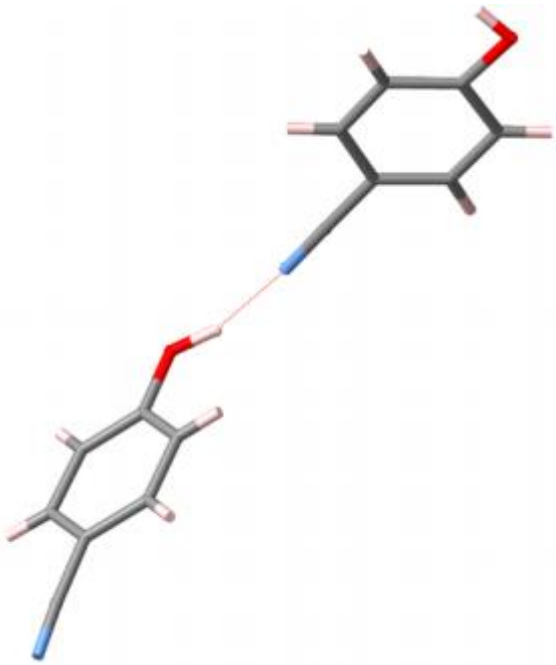
Činjenica da plemeniti plinovi kao takvi mogu stvarati kristalne spojeve s drugim elementima, otkrivena je tek 1962. godine. Kanađanin Bartlett, koji se cijeli život bavio proučavanjem spojeva s fluorom, otkrio je da upravo plemeniti plinovi i nisu u potpunosti inertni te da postoje stabilni spojevi istih. Bartlett je više od dva desetljeća posvetio sintezi te ispitivanju kemijskih i fizikalnih svojstava kristala koji sadrže plemeniti plin. Za neke kompleksne spojeve, smatralo se da su prilično jednostavni, dok se na kraju nije ispostavilo da je jedan takav spoj načinjen od više kompleksnih spojeva spojenih u jedan, no o tome će biti više rečeno u daljnjim poglavljima. Nakon Bartlettova otkrića drugi su se znanstvenici također bavili istim istraživanjima. Najviše su tome pridonijeli ruski znanstvenici koji su već 1965. krenuli također i s prodajom takvih spojeva, točnije XeF_2, XeF_4, XeF_6 i KrF_2. Ksenon difluorid je tada bio najvažniji novi reagens koji su u kratkom vremenu sintetizirali gotovo svi istraživački laboratoriji diljem svijeta, upravo zbog toga što je sam spoj bio siguran za korištenje. Sinteza i upotreba binarnih i kompleksnih spojeva s plemenitim plinovima su danas dio svakodnevnice. Iako još uvijek veliki broj spojeva nije poznat, teži se otkrivanju novih i korisnih kristala [12].

2.3.1. Kristalne strukture spojeva s helijem

Helij čini oko 23 % mase svemira, ima ga manje od vodika, no ipak više od drugih plinova. Zbog popunjenih s- i p- orbitala smatra se inaktivnim zbog toga što visoka energija ionizacije dovodi do težeg otpuštanja dva elektrona. Helij se kao takav koristi u raznim istraživanjima kristala, a jedno od takvih istraživanja je i proučavanje razmještaja i izmjena međumolekularnih interakcija zbog rendgenske difrakcije pri visokom tlaku u organskim poluvodičima, što se može objasniti na primjeru 4-hidroksi cijanobenzena [13].

Poluvodiči organske prirode su materijali široke primjene upravo zbog svojih fleksibilnih električnih svojstava te niskih cijena na tržištu. Karakteriziraju ih π-konjugirane veze, koje omogućuju stvaranje π-veznih orbitala s minimalnim niskoenergijskim pukotinama između HOMO i LUMO molekulskih orbitala, točnije između najviše zauzete i najniže slobodne molekulske orbitale. Što se tiče nekih manjih organskih poluvodiča, njihova će jačina ovisiti o razmještaju π-veza, a sam razmještaj o drugim prisutnim međumolekulskim vezama. Primjer takvog organskog poluvodiča je 4-hidroksi cijanobenzen (4HCB), čija je asimetrična struktura dviju molekula prikazana na Slici 12.. Atomi su prikazani različitim bojama radi lakšeg snalaženja. Crvena boja predstavlja atome kisika, siva atome ugljika, roza predstavlja vodik, dok je plava boja za dušik. Ovaj je

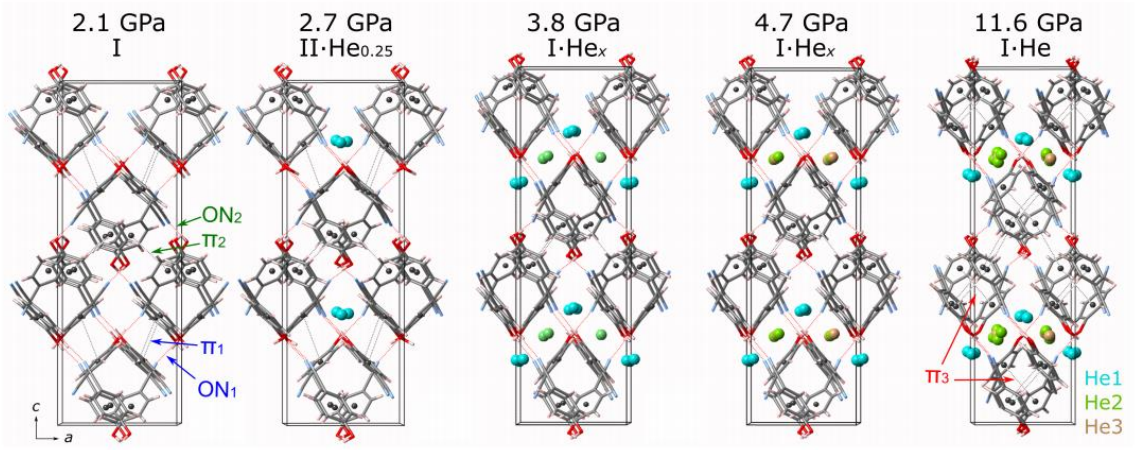
poluvodič dipolarna molekula građena od supstituiranog benzenskog prstena i sadrži CN i OH funkcijske skupine na položajima 1 i 4. Kada je u kristalnom stanju stvara lance u obliku spirala putem vodikovih veza koje se povezuju međusobno putem π···π interakcija. Molekula kristalizira u *Pbcn* prostornoj grupi s parametrima ćelije a = 9,203 Å, b = 10,737 Å te c = 25,458 Å. Za proučavanje ovih svojstava odabran je upravo 4HCB iz razloga što se lako uzgaja i veliki je monokristal, ali i zbog svojstava izmjene napona. Provedena je visokotlačna monokristalna rendgenska difrakcija na 4HCB-u pomoću helija i neona pod tlakom od 26 i 15 GPa. Tijekom djelovanja visokog tlaka na kristalne molekule mogu se uočiti i najvažnije interakcije između molekula, ali i stabilnost određenih stanja u kojima se molekula može nalaziti ili čak tlačenje određenih plinova. Tlačenje plinova može utjecati i na gubitak aromatičnosti bilo zbog reakcija ili rezonancijske stabilizacije [13].



