

QUIMICA DE LOS GASES NOBLES

POR

JOSE MANUEL PERTIERRA

Catedrático de Química Orgánica

Entre los descubrimientos de los últimos años, uno de los que ha causado más amplia sensación e interés entre los químicos, ha sido la preparación de compuestos de los llamados "gases inertes". Resulta realmente asombroso, la notable facilidad, con que son preparados compuestos fluorados de xenon de valencia normal estables. Como ha señalado Abelson (1) durante unos quince años, al menos, un millón de químicos de todo el mundo, han estado ciegos a la posible oportunidad de realizar este importante descubrimiento. "Todo lo que ellos necesitaban para arrinconar un dogma respetable y atrincherado, eran unas pocas horas de trabajo y un gérmen de escepticismo".

Ya desde el descubrimiento de los gases nobles, que en los próximos años, cumplirán su primer centenario, se mantuvo la opinión, de que estos elementos, eran incapaces de formar compuestos químicos normales y esta noción quedó sostenida por la teoría del octeto electrónico de valencia. Y la idea quedó aceptada posteriormente, ante el fallo de los pocos intentos serios de preparar compuestos químicos normales de dichos elementos (2). Sin embargo, la creencia de la invulnerabilidad de los gases nobles, fue destrozada con el descubrimiento del tetrafluoruro de xenon (3). El tetrafluoruro de xenon puede ser preparado muy

fácilmente y es muy estable a la temperatura ordinaria. Desde entonces más de 60 trabajos han sido publicados, acerca del aspecto experimental y teórico de la Química de estos elementos, algunos de los cuales son recogidos a continuación.

La observación fundamental inicial, fue realizada por Bartlett (4) (5) al estudiar la extraordinaria capacidad oxidante del gas, hexafluoruro del platino. Pudo oxidar el oxígeno molecular y el compuesto fue identificado como $O_2^+[Pt F_6]^-$. Ya que el primer potencial de ionización del oxígeno molecular, 12,2 eV, es casi el mismo que el del xenon, dicho investigador estudió la posibilidad de aislar el compuesto análogo, conteniendo xenon oxidado y consiguió preparar el $Xe^+[Pt F_6]^-$ a la temperatura ordinaria. Continuando con este hecho inicial, Claassen observó que se consumía más de un mol de hexafluoruro por cada átomo de xenon, mientras que Bartlett admitía una combinación en la relación 1:1. En realidad el producto formado, era heterogeneo. Esto sugirió que el hexafluoruro actuaba, al menos en parte, como un agente de fluoración y que los fluoruros de xenon, debían haberse formado. De aquí la evolución de ideas, hacia el descubrimiento de la existencia de simples fluoruros de xenon. Esto hace posible integrar el grupo VIIIA, el de los elementos de los gases inertes o nobles, en la tabla periódica, los cuales han tenido una posición aislada durante tanto tiempo debido a su no reactividad, presumida, pero no comprobada.

Entre los gases nobles, los fluoruros de Xe, Rn y Kr, han sido ahora aislados y la presencia de oxifluoruros y un trióxido de xenon, ha sido también demostrada.

MÉTODOS DE PREPARACION Y PROPIEDADES QUIMICAS

Los diferentes métodos de preparación de los fluoruros de los gases nobles pueden clasificarse en cuatro grupos:

1.—Los procesos térmicos, que utilizan altas temperaturas y presiones, así como un exceso de fluor (2), (3), (6), (7), (8), (9), (10).

La relación de fluor a xenon puede variar, desde 4:1 a 20:1.

2.—Descargas eléctricas de alto voltaje. El tetrafluoruro de xenon ha sido preparado con los elementos en la relación $F:Xe = 2:1$, según este método. La presencia de XeF_2 ha sido también demostrada al alterar la relación de $F:Xe$ a 1:1. La ventaja de este método sobre el término, reside en que el proceso es continuo, cuantitativo y no requiere un exceso de fluor.

3.—Método que evita el empleo de fluor libre. Basado en la aplicación de descargas de elevado voltaje, a través del Xe en mezcla con el CF_4 . El compuesto formado principalmente es el XeF_2 (12).

4.—Técnica de aislamiento. El KrF_2 es termodinámicamente inestable. El único compuesto estable de Kr y F, es el KrF_4 . Aquel fluoruro ha sido preparado por el método 2) y aislado, así como identificado por Turner y Pimentel (13). Este método consiste en la fotólisis del fluor, suspendido en una mezcla sólida de argón y kriptón a la temperatura de 20°K, mantenida en un recipiente de Csl. Este medio de trabajo, recientemente desarrollado, hace posible la identificación de compuestos químicos de existencia transitoria. Entre los métodos para la identificación de compuestos inestables, la espectrometría de masas, ha jugado un importante papel. Por este medio, fue revelada por vez primera la presencia de XeF_2 y $XeOF_4$. (3) Otro método, aplica la técnica de la resonancia del spin electrónico a bajas temperaturas (77°K) en cristalino XeF_4 irradiado con una fuente gamma del Co^{60} . (14). Especies con electrones impares; XeF es el compuesto identificado mediante esta técnica, la cual confirma las observaciones de las experiencias de fotólisis instantánea en mezclas de fluor y xenon.

