

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



QUIMICA DE LOS GASES NOBLES

TESIS PROFESIONAL

para obtener el título de:

Q U I M I C O

p r e s e n t a :

HUMBERTO VAZQUEZ TORRES

MEXICO, D. F.

1978



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

TESIS 1978

N.º M. C. 430

FECHA _____

PROG. _____

430



JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE

PRESIDENTE: Q. Alicia Benítez R. de Altamirano
VOCAL: Ing. Alberto Obregón Pérez
SECRETARIO: Ing. Martha Rodríguez Pérez
1er. SUPLENTE: Q. Mercedes Meijueiro Morosini
2do. SUPLENTE: Ing. Guillermo José Valenzuela

Sitio donde se desarrolló el tema: Facultad de Química.

Nombre completo y firma del sustentante: Humberto ^{Humberto} ~~Nazquez~~ Torres.

Nombre completo y firma del asesor de tema: Alicia Benítez ^{Alicia Benítez R. de A.} R. de A.

A mi madre,
Ma. del Refugio,
por todo lo que
me ha dado.

A mis hermanos,
Luis, Antonio, Margarito,
Micaela, Josefina, Ma. Jesús.
y Angela, por su solidaridad
y apoyo.

A Ruth, por su cariño
y apoyo constante.

A la maestra Alicia Benítez
de A., por su valiosa orien
tación, apoyo y su actitud
profundamente humana.

A mis maestros que contribuy
yeron a mi formación acadé-
mica y me orientaron desin-
teresadamente.

A mis amigos y compañeros
que consciente ó inconscien
temente me acompañaron en
esta parte de mi vida.

I N D I C E

| | Pág. |
|---|------|
| Introducción | 1 |
| Capítulo I.- Antecedentes | 3 |
| 1.- Datos históricos sobre el <u>des</u> <u>cubrimiento de los gases no--</u> <u>bles</u> | 3 |
| 2.- Abundancia y estado natural | 6 |
| 3.- Propiedades físicas y químicas | 10 |
| Capítulo II.- Compuestos de los gases no-- bles | 17 |
| A .- Antecedentes | 17 |
| A.1.- Compuestos metálicos | 18 |
| A.2.- Clatratos | 19 |
| B .- Compuestos de xenón | 22 |
| B.1.- Fluoruros de xenón | 23 |
| B.2.- Oxifluoruros y óxidos de xe- nón | 35 |
| B.3.- Complejos de los fluoruros - de xenón | 45 |
| B.4.- Derivados de los fluoruros y oxifluoruros de xenón | 56 |
| B.5.- Química del xenón en solucio- nes acuosas | 61 |
| B.6.- Otros compuestos químicos - del xenón | 73 |
| B.7.- Compuestos químicos del krip- tón | 75 |
| B.8.- Compuestos químicos del ra- dón | 81 |

| | Pág. |
|---|------|
| B.9.- Iones de los gases nobles y posible existencia de - compuestos de gases raros más livianos que el krip- tón. | 83 |
| B.10.- Estructura y unión de los compuestos de los gases - nobles. | 89 |
| Capítulo III.- Usos de los gases nobles y de sus compuestos | 99 |
| 1.- Principales usos de los gases nobles | 99 |
| 2.- Usos de compuestos de - los gases nobles | 103 |
| Conclusiones | 113 |
| Bibliografía | 116 |

INTRODUCCION.

Existen varias razones importantes por las que se elaboró esta monografía.

7C Primero cabe destacar que, desde la preparación del primer compuesto de un gas noble en 1962, se destruyó un mito que se había venido gestando desde el descubrimiento de los gases nobles en la última década del siglo pasado: que los gases nobles ó raros no eran capaces de reaccionar para formar un compuesto químico convencional.)

En segundo lugar, durante los últimos 15 años, han proliferado gran cantidad de artículos científicos que de manera directa ó indirecta tienen que ver con los compuestos de los gases nobles; a la vez que se han preparado muchos otros compuestos de los mismos gases en este lapso. Aquí se les sigue llamando indistintamente nobles ó raros exclusivamente por razones históricas, aunque los gases helio, neón y argón siguen siendo inertes.