Slika 12. *Struktura 4-hidroksi cijanobenzena [13].*

Kao prijenosnici tlaka (PTM) u ovom su istraživanju poslužili plemeniti plinovi helij i neon pri čemu je došlo do neočekivanog ulaska helija u kristalnu strukturu 4HCB-a. Pokazalo se da veći tlak uvelike utječe na π···π međudjelovanja, nego na vodikove interakcije te se, dakle, pri visokom tlaku, molekula 4HCB rotira u prostoru što dovodi do stvaranja nove π···π interakcije pri čemu helij može ući u strukturu kristala. U suprotnom, vodikove veze se postepeno smanjuju prilikom kompresije, tj. povećanja tlaka pa nema stvaranja novih interakcija, no ova činjenica vrijedi samo u slučaju neona [13]. U slučaju kada helij služi kao

medij za prijenos tlaka pri 26 GPa, tlači se molekula 4HCB. Prvi korišteni tlak bio je oko 2,3 GPa što je za posljedicu imalo promjenu u simetriji molekule iz *Pbcn* u $Pbc2_1$ 4HCB dok su početni parametri ćelija uglavnom ostali nepromijenjeni. Kasnije utočnjavanje kristalne strukture pokazalo je povećanje elektronske gustoće na određenim mjestima unutar kristala. Daljnjim promatranjem ustanovilo se da je promatrana gustoća zapravo atom helija. Atomi helija pronađeni su između stupastih dijelova lanaca molekule. Tako se javlja smanjenje simetrije na toj strani molekule kako bi se druga strana bez helija zadržala simetričnom. Nadalje, pri tlaku od 3,6 GPa, događa se prijelaz iz $Pbc2_1$ opet u polaznu grupu *Pbcn* pri čemu se uočava povećanje količine helija u strukturi kristala za tri puta. Na Slici 13. prikazane su strukture kristala 4HCB spregnute s helijem, pri čemu su atomi helija prikazani različitim bojama ovisno o tlaku pri kojem se sprežu s kristalom. Helij koji je sadržan u $Pbc2_1$ označen je s H1, pa je tako s povećanjem simetrije popunjena i suprotna strana. Atomi helija označeni s H2, popunjavaju prostor između 3,6 Å π···π veza. Između tlakova 4,7 GPa i oko 11 GPa raste zasićenost kristala s helijem na područjima označenim s H3 [13].



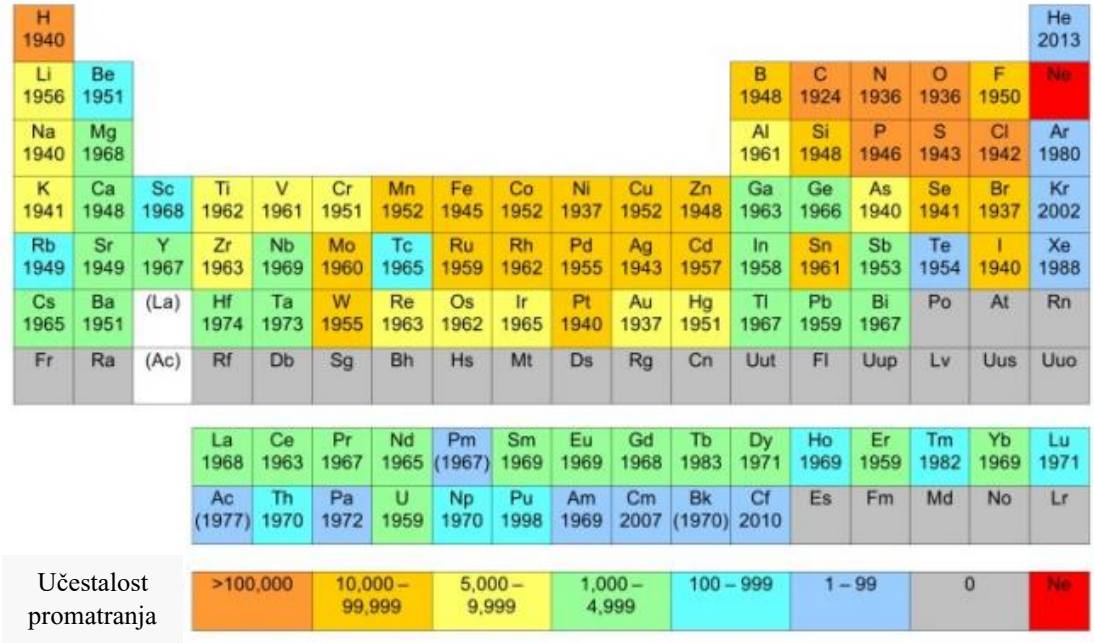
Slika 13. *Strukture 4-hidroksi cijanobenzena spregnute s helijem [13].*

Pri normalnim uvjetima okoline, prilikom tlačenja 4-hidroksi cijanobenzena uočena je pojava termalne ekspanzije. Sličan ulazak helija u kristalnu strukturu uočen je i kod spojeva kao što su arsenolit, bijeli mineral kemijske formule As_2O_3, nadalje, $CaZrF_6$ perovskit te dimetilamonijevi metali [13].