La existencia de XeF_8 y XeF_5 ha sido también señalada, pero sin duda en el dominio de lo especulativo. La existencia de compuestos químicos del xenon que han sido confirmados comprende a: XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 , XeF y $XeOF_4$. Del kriptón los compuestos hasta ahora conocidos son: KrF_4 y KrF_2 .

Aunque la existencia de los fluoruros de radon, en especial el RnF_2 han sido ya demostrados (3) y (7), la preparación

de los mismos, exige dispositivos muy especiales, para la obtención de alguna cantidad de los mismos.

El único compuesto de xenon, que no contiene fluor es el XeO_3 . Es fuertemente explosivo y se forma por hidrólisis del XeF_6 (15). Su estructura ha sido determinada mediante rayos X hallándola pirámide trigonal similar a su análogo electrónico, el ion iodato. Sin embargo, la ausencia de cualquier enlace de hidrógeno, hace imposible la formulación HXeO_3 , aún considerando su similitud con el ácido iódico.

Las reacciones de hidrólisis de XeF_4 , de XeF_6 son complejas y la naturaleza de los productos aún confusa. El producto sólido residuo de la hidrólisis detona por el calentamiento en vacío, por encima de 30-40°C (16).

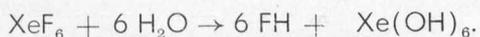
En soluciones ácidas, las especies más notables obtenidas a partir de XeF_6 o XeF_4 , después de la desproporción, parecen ser compuestos de xenon con el número de oxidación seis. Este número de oxidación, fue determinado con agentes reductores, tales como la valoración con el ion yoduro (17). En soluciones alcalinas, las especies predominantes obtenidas en la hidrólisis de XeF_6 , aparecen como contenido el xenon con el número de oxidación ocho.

En fluoruro de hidrógeno anhidro, el XeF_4 es solamente poco soluble sin reacción o ionización. Esto excluye cualquier mecanismo iónico en la hidrólisis del XeF_4 . Sin embargo, el XeF_2 es fácilmente soluble en FH anhidro, originándose una corta ionización, como había sido prevista con ayuda de cálculos de Mecánica Cuántica (18), que señalan la distribución de las cargas en el XeF_2 , muy parecida a compuestos iónicos y porque la solución de XeF_2 en disolventes de elevada constante dieléctrica debe ser solución iónica. El XeF_6 es muy soluble y sufre una amplia ionización.

La síntesis del XeF_4 por calentamiento de Xe y F mezclado a la temperatura de 400°C en un tubo de níquel cerrado, permite con los datos de presión y temperatura, conocer la temperatura mínima inicial de la combinación. Las mezclas gaseosas siguen la ley ideal de los gases hasta 300°K, comenzando entonces a

disminuir la presión. La disminución de la presión se hace muy intensa en la zona de 480 a 520°K, hasta que la disminución total es casi 2,5 veces la presión que existiría, caso de estar sólo el gas xenon. Aumentando suavemente la temperatura, se observa por encima de 560°K, que la velocidad de aumento de la presión, con la elevación de la temperatura, resulta anormalmente pequeña, lo que sugiere la disociación de una especie molecular. A casi 750°K, la curva presión —temperatura pasa por la zona correspondiente a una mezcla de F₂ y XeF₄. O sea, a 400°C gran parte del xenon parece existir en forma de XeF₄.

Como la presión parece favorecer la formación de fluoruros superiores de xenon, Dudley, Gard y Cady (1963) ensayaron mezclas con diferentes relaciones molares de F-Xe. Ante la imposibilidad de recuperar el xenon por bombeo después de la hidrólisis, llegan a la conclusión de la existencia de un ácido xénico Xe(OH)₆.



La relación de ácido xénico a el oxígeno formado es variable, como lo señalan los diversos número de oxidación en la hidrólisis del XeF₆.

TEORIAS ELECTRONICAS DE ENLACE Y ESTRUCTURA

Después de la primera fuerte impresión, originada por la síntesis de compuestos normales, conteniendo gases nobles y pasada ésta, los químicos admitieron que la aclaración de las estructuras de estos compuestos, no debe exigir la introducción de nuevos conceptos en la Química Cuantica. Como señaló Pimentel (19), ya en el año 1951, la existencia de los compuestos halógeno-gas inerte era posible, de acuerdo con las teorías ya existentes.

Sin embargo, el esquema de enlaces utilizando la hibridación sp, no resulta aplicable al XeF₂, a causa de considera-

cciones energéticas. Otras sugerencias para el enlazado en estos compuestos, aplican los efectos de correlación electrónica instantáneos según Allen (20).