En tercer lugar es importante señalar que en México no existen libros de publicación reciente que traten exclusivamente sobre los compuestos que se mencionan en esta monografía.

Por último, pero no menos importante, es la aplicación práctica, actual ó potencial de estos compuestos en las diversas ramas de la química ó la tecnología en general.

En este trabajo se mencionan algunos antecedentes que hacen las veces de la introducción a la parte mas importante del mismo; es decir, los compuestos de los gases nobles.

En la parte central se mencionan los compuestos, sus métodos de obtención y algunas de sus propiedades conocidas hasta

la fecha. Debido a la dificultad para consultar todos los artículos publicados en diversas revistas, idiomas y países, solamente se describe la preparación de algunos compuestos a manera de ejemplos, pues hay mucha similitud en los métodos de preparación de todos ellos. En la bibliografía se incluyen también varios artículos que no fueron consultados, pero que pueden ser importantes para toda persona que desee profundizar en el tema.

También se mencionan en este capítulo algunos modelos teóricos que sirven para describir y explicar las diferentes uniones presentes en los compuestos de los gases nobles, así como para predecir la estructura molecular de los mismos, pero no se profundiza al respecto debido a la amplitud y especialización del tema.

Por último se incluyen los usos de los gases nobles y de sus compuestos, por considerarse importante para eliminar la idea, tarde ó temprano falsa, de la separación entre la ciencia pura y la ciencia aplicada, (ó mejor llamada tecnología)

CAPITULO I

ANTECEDENTES:1. DATOS HISTORICOS SOBRE EL DESCUBRIMIENTO DE LOS GASES NO--
BLES.

Henry Cavendish en 1785 sugirió que debía haber gases raros en la atmósfera terrestre. En 1894, Lord Rayleigh encontró que el nitrógeno atmosférico era siempre 0.1% más pesado que el nitrógeno obtenido del amoniaco.

Pasando cuidadosamente nitrógeno atmosférico purificado, sobre virutas de magnesio calentadas al rojo vivo, Rayleigh y Ramsay aislaron un gas aproximadamente 20 veces más pesado que el hidrógeno. Ramsay envió muestras de este gas a los espectroscopistas A. Schuster y W. Crookes los que concluyeron que a pesar de las impurezas del nitrógeno contenidas en la muestra, tenía un espectro característico y diferente a todos los demás elementos, (1).

El nuevo gas caracterizado no sufrió reacciones químicas, por lo que se llamó argón (del griego aergon = flojo ó que no realiza ningún trabajo).

En los próximos años Ramsay y Travers, seguramente guiados por la idea de la periodicidad química de los elementos, elaborada por D.I. Mendeleev, buscaron más gases raros y lograron aislar el kriptón, el neón y el xenón mediante la destilación fraccionada del aire líquido, (2). El kriptón ("el escondido") se aisló en mayo de 1898, y el neón ("el nuevo") en junio del mismo año. Cuando a través del neón se pasó una descarga eléctrica se produjo un fenómeno espectacular consis

tente en la emisión de una luz muy intensa color carmesí. Seguidamente los mismos investigadores descubrieron el xenón.

El helio primeramente fue observado por J. C. Jansen en el sol (en griego helios, de ahí su nombre) señalado como el productor de la línea espectral D_3 del espectro solar; inmediatamente J.N. Lockyer y G. Rayet sugirieron que se debía a un elemento desconocido hasta entonces. L. Palmieri observó esa misma línea en los espectros de gases obtenidos de la materia depositada en el volcán Vesuvio. En 1888 W. F. Hillebrand recogió muestras de helio mediante el tratamiento de uranita con ácido.

El radón fue descubierto en 1900 como un subproducto de la desintegración radioactiva del radio y del torio, por Ernest Rutherford y Friedrich E. Dorn.

Karl S. Olzewski y H. Kamerlingh Onnes estudiaron el comportamiento de todos estos nuevos gases a bajas temperaturas. Se determinó su capacidad calorífica, compresibilidad, y conductividad térmica, (3,4). Los espectros de los gases nobles fueron cuidadosamente explicados y clarificados por los trabajos de Herzberg y Paschen, (5,6).