2.3.2. Kristalne strukture spojeva s neonom

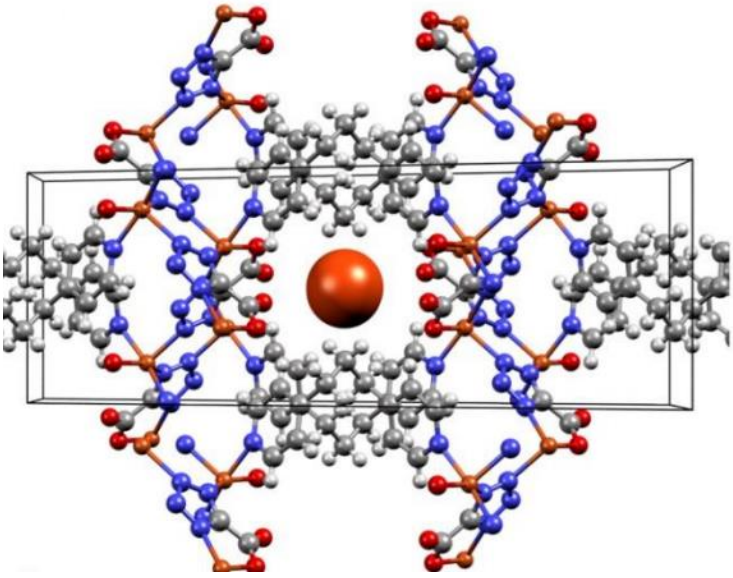
Neon je plemeniti plin, otkriven 1898. godine, kojeg ima prilično puno u atmosferi dok je na Zemlji količina istog znatno manja upravo zbog njegove kemijske inertnosti. Neon emitira svijetlost crveno-narančaste boje u uvjetima niskog tlaka i pod utjecajem električne struje. Prvi put je izoliran iz ukapljenog zraka pomoću aktivnog ugljena, a izotopi neona smatraju se prvim proučavanim izotopima stabilnih atoma. Na početku, sama upotreba neona bila je ograničena najviše zbog visoke cijene izolacije, no danas se neon kao plin koristi u razne svrhe, a najviše za punjenje svjetlećih cijevi. Od 20-ih godina prošloga stoljeća upotreba neona se proširila pa se tako neonski laseri koriste u fotolitografiji, tj. u industriji za oblikovanje plošnog tiska [14].

S obzirom na nedovoljne količine neona, traže se načini kako zarobiti neon u nekim spojevima i time osigurati dovoljne količine ovoga plina za industrijske svrhe. Nažalost, neutralni spoj koji sadrži plemeniti neon nikad nije bio sintetiziran. Više od 820 000 organskih kristala je sintetizirano u proteklih 80 godina. Na Slici 14. prikazan je PSE s naznakama kada je pojedini element prvi put uklopljen u organski kristalni spoj. U ćelijama su upisane godine koje označuju kada se eksperimentalno sintetizirala struktura koja je sadržavala pojedini element periodnog sustava. Također je bojama prikazana učestalost promatranja elemenata u nekom kristalu organskog spoja [14].



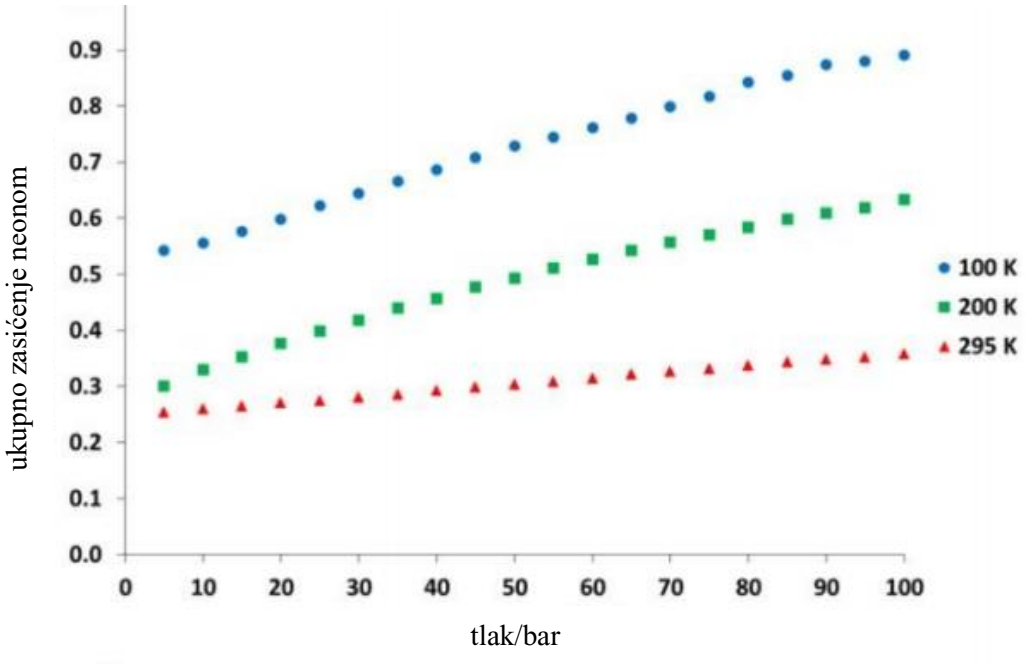
Slika 14. *Prikaz prvih promatranja elemenata u sklopu organskih kristalnih spojeva pomoću periodnog sustava elemenata [14].*

Danas su nam poznata samo dva spoja neona u čvrstom stanju, a to su sam neon u krutom stanju te neon klatrat hidrat. Upravo zbog njegove odsutnosti u organskim kristalima, znanstvenici još više pokušavaju primijeniti metaloorganske materijale kako bi zarobili molekule plina. Metaloorganski materijali, točnije MOF-ovi, su spojevi građeni od metalnih iona i/ili organskih liganada i tako tvore 1D, 2D ili 3D strukture koje nazivamo mrežama. MOF-ovi se proučavaju više od 30 godina i smatraju se rješenjem problema nemogućnosti adsorpcije, a u novije vrijeme se također koriste za istraživanja kako bi se adsorbirali i zarobili plemeniti plinovi, naravno u industrijske svrhe. Potrebno je dakle, primijeniti tlak ne više od 100 bara te pratiti utjecaj spuštanja temperature s 295 K na 100 K. Na taj se način do danas otkrilo oko 20 000 metaloorganskih mreža. Prvi takva mreža bila je PCN-200. MOF PCN-200 se sastoji od tankih, ali i krutih slojeva bakra povezanih s tetrazol-5-karboksilatima koji su međusobno odvojeni DPP (1,3-di(4-piridil)propan) ligandima. DPP ligandi prilagođavaju stupnjeve zakrivljenosti dijelova okvira i tako omogućuju da se postojeće šupljine iskrive u svrhu ulaska stranih molekula, u ovom slučaju ulaska molekula neona. Adsorpcija neona u šupljine PCN-200 je slična adsorpciji nekih drugih prethodno istraživanih plinova kao što je ugljikov dioksid kod kojeg su se molekula CO_2 uklopile u fleksibilne kanale organskog okvira. Što se tiče same kristalne strukture PCN-200, ovaj MOF sadrži grubo valjkaste kanale koji su polarni, a s dviju strana se nalaze karboksilatne grupe na granici sam samim kanalima MOF-a. Takvi fleksibilni povezivači omogućuju da se kanali dovoljno rastežu i da strani spojevi različitih veličina mogu ući u strukturu, u ovom slučaju, PCN-200 [14].