La cuestión más importante para aclarar aquí el problema de los enlaces, es conocer si los orbitales atómicos del xenon 5p o 5d, intervienen en los enlaces de los fluoruros de xenon, además de la aplicación del subnivel 6s. La posible aplicación del nivel 6s, es rechazada por Argon y Levy (24), que señalan que la distancia del enlace Xe-F es demasiado corta ($2,00 + 0,01 \text{ \AA}$) para que pueda intervenir. Argon y Levy determinan la estructura lineal del XeF_2 con neutrones y difracción con rayos X y se inclinan a favor del empleo del nivel 5d, porque las constantes principal y de interacción, difieren notablemente de los valores conocidos para el ion análogo ICl_2^- electrónicamente, para el cual se ha hallado enlaces monoeléctricos (25).

Por otro lado Pimentel y Spratley (26), no sostienen estos puntos de vista y opiniones. Señalan, que el esquema dado para los enlaces por uno de ellos (19) para los iones trihaluros, es aplicable también a los compuestos halógeno-gas inerte, ya que éste ha sido admitido por otros autores, (18), (27), que han establecido la correlación entre los compuestos interhalógenos y los fluoruros de xenon, en cuanto a sus estructuras, estabilidades y naturaleza de los enlaces. Jortner (18) propone un esquema para los enlaces de los hexafluoruros, basado en los orbitales moleculares deslocalizados, formados principalmente por la combinación de $5p_\sigma$ orbitales atómicos del xenon, con los $2p_\sigma$ orbitales atómicos del fluor. Pitzer (29) ha elaborado un estudio sobre la significación de los compuestos interhalogenados, en relación con los compuestos halogenados de gases inertes, considerando las que existen entre BrF y BrF_5 , que resultan análogas a las halladas entre Xe y XeF_4 . Pitzer señala que la estabilidad de los fluoruros de los gases raros, depende principalmente del potencial de ionización del átomo central. Todos estos autores, parecen estar de acuerdo en la poca probabilidad de que en el enlace, participe el orbital d.

El XeF_4 cristaliza tanto con la simetría monoclinica como en la ortorombica. Las estructuras cristalinas de XeF_4 y XeF_6 han sido ampliamente investigadas con espectros de rayos X, difracción neutrónica (30), espectros infrarrojos (3) y en el ultravioleta lejano (31). El ensamblado de los átomos de fluor en la molécula de XeF_4 es cuadrada y plana, alrededor del xenon. La forma lineal de la molécula de XeF_2 y la estructura cristalina del sólido, ha quedado ya establecida. La distancia media en el enlace Xe-F, en la molécula plana XeF_4 , es de $1,953 \text{ \AA}$, mientras que dicha distancia en la molécula lineal XeF_2 , es de $2,00 \text{ \AA}$. El espectro del XeF_4 mediante la resonancia nuclear magnética NMR en FH anhidro, ha revelado que la estructura cuadrada plana persiste en la solución de dicha molécula. El compuesto, es muy estable en disolución (32).

Mediante datos termodinámicos, se deduce que XeF_4 y XeF_2 , son más estables que BrF_3 y BrF_5 . La energía de enlace del Xe-F en el XeF_4 es de 30 Kg-cal (33).

La estructura del XeF_6 resulta de gran interes, por ser un punto crucial en ayuda a la aclaración de la determinación exacta del sistema de enlaces, entre las diversas teorías publicadas. Así entonces, si se utilizan los orbitales d, deberá haber una disposición de 14 electrones, sin duda deformados, de forma pentagonal, al agruparse piramidalmente pares de electrones, con un par suelto. Por otro lado, si solamente intervienen orbitales p, deberá formarse un octaedro regular (34).

La estructura del XeF_6 , sea en fase sólida o vapor, no parece haber sido totalmente aclarada. El análisis más completo de los datos en el infrarrojo y Raman disponibles, parece que rechazan la estructura octaédrica simétrica para el XeF_6 .

Sin embargo, el análisis de parte de los datos espectrales, lleva a otras interpretaciones. Por ejemplo, una banda de absorción de 520 cm^{-1} observada y atribuída por Smith (25) a la molécula de XeF , mientras que otros autores se inclinan por la creencia de que es debida a otras especies, tal como un radical libre XeF_6 , con electrones impar.

La naturaleza de los enlaces en los derivados fluorados del xenon es de gran interés, ya que su estabilidad puede violar una de las más viejas y ampliamente aceptadas reglas de la teoría de la valencia.

NOTA.—Ya en prensa este trabajo bibliográfico, ha aparecido en la revista "Chemical Reviews" vol. 65, Abril, pág. 200-234 (1965) una recopilación completísima de la literatura existente acerca de la Química del Xenon, preparada por John C. Maln y H. Seling. La misma contiene 183 citas bibliográficas, lo que permite señalar el interés que ha alcanzado estos nuevos estudios acerca de la química de los gases nobles.

Estados de oxidación conocidos del xenon.

—	III	—
—	II	—
—	I	—
	O	Xe
+	I	Xe(PtF ₆)
+	II	XeF ₂
+	III	—
+	IV	XeF ₄
+	V	—
+	VI	XeF ₆
+	VII	—
+	VIII	Na ₄ Xe O ₆