

8 Gases Nobles

Los elementos del grupo VIIIA o grupo 0, helio (He), neón (Ne), argón (Ar), kriptón (Kr), xenón (Xe) y radón (Rn), también han sido llamados gases raros o gases inertes. Sin embargo, estos últimos nombres no son adecuados ya que el argón constituye casi el 1% en volumen del aire, y el helio abunda en ciertos depósitos de gas natural. Por otra parte, el descubrimiento de compuestos de xenón demostró que éste no es inerte. El nombre de *gases nobles* es más apropiado ya que a los metales menos reactivos se les clasifica como metales nobles.

Se descubrió a todos los gases nobles en un período de tiempo relativamente corto. En 1784 Henry Cavendish observó que después de remover el oxígeno y el nitrógeno del aire, todavía quedaba un pequeño volumen de un gas desconocido no reactivo. Un siglo más tarde, en 1892, John William Strutt, el tercer Lord Rayleigh, preparó nitrógeno de dos formas, eliminando los otros constituyentes conocidos del aire (O_2 , CO_2 y H_2O) y a partir del amoníaco. Él observó que el nitrógeno obtenido a partir del amoníaco siempre era un 5% menos denso que el proveniente del aire. Finalmente, en 1895, Rayleigh y William Ramsay aíslan un nuevo gas, con un espectro de emisión diferente al de cualquier elemento conocido, y le dan el nombre de argón (“inerte”).

En 1868, durante un eclipse solar, Pierre Jansen identificó una nueva línea en el espectro del sol. Como esta línea no aparecía en el espectro de los elementos conocidos, Joseph Lockyer concluyó que el sol contenía un nuevo elemento al cual nombró helio (“el sol”). Algunos años más tarde, en 1889, calentando cleveita, un mineral radioactivo relacionado con la uranita, Hillebrand obtuvo un gas no reactivo que él supuso era nitrógeno, pero en 1895 Ramsay demostró que era una muestra del helio de Lockyer. Ese mismo año, Ramsay y Morris Travers, al tratar de aislar gases inertes adicionales, observaron que el residuo que quedaba después de eliminar por ebullición

el nitrógeno y el oxígeno del aire líquido contenía nuevas líneas espectrales. Inmediatamente aislaron los gases neón (“nuevo”), kriptón (“escondido”) y xenón (“extraño”). Por último, en 1900 Friedrich Dorn descubre el radón (“rayo” o “haz”) como producto de la desintegración radioactiva del radio.

8.1 Propiedades de los Elementos

En la Tabla 8.1 aparecen algunas de las propiedades de los gases nobles. Todas las propiedades varían en la forma esperada de acuerdo a la posición de los elementos en la tabla periódica. Los puntos de fusión y de ebullición son bajos debido a sus capas electrónicas esféricas cerradas y a la falta de interacciones mutuas excepto por las débiles fuerzas de London. Al aumentar el número atómico los átomos tienen mayor número de electrones, por lo que su polarizabilidad aumenta y, con ella, los puntos de fusión y de ebullición.

Debido a las elevadas cargas nucleares efectivas a las que están sometidos los electrones de valencia, las energías de ionización son excesivamente altas (las más altas dentro de cada período). Sin embargo, a medida que aumenta el número atómico y los electrones de valencia están cada vez más alejados del núcleo, las energías de ionización disminuyen. Por otra parte, las cargas nucleares efectivas no son lo suficien-

Tabla 8.1 Propiedades de los gases nobles.