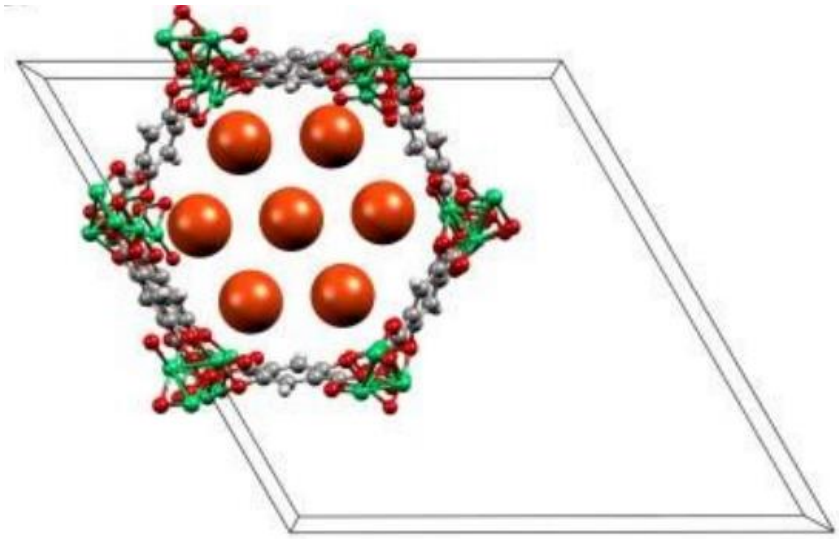
Slika 15. *Adsorpcija neona unutar strukture PCN-200 [14].*

Na Slici 15. prikazana je struktura PCN-200 s adsorbiranim neonom (crveno) između kanala samoga okvira. Nadalje, na Slici 16. prikazan je graf koji pokazuje ukupnu zasićenost spoja s neonom kao funkciju promjene tlaka pri 295 K (crveno), 200 K (zeleno) te 100 K (plavo). Pri temperaturi od 295 K neon se nalazi na samo jednom položaju, dok je pri 200 K i 100 K neon na dva jedinstvena položaja. Točnije, pri sobnoj temperaturi je zasićenost neonom oko 30 %, dok zasićenost neonom nesmetano i jasno raste pri nižim temperaturama i to sve do 90 %. Nadalje, nema dokaza o samoj interakciji i prijelazu atoma metala na stranu zasićenu neonom, stoga je neka potencijalna selekcija neona prema nekim drugim plinovima veoma niska [14].



Slika 16. *Prikaz ukupne zasićenosti okvira PCN-200 neonom pri 295, 200 i 100 K [14].*

Drugi spoj koji se promatrao bio je iz skupine MOF-74 koji u strukturi sadrži nikal, a radi se od NiMOF-74 spoju, koji sadrži heksagonske kanale u koje se osim klasičnih plinova, mogu smjestiti i plemeniti plinovi poput neona, kriptona pa i ksenona. Kako se tlak neona povećava tako raste zasićenost neonom s dvije različite strane. Prva je strana označena kao Ne1 i ta je strana bliža centralnom atomu nikla (Ni1), a druga je strana (Ne2) u središtu kanala. U uvjetima kada je tlak 100 bara, a temperatura 100 K, strana N1 je u potpunosti adsorbirala neon, ali je zato na drugoj strani, N2, zasićenje oko 50 %. Zasićenje organskog okvira NiMOF-74 neonom prikazano je na Slici 17. [14].



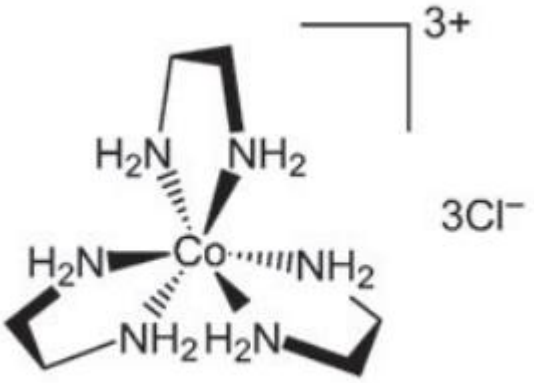
Slika 17. *Adsorpcija neona unutar strukture NiMOF-74 [14].*

U slučaju neona i NiMOF-74, interakcije atoma neona i atoma nikla pri 100 K su u intervalu od 3,22 do 3,39 Å, a pri 200 K su od 3,36 do 3,67 Å. S druge strane, kada su se na isti način proučavali ksenon i kripton, uočeno je da su bliske interakcije u slučaju nikal-ksenon iznosile 3,32 Å, a u slučaju nikal-kripton 3,26 Å. Međutim, može se zaključiti da iako je udaljenost između centralnog atoma nikla i atoma neona gotovo pa linearna, nema direktne interakcije između ta dva atoma. Također, pretpostavlja se da će jednom biti moguće ostvariti direktnu interakciju neona s metaloorganskim mrežama i to na način da će atomi neona imati prednost pred drugim plinovima [14].

2.3.3. Kristalne strukture spojeva s argonom

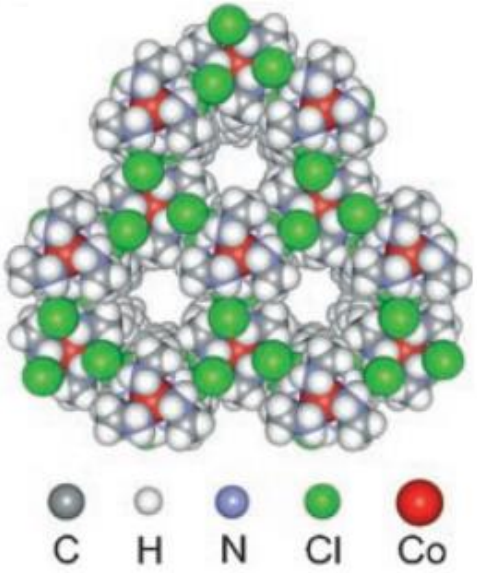
Ovaj je plin 18. skupine periodnog sustava otkriven 1894. godine, a njegov udio u atmosferi iznosi 0,98 %. Kao što i samo ime plina govori, izrazito je inertan i ne stvara spojeve s drugim elementima. Upravo zbog izraženog svojstva inertnosti, koristi se za punjenje žarulja te u obradi kovina, a posebice je povoljan za rashladne sustave [9].