A este nuevo grupo de gases se le llamó Grupo Cero de la Tabla Periódica, (8,9), colocándose entre los grupos de valencias -1 y $+1$, en la terminación de cada período. Cook (7) menciona con gran detalle y abundante documentación la historia del descubrimiento de los gases raros.

Debido a que estos gases no manifestaban ninguna reacción química y por el uso didáctico que se hizo de su configuración electrónica, en el sentido de que los de más elementos reaccionaban tendiendo a lograr una configuración de gas noble, se arrastró el mito de ser gases inertes ó nobles,

aunque siempre hubo algunos investigadores escépticos al respecto.

2. ABUNDANCIA Y ESTADO NATURAL.

El helio es el segundo elemento más abundante en el universo, aproximadamente el 20% de la materia, (21); se produce en la desintegración alfa del uranio y el torio y es un componente importante en las reacciones protón-protón, así como en el ciclo del carbón. Está presente en varios minerales como producto del decaimiento radioactivo, (12). Las investigaciones que se han hecho en los basaltos oceánicos y en aguas artesianales, a diferentes profundidades, muestran un incremento en la concentración del helio cuando aumenta la profundidad, (22-24); estos resultados sugieren que la mayor cantidad de helio atmosférico tuvo su origen en el centro de la Tierra, mediante la fusión del hidrógeno; además permiten suponer, (23), que primordialmente existe He-3 en el interior de nuestro planeta.

El helio se encuentra también dentro de los minerales -- que contiene W, Mo, Cu; así como en fallas tectónicas, (25). El gas natural tiene diferentes proporciones de helio, (26-28), y es posible usarlo como indicador en la exploración de yacimientos de gas natural y petróleo, (29). El helio existe en la atmósfera en una parte por 200,000 de aire, (30), y también disuelto en aguas oceánicas, en regiones volcánicas y en varios yacimientos en el mundo, (31-35); en el Occidente la mayor cantidad de helio se obtiene de los yacimientos de Texas, Oklahoma y Kansas en Estados Unidos, (12).

El neón existe en la atmósfera en una parte por 65,000 de aire, en donde se obtiene por licuefacción del aire y destilación fraccionada del mismo. También forma un hidrato estable, y se encuentra en algunas rocas en pequeñas cantidades.

dades, como en las tectitas de Tailandia; ésto supuestamente debido a la difusión del neón atmosférico, (36).

El argón es el 0.94% de la atmósfera y se obtiene en la misma forma que el neón; se encuentra en mayor cantidad en atmósferas de áreas sísmicas, (37); y también existe en las rocas en pequeñas cantidades, como en el cuarzo y las pegmatitas, supuestamente debido a que, (17,38,39), al igual que el helio, quedó ocluido durante la formación de las rocas cuando se enfrió la Tierra. Otra razón de dicha existencia es -- que el potasio-40 se desintegra produciendo un 89% de calcio -40 y un 11% de argón-40, quedando este último atrapado en los minerales donde tenga lugar su formación, (17). Esta -- desintegración atómica del potasio-40, es el fundamento de un método usado para determinar la edad de las rocas.

El kriptón se encuentra en la atmósfera en una parte -- por millón, pero se prevé un aumento de su concentración para el año 2000 debido al incremento de explosiones y plantas nucleares, (40-41). Está ocluido en las rocas en pequeñas -- cantidades y en algunas tectitas; es producto de la reacción nuclear U-235 (n, fisión) --> Kr y es costosa su obtención.

Xenón.- En la atmósfera está presente en una parte por 20 millones, de donde se obtiene comercialmente; también se obtiene de ciertos manantiales de mineral. El xenón se encuentra ocluido en las rocas, quizás como producto de la fisión natural, (42), aunque se supone que los isótopos más livianos como el Xe-128 y el Xe-130 son producto de reacciones nucleares provocadas por el viento solar y los rayos -- cósmicos, (43).

Se han encontrado anomalías en la razón Xe-136/ Xe-132 en las condritas Murray, las cuales permiten inferir que --

uno de los isótopos tiene su origen por el viento solar y el otro es planetario, (44). El xenón en las rocas de lava volcánica del Monte Capulín, en Nuevo México, se supone que fue ocluido, (45).