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Abundancia en la atmósfera (% en volumen)	$5,2 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-3}$	0,934	$1,1 \times 10^{-3}$	$8,7 \times 10^{-6}$	
Densidad (g dm^{-3})	0,177	0,900	1,784	3,733	5,887	9,73
Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$)	-272	-249	-189	-157	-112	-71
Punto de ebullición ($^{\circ}\text{C}$)	-269	-246	-186	-153	-107	-65,0
Energía de ionización (kJ mol^{-1})	2372,3	2080,6	1520,5	1350,7	1170,4	1037,0
Afinidad electrónica estimada (kJ mol^{-1})	21	29	35	39	40	
Radio covalente (pm)				110	130	
Radio de van der Waals (pm)	150	160	190	200	220	

temente grandes como para estabilizar un electrón adicional, por lo que las afinidades electrónicas estimadas son ligeramente positivas y se hacen cada vez menos favorables al bajar en el grupo.

8.2 Ocurrencia y Obtención

Todos los elementos excepto el radón existen en forma nativa en la atmósfera (Tabla 4.2), y el neón, el argón, el kriptón y el xenón pueden obtenerse por destilación fraccionada del aire líquido. Sin embargo, el bajo contenido de helio no permite que éste sea un método económico para su obtención. El helio también se encuentra en algunos minerales radioactivos y, principalmente, en algunos depósitos de gas natural los cuales constituyen prácticamente la única fuente comercial de helio. El helio proviene totalmente de la desintegración radioactiva de los isótopos de uranio y torio que emiten partículas α , las cuales no son otra cosa que núcleos de helio (Sección 13.2.2). Estos núcleos de helio adquieren electrones de los elementos que los rodean oxidándolos y, si la roca es lo suficientemente impermeable, el helio queda atrapado. El radón, cuyos isótopos son todos de vida corta, también se forma en las series de desintegración radioactiva del uranio y del torio (Figura 13.4).

8.3 Química de los Gases Nobles

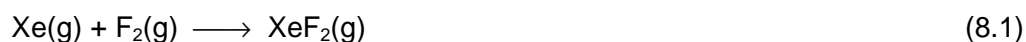
Generalmente, cuando se introduce la teoría de orbitales moleculares, se discute la naturaleza de iones moleculares tales como He_2^+ y HeH^+ . Estos iones, junto con los de otros gases nobles, Ar_2^+ , HeNe^+ , etc., se forman en tubos de descarga eléctrica conteniendo los gases adecuados. La fuerza del enlace de algunos de estos iones moleculares es bastante grande. Por ejemplo, la disociación del He_2^+ en He y He^+ requiere 228 kJ mol^{-1} . pero, a pesar de las elevadas energías de enlace, estos iones gaseosos son transitorios, pues si adquieren electrones las moléculas que se forman son inestables y se disocian inmediatamente en átomos. Sin embargo, la existencia de estos iones es importante, pues indica que en los átomos de los gases nobles no existe la misteriosa (y famosa) estabilidad del octeto completo que impide que se unan a otros átomos. Esto, sin embargo, fue prácticamente ignorado por los químicos hasta principios de los años sesenta.

Durante sus estudios con el gas PtF_6 altamente reactivo, Neil Bartlett encontró que con el oxígeno se formaba un sólido cristalino, $[\text{O}_2^+][\text{PtF}_6^-]$. Observando que la energía de ionización del xenón (1170 kJ mol^{-1}) era prácticamente la misma que la del O_2 (1180 kJ mol^{-1}), Bartlett pensó que se podría esperar una reacción análoga y, de hecho, en 1962 reportó el primer compuesto que contenía un gas noble, un sólido cristalino anaranjado al cual, por analogía con el compuesto de oxígeno, le atribuyó la fórmula $[\text{Xe}^+][\text{PtF}_6^-]$, aunque ahora se sabe que es más complejo.

Hoy día existe una extensa química del xenón con enlaces Xe-O y Xe-F. Se conoce un compuesto con un enlace Xe-N, pero los compuestos con enlaces con otros elementos son muy inestables. También se conoce unos cuantos compuestos de kriptón pero, aunque también debería existir una química bastante extensa del radón, las cortas vidas medias de los isótopos de radón han hecho imposible su estudio.

El xenón sólo reacciona directamente con el flúor, pero los compuestos con oxígeno pueden obtenerse a partir de los compuestos fluorados. En la Tabla 8.2 se da una lista de los compuestos más importantes y de sus propiedades.