Grana kemije, zvana koordinacijska kemija, bavi se proučavanjem spojeva koji su građeni tako da sadrže središnji, najčešće metalni atom koji je okružen drugim molekulama ili pak negativno nabijenim ionima. Takve molekule i anione nazivamo ligandima koji okružuju centralni metalni atom. Jedan od najvažnijih temeljnih spojeva ove grane kemije jest tris (etilendiamin) kobalt (III) klorid, kemijske formule $C_6H_{24}N_6Cl_3Co$. Struktura ovog koordinacijskog kompleksa prikazana je na Slici 18. [15].



Slika 18. *Struktura tris (etilendiamin) kobalt (III) klorida [15].*

Racemični hidratizirani kristal tris (etilendiamin) kobalt (III) klorida sadrže molekule vode unutar svojih kanala koji su jednodimenzionalni. Još od 1959. godine poznato je da ovaj kompleks postoji i u anhidridnom obliku, odnosno nema molekula vode u kanalima. Slika 19. prikazuje strukturu navedenog temeljnog kompleksa s jasno ucrtanim atomima i formiranim kanalima. Tek 2002. godine počelo se s proučavanjem adsorpcije plinova u tzv. suhe kristale, odnosno kristale koji ne sadrže vodu u strukturi. Općenito, sami etilendiamin kompleksni spojevi se smatraju vrlo dobro proučenima, no još uvijek adsorpcija plinova u strukturu spojeva nije ostvarena [15].

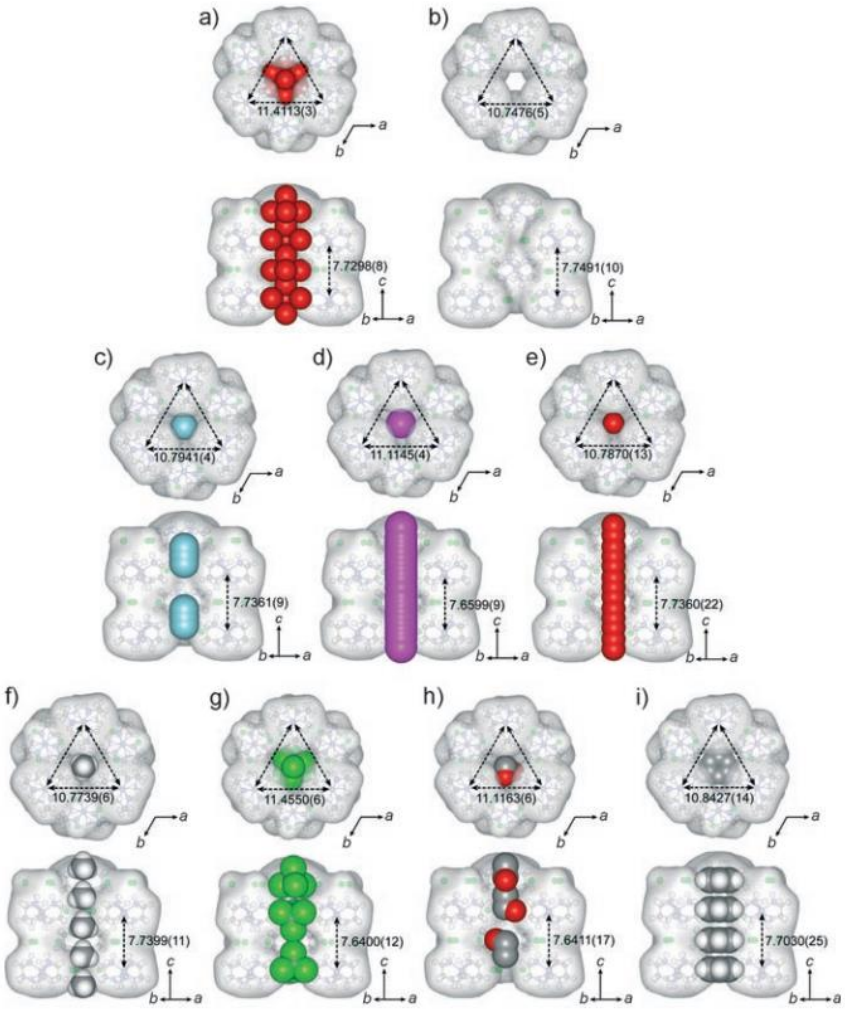


Slika 19. *Struktura racemičnog kristala tris (etilendiamin) kobalt (III) klorida [15].*

Danas se u svrhu istraživanja adsorpcije plinova u kristale koriste porozni materijali temeljeni na kompleksima s metalnim središnjim atomom upravo zbog njihove uredne

strukture i fleksibilnosti. Njihovo dinamično svojstvo poroznosti može utjecati na primanje stranih molekula unutar strukture kompleksa. Metalni se kompleks za proučavanje odabire prema svojstvima i dimenzijama molekule gosta, ali i prema silama koje gost sadrži. Važno je da kompleks, u koji se želi uključiti molekula, sadrži intramolekularne van der Waalsove sile. Ionski kristali sadrže nabijene komponente kation (ion metala) i anione (ligandi) koji utječu na stabilnost kompleksa, no takve se komponente reguliraju minimiziranjem energije istih, pri stanjima u kojima adsorbiraju plinove. Postoji mogućnost da ionski kristal može prilagoditi cjelokupnu strukturu raznim gostima unatoč njihovoj prilično slaboj fizičkoj adsorpciji gdje se elektronska struktura kristala slabo narušava adsorpcijom nekog atoma [15].