El radón es el único gas noble que no se ha encontrado en rocas lunares y en meteoritos pétreos. Se encuentra en algunas aguas termales, tales como las de Arkansas, (46-49), - en regiones sísmicas, (50-51), e incluso se puede aplicar para predecir temblores de tierra, analizando su concentración en el agua del área sísmica, (52). El principal origen del radón es debido a la desintegración del radio, y en la atmósfera se encuentra en una parte por un sextillón de aire aproximadamente.

TABLA I

COMPOSICION DEL AIRE ATMOSFERICO CERCA DE LA SUPERFICIE TERRESTRE, (17).

| GAS | % POR VOL. | GAS | % POR VOL. |
|-----------------|-----------------------|-----------|-----------------------|
| nitrógeno | 78.084 | metano | 2.0×10^{-4} |
| oxígeno | 20.946 | kriptón | 1.14×10^{-4} |
| argón | 0.934 | hidrógeno | 5.0×10^{-5} |
| CO ₂ | 0.033 | NO | 5.0×10^{-5} |
| neón | 1.82×10^{-3} | xenón | 8.7×10^{-6} |
| helio | 5.24×10^{-4} | radón | 6.0×10^{-18} |

De la Tabla I se puede inferir que los "gases raros" - no son tan raros como se creía cuando fueron descubiertos.

TABLA II

ABUNDANCIA ESTIMADA DE LOS GASES NOBLES EN EL UNIVERSO
 RELACIONADA CON UN ATOMO DE SILICIO, (17).

NO

| ELEMENTO | ATOMOS |
|----------|------------------------|
| helio | 3.08×10^3 |
| neón | 3.6 |
| argón | $1.5 \times 10^{-1} *$ |
| kriptón | 5.13×10^{-5} |
| xenón | 4.0×10^{-6} |

*.- Excluyendo al argón-40.

3. PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS

3.1 Propiedades físicas:

Helio.- Este gas tiene el punto de fusión más bajo de to dos los elementos de la Tabla Periódica; y su punto de ebulli ción está muy cercano al cero absoluto. Se conocen cinco isó- topos del He. En estado líquido el He-4 existe en dos formas, con un punto de transición, entre ambas fases, de 2.174°K ; la fase I, que está abajo del punto de transición, es supercon- ductora y no obedece muchas de las reglas de comportamiento - conocidas para la fase II.

El He-3 en estado líquido tiene propiedades de superflui do que han desconcertado a los investigadores en este campo y actualmente están muy interesados en su estudio teórico, así como en la aplicación práctica de todas estas propiedades es- peciales (10,11).

El Helio es el único gas que no puede ser solidificado - bajando la temperatura, incluso permanece como líquido hasta el cero absoluto a presión normal, pero solidifica fácilmente incrementando la presión, (12-14).

Los sólidos He-3 y He-4 son muy fácilmente comprensibles. El calor específico del helio gaseoso es muy alto, tiene una una gran densidad y se expande mucho a temperatura ambiente, (12).

Neón.- De este gas se conocen tres isótopos estables. - Cuando a través del gas neón se produce una descarga eléctri ca, éste despide una luz de color naranja-rojizo, y es la - más intensa de todas las luces emitidas por los demás gases a voltaje e intensidad de corriente ordinarios. El neón lí- quido tiene una capacidad de refrigeración cuarenta veces -

más grande que la del helio líquido, y tres veces que la del hidrógeno líquido; es compacto y menos expansivo que el helio, (12,13,15).

Argón.- Está formado por tres isótopos estables. Es dos veces y media más soluble en agua que el nitrógeno y casi tiene la misma solubilidad que el oxígeno, (3,4). El argón presenta dos tipos de empaquetamiento al azar, (15).

Kriptón.- Tiene seis isótopos estables. En estado sólido es blanco cristalino con estructura cúbica centrada en las caras, la cual es común a todos los gases nobles, (12). El kriptón-85 es el más importante de todos los isótopos de este elemento, (12).