El estudio termodinámico de las reacciones



indica que sólo existen estos tres fluoruros. Los equilibrios se establecen rápidamente sólo por encima de $250 \text{ }^\circ\text{C}$, por lo que las síntesis deben efectuarse por encima de esa temperatura. La selección de las condiciones de la reacción, particularmente de las proporciones de flúor y xenón, determina el producto que se obtiene. Los tres fluoruros son sustancias volátiles que subliman fácilmente a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

El *difluoruro de xenón*, XeF_2 , se prepara por la interacción del xenón con deficiencia de flúor a altas presiones. Es soluble en agua y la hidrólisis es lenta en medio ácido, pero rápida en presencia de bases:

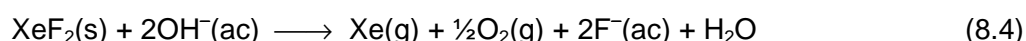


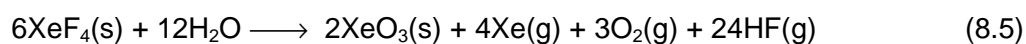
Tabla 8.2 Algunos compuestos de xenón.

Compuesto	Estado de oxidación	Forma	Punto de fusión ($^\circ\text{C}$)	Estructura	Comentarios
-----------	---------------------	-------	--------------------------------------	------------	-------------

XeF ₂	II	Cristales incoloros	129	Lineal	Hidroliza a Xe y O ₂ ; muy soluble en HF líquido
XeF ₄	IV	Cristales incoloros	117	Cuadrado	Estable
XeF ₆	VI	Cristales incoloros	49,6	Compleja	Estable
Cs ₂ XeF ₈	VI	Sólido amarillo		Antiprisma cuadrado	Estable hasta 400 °C
XeOF ₄	VI	Líquido incoloro	-46	Pirámide cuadrada	Estable
XeO ₃	VI	Cristales incoloros		Piramidal	Explosivo, higroscópico, estable en solución
XeO ₄	VIII	Gas incoloro		Tetraédrico	Explosivo
XeO ₆ ⁴⁻	VIII	Salas incoloras		Octaédrico	También existen los aniones HXeO ₆ ³⁻ , H ₂ XeO ₆ ²⁻ y H ₃ XeO ₆ ⁻

Las soluciones acuosas de XeF₂ son oxidantes fuertes, convirtiendo, por ejemplo, al HCl a Cl₂.

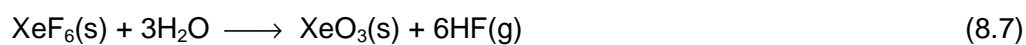
El *tetrafluoruro de xenón*, XeF₄, es el más fácil de preparar. Calentando una mezcla 1:5 de xenón y flúor a 400 °C y 6 atm por unas cuantas horas se obtiene el XeF₄ cuantitativamente. Se parece al XeF₂ excepto en que hidroliza muy fácilmente produciendo trióxido de xenón:



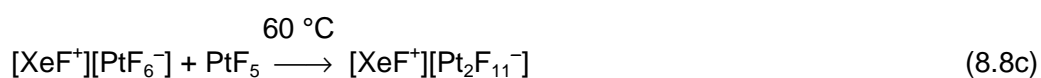
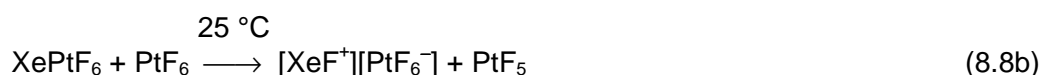
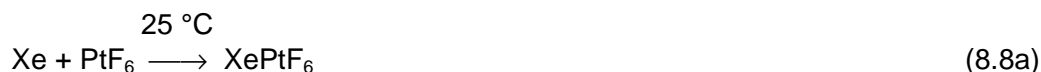
El *hexafluoruro de xenón*, XeF₆, se obtiene por interacción del XeF₄ y F₂ bajo presión o, directamente, de xenón y exceso de flúor a temperaturas por encima de 250 °C y presiones mayores de 50 atm. Es extremadamente reactivo, aún con el cuarzo



por lo que debe almacenarse en recipientes de níquel excluyendo cualquier traza de agua para evitar la hidrólisis