Tijekom istraživanja, tris (etilendiamin) kobalt (III) klorid dobiven je prekristalizacijom iz vode kao hidratizirani kristal s heksagonskim motivom. Jednodimenzionalni kanali s porama oblikovani su na način da su osi heksagona postavljene okomito na samu šesterokutnu ravninu (Slika 19.). Adsorpcije molekula proučavale su se rendgenskom difrakcijom, a rezultati su prikazani na Slici 20. gdje je gornji prikaz promatran od gore, a donji prikaz sa strane. Prvi put je uočeno da se u formiranom kanalu nalaze molekule vode međusobno povezane u lanac tako da tvore oblik trigonalne bipiramide (Slika 20. a)). Nadalje, kristal je bio podvrgnut sušenju na 60 °C nakon čega se dobio anhidridni oblik kompleksa, bez molekula vode u kanalima (Slika 20. b)). Sam suhi kristal sadrži čak 11 % manje volumena od hidrata. Uklanjanjem molekula vode iz strukture kompleksa promijenili su se parametri koji su na Slici 20. označeni s *a* i *b,* dok je parametar označen s *c* gotovo i nepromijenjen. Mana suhog oblika kompleksa je da se konstantno vraća u hidratizirani oblik zbog vodene pare koja ga okružuje i upravo to zapažanje je razvilo daljnje promatranje adsorpcije ostalih vrsta plinova. Utvrđeno je da pri temperaturi od 297 K kompleks adsorbira organske plinove, a oko 77 K adsorbira monoatomne plinove kao što su argon, kisik ili pak dušik. Što se tiče adsorpcije ugljikova dioksida, rendgenskom je difrakcijom uočena slaba adsorpcija pri 195 K. Nadalje, na Slici 20., točnije na prikazima c), d), e) i f) uspješno su strukturno analizirani adsorbirani plinovi argon, kisik, ksenon te metan. Monoatomni plinovi, u ovom slučaju argon i ksenon te dvoatomni kisik pojavili su se na nekoliko položaja u središtu samoga kanala, što znači da u kanalu postoji nekoliko mjesta za male plinove u kojima su isti stabilni. U prikazima g), h) i i) prikazane su adsorpcije ugljikova tetraklorida, etanola i benzena [15].



Slika 20. *Prikaz kanala tris (etilendiamin) kobalt (III) klorida s adsorbiranim atomima i elementima [15].*

2.3.4. Kristalne strukture spojeva s kriptonom

Kripton, plemeniti plin čije ime znači „skriven“, pronađen je u talogu dobivenom nakon frakcioniranja zraka. U zraku je prisutan u vrlo malim količinama, a najviše ima izotopa kriptona s masenim brojem 84. Također je poznato dvadesetak radioaktivnih izotopa koji se mogu pobuditi fisijom uranija. Iako se dugi niz godina smatrao neaktivnim, otkriveno je da tvori spoj s fluorom. Kriptonov difluorid je nestabilan bezbojni kristal i jako je oksidacijsko sredstvo [7].

Kripton kao plemeniti plin s malim volumnim udjelom u zraku, vrlo je zanimljiv znanstvenicima pa se tako nedavno provelo istraživanje kako kristalni porozni materijali koji sadrže pore prilagođene molekulama gostiju mogu poslužiti kako u adsorpciji tako i u separaciji određene molekule gosta. Poznato je da se kriogenom destilacijom uz utrošak

energije, plinovi poput kriptona i ksenona mogu zarobiti iz zraka ili tijekom nuklearne fisije. Za zarobljavanje kriptona najčešće se koriste organski metalni te porozni okviri. U konkretnom primjeru promatrano je tzv. spajanje jednodimenzionalnog kanala kriptona i nanoporoznog materijala $Mg(BH_4)_2$. Metodom difrakcije na polikristalnom uzorku mogu se procijeniti kapacitet, kinetika te termodinamika same adsorpcije kriptona pomoću temperature i kristalografske popunjenosti kao i fluorescencije kriptona koji se nalazi unutar pora poroznoga γ-$Mg(BH_4)_2$ kada isti nije u amorfnoj fazi. Upravo zbog toga što su atomi kriptona veliki u odnosu na prilično malu gustoću γ-$Mg(BH_4)_2$, sama kombinacija poroznog domaćina i kriptona kao gosta može se promatrati i u najsitnije detalje i to pomoću rendgenske difrakcije. Na taj se način u izobarnim eksperimentima s promjenama temperature dobiva niz pouzdanih podataka na temelju kojih se u potpunosti može pročistiti cjelokupna struktura i u konačnici se dobiva mikroskopska slika same adsorpcije.

Porozni γ-$Mg(BH_4)_2$ pripremljen je na način da sadrži $Mg(BH_4)_2$ u amorfnoj fazi, na način da svaki uzorak sadrži različitu, ali značajnu količinu istog. Prah koji je potreban za provođenje ove metode, potrebno je najprije usitniti, a zatim se kapilare izrađene od stakla čiji je promjer 0,5 mm, pune prethodno usitnjenim prahom. Kapilaru koja sadrži γ-$Mg(BH_4)_2$ bilo je potrebno približiti tikvici koja je bila napunjena argonom. Sve su kapilare bile spojene s izvorom plina na kojem je bio spojen električni manometar. Sam uzorak bio je podvrgnut temperaturi od 350 K prije propuštanja samog kriptona. Kripton se propuštao pod tlakom od 0,1 bar i 0,5 bara s promjenjivim temperaturama. Izoterma na 298 K mjerila se pri tlaku između 0,05 i 5600 bara tijekom dva sata kako bi se dobili svi željeni podaci. Sama temperatura mijenjala se od 300 K do 115 K da bi se promatrale i promjene uzorka uzrokovane sniženjem, odnosno povišenjem temperature.

Dobivene su dvije strukture $Mg(BH_4)_2$ x nKr, obje s određenom maksimalnom adsorpcijom kriptona. Pokazalo se da faza u kojoj je $Mg(BH_4)_2$ u potpunosti zasićen kriptonom jest $Mg(BH_4)_2$ x 0.66Kr ima više od 50,7 % zasićenosti plinom. Metoda sinkrotronske difrakcije omogućila je proučavanje adsorpcijskih izobara. Ćelije su tretirane plinom i pritom se dobivaju svi potrebni termodinamički podaci potrebni za objašnjavanje adsorpcije kriptona. Ovakva eksperimentalna metoda radi na primjeru plemenitih plinova, u ovom slučaju kriptona, jer se on može uočiti zbog svojstva fluorescencije.