Xenón.- Tiene nueve isótopos estables. Cuando a través de este gas se pasa una descarga eléctrica se produce una coloración azul brillante, (12).

Radón.- Es el más pesado de los gases conocidos y tiene veinte isótopos, siendo el más estable el radón-222 con una vida media de 3.82 días aproximadamente. A temperatura ambiente es un gas incoloro, pero cuando se enfría abajo de su punto de congelación exhibe un color fosforescente brillante, y se transforma en color amarillo si se baja aún más la temperatura; si continuamos bajando la temperatura hasta la del aire líquido toma un color rojo-naranja. El radón es sumamente radioactivo y sus productos de desintegración son sólidos, (3).

En la Tabla III se anotan las propiedades físicas más importantes; se puede observar que todas éstas varían directamente con respecto al peso atómico ó al número atómico. Un valor que parece salirse de esta regla es la presión de vapor en el punto crítico para el radón, pero es un valor aproximado. En el caso de la conductividad térmica se observa una disminución de su valor cuando aumenta el peso atómico del elemento. Se -

incluyen valores para el helio-3 por tener propiedades especiales.

3.2 Propiedades químicas:

Los compuestos más estables formados por los gases nobles son los fluoruros de xenón. La química de Xenón se basa en los estados de oxidación II, IV, VI y VIII, que se parecen a los del yodo, y con ciertas excepciones a los del Os y Te. El xenón también forma diferentes óxidos y sales iónicas ó aductos con otros grupos de iones; los cuales se describirán detalladamente en el capítulo correspondiente a los compuestos. no

El radón se oxida más fácilmente que el xenón; por ejemplo, aquel reacciona con Cl_2 ó F_2 a temperatura ambiente en forma espontánea, mientras que el xenón necesita iniciación fotoquímica ó térmica. Así que el radón debería tener mayor cantidad de compuestos que el xenón, pero la vida media del isótopo más estable, Rn-222, es de 3.82 días y esto presenta muchos y grandes problemas experimentales; sin embargo no se descarta la posible influencia de otro ó otros factores para que no haya muchos compuestos del Rn. no

El kriptón es más difícil de oxidar que los dos anteriores y se conocen muy pocos compuestos de este elemento; por ejemplo el difloruro de kriptón es muy inestable y forma algunos aductos un poco más estables.

Aunque no se han obtenido compuestos de los gases más livianos que el argón usando las técnicas disponibles hasta la fecha se ha discutido la posibilidad que exista el compuesto HeF_2 en (19-20). Puede existir HNe^+ debido a la gran electronegatividad del neón, y podría ser un fuerte ácido. También puede existir HAr^+ aunque menos estable que el HNe^+ , -

así como también el ión ArF^+ y la molécula ArO . Es posible - la existencia de BF_3Ne ó CF_3Ne^+ . (16). ✓

En la química de los gases nobles son importantes las siguientes observaciones:

1^a Los potenciales de ionización, que relacionan la relativa facilidad para quitar los electrones de la capa externa, decrecen regularmente del helio hasta el radón, como se puede apreciar en la Tabla IV. Esta dirección va de acuerdo con la reactividad química de los tres gases más pesados y también - subraya la desigualdad en la configuración electrónica entre toda la familia

2^a Los átomos ó grupos de átomos asociados con el xenón por ejemplo, tienen una gran electronegatividad por lo que se espera una considerable polaridad de unión en estos compuestos. ✓

TABLA III
PROPIEDADES FISICAS:

| Propiedad. | He | He-3 | Ne | Ar | Kr | Xe | Rn |
|--|--------|--------|---------|--------|--------|--------|----------|
| 1 Punto Triple (°K). | | | 24.55 | 83.78 | 115.95 | 161.3 | 202 |
| 2 Presión en p. t. - (mm Hg) | | | 324 | 516 | 548 | 612 | 500 |
| 3 Color Fus. en p.t. cal/mol. | 44.5* | 43.0* | 80.1 | 281 | 390.7 | 548.5 | |
| 4 P. fus.)°K). | 0.8 | | 24.33 | 83.8 | 116.4 | 161.1 | 202 |
| 5 P. eb. (°K). | 4.215 | 3.19 | 27.07 | 87.27 | 119.8 | 165.05 | 211 |
| 6 Calor vaporización en p. eb. cal/mol. | 19.4 | 6.09 | 414 | 1557.5 | 2158 | 3020 | |
| 7 T. Crítica (°C) | -267.9 | -269.8 | -228.7 | -122.3 | -63.8 | 16.59 | 105 |
| 8 Presión Crítica - (atm). | 2.26 | 1.15 | 26.9 | 48.3 | 54.3 | 57.64 | 62 |
| 9 Densidad Crítica (g/cm ³) | 0.069 | | 0.484 | 0.536 | 0.908 | 1.100 | |
| 10 Solubilidad en - H ₂ O a °C (cc/100g) | 9.78 | | 14.0 | 52.4 | 99.1 | 203 | 510 |
| 11 Cond. Térmica mW/ cm°K (latm). - | | | | | | | |
| 298.2°K (gas) | 1.520 | | 0.493** | 0.1772 | 0.0949 | 0.0569 | 0.0327** |

Nota: * Valor tomado a 25°K

** Valores provisionales

TABLA IV.1. PROPIEDADES QUÍMICAS.

| Elem. | Config. | caga ext. E. promoción, (17) | Sucept. mag. (t.ord) (10 ⁻⁶ cgs) (12) | EN (a) (16) | Polarizabilidad (a 20°K), en eV., (18) | |
|-------|----------------------------------|------------------------------|--|-------------|--|---------------------|
| | | $ns^2 np^5 (n+1) s^1$ | | | Fase gaseosa. | Fase sólida |
| He | 1s ² | | -23.0 (σ) | 2.5-3.0 | -0.689 ^b | -0.691 ^b |
| Ne | 2s ² 2p ⁶ | 16.6 | -6.74 | 4.4 | -0.61 | |
| Ar | 3s ² 3sp ⁶ | 11.5 | -19.6 (σ) | 3.5 | -1.16 | -1.28 |
| Kr | 4s ² 4p ⁶ | 9.9 | -28.8 | 3.0 | -1.31 | |
| Xe | 5s ² 5p ⁶ | 8.3 | -43.9 | 2.6 | -1.42 | -1.32 |
| Rn | 6s ² 6p ⁶ | 6.8 | | 2.3-2.5 | | |

Nota.- a.- Para calcular los valores de EN (electronegatividad) se usaron los potenciales de ionización en la fórmula de Iozkowski-Margrave, el radio covalente y la "unión transaccional".

b.- Valor a 16°K.

TABLA IV.2. PROPIEDADES QUIMICAS.

| Elem. | No.At. | Peso At. | Potenciales de ionización en eV. | | | | | | | | |
|-------|--------|----------|----------------------------------|-------|------|-------------------|-------------------|-------|-----|--------|--|
| | | | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | |
| He | 2 | 4.00260 | 24.48 | 54.40 | | | | | | | |
| Ne | 10 | 20.179 | 21.559 | 41.07 | 63.5 | 97.02 | 126.3 | 157.9 | | | |
| Ar | 18 | 39.948 | 15.755 | 27.62 | 40.9 | 59.79 | 75.0 | 91.3 | 124 | 143.46 | |
| Kr | 36 | 83.80 | 13.996 | 24.56 | 36.0 | 43.5 ^a | 63.0 ^a | 94 | | | |
| Xe | 54 | 131.30 | 12.127 | 21.2 | 31.3 | 42 | 53 | 58 | 135 | | |
| Rn | 86 | 222 | 10.746 | | | | | | | | |

Nota.- a.- Medidas por espectroscopía de impacto electrónico.

CAPITULO II

COMPUESTOS DE LOS GASES NOBLES. 10

En la primera parte de este capítulo se incluyen los clatratos y los intentos que se hicieron para preparar otros compuestos de los gases nobles; ésto tiene como objetivo mostrar el panorama existente, antes de 1962, dentro de la química de los gases que nos ocupa. En la segunda parte se incluye la preparación y propiedades de todos los compuestos convencionales de los gases nobles que se han obtenido hasta la fecha. NO

A.- Los primeros intentos realizados para obtener compuestos de los gases nobles, los hicieron Ramsay y Rayleigh; Al ensayar el argón con O_2 , Mg, H_2 , CCl_4 , Cl_2 , ó aún después de pasarlo a través de tubos calentados al rojo vivo y conteniendo sodio gaseoso, Te, S, ó P, no se encontró ninguna señal de reacción química; los demás gases raros tuvieron un comportamiento igual al del argón.