Los fluoruros reaccionan con fluoroácidos Lewis fuertes tales como SbF_5 o AsF_5 para dar aductos en los cuales hay transferencia de un ion fluoruro y formación de sólidos que contienen iones XeF^+ , XeF_5^+ y Xe_2F_3^+ , como en $[\text{Xe}_2\text{F}_3^+][\text{AsF}_6^-]$ o $[\text{XeF}_5^+][\text{PtF}_6^-]$. El ion Xe_2F_3^+ es plano (Figura 8.1). Estos resultados sugieren que la reacción original de Bartlett es



El hexafluoruro puede actuar como un ácido Lewis hacia el ion fluoruro y puede convertirse en heptafluoro u octafluoroxenato:



Las sales de rubidio y cesio son los compuestos de xenón más estables conocidos, y se descomponen sólo por encima de $400\text{ }^\circ\text{C}$. La sal sódica es menos estable y se puede usar para purificar XeF_6 ya que se descompone por debajo de $100\text{ }^\circ\text{C}$.

El *trióxido de xenón* se forma por la hidrólisis del tetra- y del hexafluoruro de xenón (reacciones 8.5 y 8.7). Por evaporación de las soluciones acuosas de XeO_3 se obtiene un sólido blanco delicuescente que es explosivamente peligroso. En solución básica se forma el ión *xenato(VI)*:

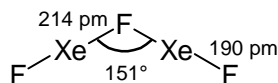
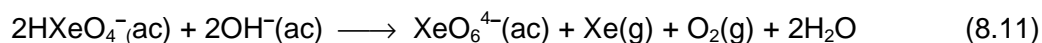


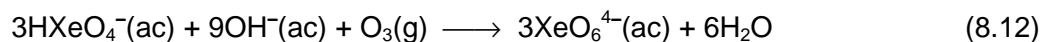
Figura 8.1 Estructura del ion Xe_2F_3^+ .



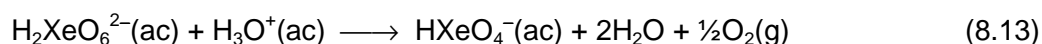
pero este ion desproporciona lentamente para dar el ion *xenato(VIII)* o *perxenato*:



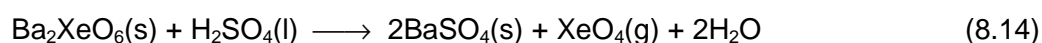
Los perxenatos también pueden obtenerse cuando el ion HXeO_4^- se oxida con ozono:



Las soluciones de perxenatos son amarillas y son agentes oxidantes poderosos. Las sales tales como $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ son estables y poco solubles en agua. En solución alcalina la forma principal del anión es HXeO_6^{3-} y el agua lo reduce lentamente, pero en solución ácida la reducción es casi instantánea:



Cuando se calienta el perxenato de bario con ácido sulfúrico concentrado se forma el *tetróxido de xenón*, XeO_4 , un gas inestable y explosivo:



Debido a la disminución de la energía de ionización al aumentar el número atómico, la reactividad de los gases nobles debe aumentar del helio al radón. Aunque no se conoce compuestos de helio, neón o argón, sí se ha preparado algunos compuestos de kriptón. El más importante de ellos es el difluoruro, KrF_2 , el cual se prepara sometiendo una mezcla de kriptón y flúor a una descarga eléctrica. El radón debería ser el más reactivo pero, por las dificultades mencionadas anteriormente, el estudio de su química es difícil. Sin embargo, existe evidencia de que reacciona con el flúor.