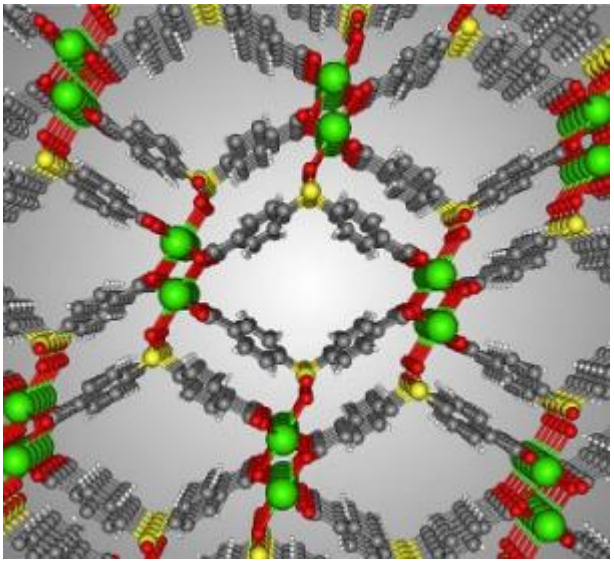
2.3.5. Kristalne strukture spojeva sa ksenonom

Plemeniti plin koji je čak 5 puta teži od zraka jest ksenon. Otkriven je nešto kasnije od kriptona i postoji čak 27 izotopa ovog izrazito rijetkog plina. Poznato je da njegovi izotopi radioaktivne prirode nastaju raspadom uranija. Ksenon je prvi plemeniti plin za koji je poznato da tvori dovoljno stabilne spojeve s drugim elementima da bi se oni mogli proučavati. Prvi takvi spojevi su ksenonovi fluoridi, točnije ksenonov difluorid, tetrafluorid i heksafluorid. Ksenon se koristi za rasvjetu, u anesteziji, za razna snimanja i izolacije itd. [7].

U današnje vrijeme, težnja je dobiti što je više moguće iskoristive energije uz što je manje moguće otpada koji pridonose emisiji i povećanju koncentracije stakleničkih plinova općenito. Nuklearna je energija najisplativiji oblik iskorištavanja fosilnih goriva, no da bi se energija dobivena u nuklearnim elektrana mogla koristiti u širokoj primjeni, a da pritom emisije budu najmanje moguće, potrebno je reciklirati nuklearni otpad s ciljem da se otpad koji je radioaktivan minimalizira. Prilikom recikliranja nuklearnog otpada potrebno je voditi brigu o puštanju radioaktivnih nuklida, primjerice ksenona i kriptona. Jedna od metoda kontrole i uklanjanja tih čestica je već prethodno spomenuta kriogena destilacija, no za takva postrojenja smatra se preskupom. Isto tako tijekom kriogene destilacije može doći do eksplozije zbog radiolitičkog stvaranja ozona. U tu svrhu teži se korištenju poroznih materijala, o kojima se već pisalo u prethodnim odlomcima, tzv. metaloorganskih mreža (MOF). Uz otpad ksenona i kriptona u nuklearnim reakcijama, još veću zabrinutost izazivaju uranij i plutonij zbog dužeg vremena potrebnog za raspad. Glavna razlika između uranija i plutonija jest u tome da je plutonij radioaktivniji od samog uranija. Vrijeme poluživota radioaktivnog izotopa kriptona s masenim broje 85 iznosi 10,8 godina, dok je vrijeme poluživota samoga ksenona puno kraće i za izotop masenog broja 127 ono iznosi 36,3 dana. Jasno je da se u ovakvim situacijama kratkog poluživota treba brzo reagirati kako ne bi došlo do neželjene emisije radioaktivnosti u atmosferu. Međutim, uz sve gore navedene primjene ksenona, teži se i tome da se reciklirani ksenon iz nuklearnih elektrana koristi kao tržišna kemikalija [17].

Kako bi se kripton i ksenon razdvojili, potrebno je pronaći adsorbens koji će biti selektivan za jedan od plinova. U skoroj će budućnost biti moguće da čvrsti adsorbens pri sobnoj temperaturi adsorbira, u ovom slučaju ksenon. Nakon što se u izdvoji ksenon, moguće će biti iz efluenta, tj. tekućeg otpada, izdvojiti kripton koji je isto tak radioaktivan. Adsorbensi pogodni za takav postupak su zeoliti srebra i najčešći adsorbens, aktivni ugljen,

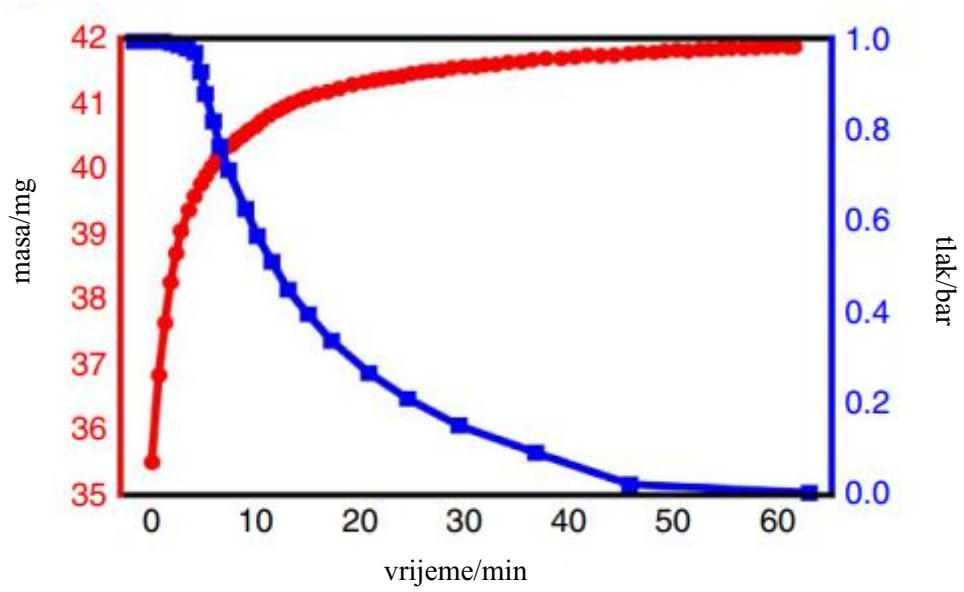
ali s obzirom da je za adsorpciju potrebna što veća površina, povoljniji su MOF-ovi. Do danas je dokazano da HKUST-1, kobaltov format i CC3 imaju sposobnost separacije ksenona i kriptona, uz iznimnu selektivnost i vrlo dobar kapacitet. U konkretnom radu korišteno je više od 125 tisuća simulacija MOFs-a za selektivnu separaciju ksenona i kriptona. Testiran je i SBMOF-1, tj. CaSDB (SDB je kratica za 4,4-sulfonildibenzoat). Cilj je bio sintetizirati sam SBMOF-1 te iz podataka dobiti adsorpcijske izoterme za ksenon i kripton. Pokazalo se da su MOF materijali prilagodljivi plinu koji im se dovodi u svrhu zarobljavanja unutar mreže. SBMOF-1 je sastavljen od kutova koji oktaedralno koordiniraju lance kalcija duž kristalografske osi *b*, koji se međusobno povezuju povezivačima i na taj način formiraju 1D kanal u koji se smještaju atomi adsorbiranog plina (Slika 21.) [17].