Moissan en 1895 no encontró ningún indicio de reacción entre el Ar y el fluor cuando ambos se sometieron a una descarga de arco eléctrico entre dos polos de carbón. Hubo algunas investigaciones que sugerían la posibilidad de reacción de los gases nobles con los halógenos y el magnesio, contradiciendo los experimentos hechos por Ramsay, pero no fueron tomados en cuenta seriamente, (53-55).

Desde 1910 a 1962 hubo muy poco interés sobre estos gases. Solamente un limitado número de artículos se publicaron sobre su reactividad; sin embargo fué durante este periodo que la química de los clatratos de gases nobles se desarrolló y se hicieron contribuciones dignas de mención sobre compuestos de me NO

tales con estos gases.

00

Villard, (46), preparó el primer clatrato de argón con agua en 1896; de Forcrand, (57-59), extendió el trabajo hasta incluir al Kr y al Xe. Von Stackelberg y asociados confirmaron la existencia de estos clatratos, obtuvieron su exacta estequiometría y determinaron su estructura por rayos-X, (60-63).

Damianovich y colaboradores, en Argentina, hicieron significativas contribuciones durante la década de 1920 a 1930, para entender los compuestos de gases nobles con haluros y metales, (64-66). En 1933 Yost y Kaye, después de sus intentos fallidos por hacer reaccionar el Kr y el Xe con fluor ó cloro sometidos a descarga eléctrica, y aunque ya se había reportado la formación de Pt₃He, WHe₂, PdHe, FeHe y HgHe mediante descarga eléctrica, (67,68), lamentaron que la Química Cuántica fuera incapaz para predecir la existencia de compuestos de gases nobles, (69).

1).- Compuestos metálicos.- Hay buenas evidencias, principalmente por estudios de absorción y rayos-X, de que existen compuestos del He con los elementos siguientes: Pt (65); con W, Hg, Pb, I, S, P y Bi, (64). Otros resultados, sobre todo los espectroscópicos, parecen indicar la formación de "compuestos" entre Ne y K, Na, Rb, Zn, In, Tl, y entre Tl y Argón, (70); también hay evidencias de que existen los compuestos HgXe y CsXe, (71,72). Algunos de éstos son formados sometiendo a presión y descarga eléctrica a la mezcla del metal con el gas; tales sistemas seguramente comprenden interacciones de estados excitados de los átomos. Debido a sus bajas energías de absorción, estos compuestos tienen únicamente muchas bandas angostas en los espectros de emisión (del orden de pocos Å) y éstas están situadas muy cerca de las líneas de emisión de los metales respectivos.

La existencia de "moléculas" de estos "compuestos" es difícil aceptarse en vista de las evidencias disponibles; sin embargo éstos no son compuestos en el sentido propio del término, pues duran muy poco tiempo antes de disociarse en condiciones normales. Las moléculas de HgHe y HgXe se forman probablemente por acción de las fuerzas de Van der Waals, por lo que se llaman moléculas de Van der Waals; sus energías de disociación están dentro del rango de 0.07 Kcal/mol para HgHe hasta 0.97 Kcal/mol. para HgXe, (71). A efecto de comparación es suficiente mencionar que esta energía para los clatratos de agua con el Xe es de 16 Kcal/mol, (74,60); mientras que en los compuestos más convencionales es de 60 Kcal/mol, (1).

2).- Clatratos.- Este término fué acuñado por Powell, (75), del Latín clatratus que significa enjaulado; un clatrato es un compuesto que consiste de 2 componentes distintos: - el encerrado que es generalmente gas ó solvente y el encerrador que proporciona la jaula ó estructura cristalina de éste. Las fuerzas que intervienen en la formación de un clatrato son del tipo de Van der Waals. De Forcrand, (59), fué el primero en estudiar el clatrato Xe-H₂O, a pesar de que el hidrato de argón ya había sido reportado por Villard en 1896. La principal razón de esta dilación fué la indisponibilidad del Xe. El clatrato de Kr fué descrito en 1923 por de Forcrand, (58).