Slika 21. *Računalna simulacija jednodimenzionalnog nanoporoznog kanala SBMOF-1 [17].*

Što se tiče samih eksperimentalno dobivenih podataka, dobivene krivulje su izoterme. Na Slici 22. prikazan je graf s krivuljama dobivenih iz kinetičkih podataka adsorpcije ksenona. Krivulja označena plavom bojom prikazuje pad vrijednosti tlaka u trenucima dovođenja ksenona u komoru u kojoj se prethodno nalazio uzorak SBMOF-1. S druge strane, krivulja označena crvenom bojom, prikazuje odgovarajući porast mase prilikom adsorpcije samoga ksenona, što nas u konačnici dovodi do zaključka da je SBMOF-1 najselektivniji MOF do sad otkriven za ksenon. SBMOF-1 ima najveći kapacitet adsorpcije za ksenon od svih do sad ispitivanih, ali pokazao je i selektivnost za razdvajanje kriptona i ksenona u uvjetima potrebnima za recikliranje nuklearnog otpada. Gotovo se sa sigurnošću

može reći da su MOF-ovi budućnost zbrinjavanja radioaktivnog otpada dobivenim u izrazito pogodnim i iskoristivim nuklearnim pogonima [17].



Slika 22. *Grafički prikazani kinetički parametri adsorpcije ksenona u SBMOF-1 [17].*

3. ZAKLJUČAK

Kristalne tvari, nastale kristalizacijom, sastoje se od jediničnih ćelija koje se pravilno slažu u prostoru. Četiri su osnovne vrste kristala, a to su kristali građeni od iona ili molekula, zatim slijede kristali s kovalentnim vezama te kristali s metalnim ionima. Elementi 18. skupine su se dugi niz godina smatrali iznimno inertnima, no danas se oni pri povoljnim uvjetima izoliraju i separiraju pomoću raznih, najčešće poroznih materijala ili pak se takvi materijali koriste za adsorpciju istih. Istraživanja na plinovima 18. skupine periodnog sustava elemenata se najčešće izvode na način da plinovi služe kao prijenosnici tlaka (PTM), odnosno tlači se ispitivani adsorbens. Pokazalo se da atomi helija ulaze u jednodimenzionalne kanale spoja 4-hidroksi cijanobenzena što se uočava rendgenskom difrakcijom u uvjetima visokog tlaka. Za neon je najbolji MOF spoj PCN-200, dok u iznimnim slučajevima može poslužiti i NiMOF-74. Tris (etilendiamin) kobalt (III) klorid formira kanale pogodne za atome argona, a kripton ulazi u porozni γ-$Mg(BH_4)_2$. Može se zaključiti da su uz zeolite srebra i aktivni ugljen kao adsorbens, najpogodnije metaloorganske mreže jer imaju najveću površinu, a opće je poznato da je adsorpcija bolja ako je veća površina adsorbensa. Iako inertni, atomi plemenitih plinova mogu se uklopiti u kristalne strukture i na taj način postati dio kristala.

4. LITERATURA

[1] G. D. Mahan, *Crystal*, *Encyclopedia Britannica*, 2021.

[2] https://sciencing.com/properties-ionic-crystals-8067005.html (6. 6. 2021.)

[3] P. W. Atkins, *Chemical bonding*, *Encyclopedia Britannica*, 2018.

[4] R. J. Ouellette, J. D. Rawn, *Structure and Bonding in Organic Compounds, Organic Chemistry*, *Elsevier*, 2014, 1-39.

[5] https://www.enciklopedija.hr/ (6. 6. 2021.)

[6] A. Antunović, Teorija grupa i kristalografija, Diplomski rad, Odjel za matematiku, 2011.

[7] https://www.britannica.com/ (7. 6. 2021.)

[8] D. S. Brock, G. J. Schrobilgen, B. Žemva, *Noble-Gas Chemistry, Comprehensive Inorganic Chemistry II*, 1 (2013), 755-822.

[9] I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1995.

[10] M. Bošnjaković, Černobil prije i nakon katastrofe, Završni rad, Odjel za fiziku, 2016.

[11] https://geometryofmolecules.com/ (12. 6. 2021.)

[12] S. S. Nabiev, B. V. Sokolov, B. B. Chaivanov, *Molecular and crystal structures of noble gas compounds*, *Russian Chemical Reviews*, 83 (12) (2014), 1135-1180.

[13] I. E. Collings, M. Hanfland, *Packing Rearrangements in 4-Hydroxycyanobenzene Under Pressure*, *Molecules*, 24 (9) (2019), 1759.

[14] P. A. Wood, A. A. Sarjeant, A. A. Yakovenko, S. C. Ward, C. R. Groom, *Capturing Neon- The First Experimental Structure of Neon Trapped Within a Metal-Organic Environment*, *Chemical Communications*, 52 (65) (2016), 10048-10051.

[15] S. Takamizawa, T. Akatsuka, T. Ueda, *Gas-Conforming Transformability of an Ionic Single-Crystal Host Consisting of Discrete Charged Components, Angewandte Chemie*, 47 (9) (2008), 1689-1692.

[16] I. Dovgaliuk, V. Dyadkin, M. V. Donckt, Y. Filinchuk, D. Chernyshov, *Non-Isothermal Kinetics of Kr Adsorption by Nanoporous γ-$Mg(BH_4)_2$ from in Situ Synchrotron Powder Diffraction, ACS Applied Materials and Interfaces,* 12 (2020), 7710-7716.

[17] D. Banarjee, C. M. Simon, A. M. Plonka, R. K. Motkuri, J. Liu, X. Chen, B. Smit, J. B. Parise, M. Haranczyk, P. K. Thallapally, *Metal-organic framework with optimally selective xenon adsorption and separation, Nature comunications*, 7 (1) (2016).