Von Stackelberg y asociados confirmaron la existencia de los clatratos, obtuvieron su exacta estequiometría y estudiaron detalladamente su estructura, (60-63).

Se han reportado los clatratos de Xe con agua, fenol, hidroquinona, ciclodextrina y otros compuestos (75-79).

Estudios cristalográficos de los clatratos del agua ó hidratos de gas indican que la celda unitaria es de **naturale-**

za cúbica con una constante de la red de 12 Å, y consiste idealmente de 48 moléculas de agua y 8 de gas, ó sea gas·6H₂O, (60,62,80). Actualmente se conocen dos formas cristalinas de hidratos de gas noble, ambas cúbicas, una con constante de red de 12 Å y otra con 17 Å, (60,62); los de la primera forma son simples y los de la segunda son clatratos dobles ó mezclados. La primera forma pertenece al grupo de simetría octaédral O_h³; las 8 cavidades presentes en esta celda unitaria no son geoméricamente equivalentes: 2 "jaulas" son más pequeñas que las otras, 5.8 Å y 6.6 Å respectivamente, (60,62).

El He y el Ne, con diámetros moleculares de Van del Waals de 2.65 y 2.60 Å no forman clatratos aún bajo altas presiones, probablemente debido a que son suficientemente pequeños para no ser atrapados en "jaulas" de redes cristalinas de compuestos. El Xe (diámetro de 4.02 Å) forma clatratos más estables que los del kriptón (3.69 Å) y del argón (2.94 Å). Los clatratos de radón (4.28 Å) no han sido todavía suficientemente confirmados pero se considera que serán más estables que los del xenón.

TABLA V .- Algunas propiedades termodinámicas de los clatratos de los Gases Nobles.

| Clatrato | Presión de disociación a 0°C (Atm). | Temp. de disociación a 1 Atm (0°C). | ΔH_f° de H ₂ O líq. y gas. |
|----------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|
| Ar 6H ₂ O | 98.5;105 | -39.2;-42.8 | -14.9 |
| Kr 6H ₂ O | 14.5;14.5 | -24.8;-27.8 | -14.9 |
| Xe 6H ₂ O | 1.15;1.50;1.52 | -1.13;-3.4 | -18.27;-16.8 [±] 0.5 |
| Rn 6H ₂ O | 0.5* | | |

*.- Valor estimado.

NO

En el caso del $\text{Xe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ la energía libre estandar de formación a 5°C , ΔG_{50}° , es de $+0.504$ Kcal/mol, y ΔS_{50} es -54.0 u.e.; lo que indica un alto grado de orden en el sistema. Los valores experimentales de calor estandar de formación son de -15.5 y -8.9 Kcal/mol. con Xe a 1 Atm, 1 molal y agua líquida como estado estandar, parecen indicar que el clatrato se forma primero en el estado líquido y después sufre una transición hacia la fase sólida, (81).

La cinética y la termodinámica de formación de los clatratos a partir de cristales de hielo y argón, kriptón y xenón a temperaturas tan bajas como -183 han sido estudiadas por Barrer y colaboradores.

Para formas cristalinas grandes, de mezcla de hidratos, la unidad de celda consiste de 136 moléculas de agua y contiene 8 grandes agujeros y otros 6 pequeños. Los clatratos dobles que contienen un gas noble y acetona, cloruro de metileno, cloroformo, ó tetracloruro de carbono, se han descrito detalladamente en (75,77-79); estos clatratos tienen la estequiometría $\text{A} \cdot 2\text{B} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, donde A es el compuesto orgánico y B es el gas raro.

B.- COMPUESTOS DEL XENON.

Los intentos de preparación de compuestos de gases nobles, resultaron muy ambiguos ó definitivamente negativos en algunos casos; sin embargo la era moderna en la química de los gases nobles se inicia en 1962, cuando Bartlett (81) preparó el primer compuesto del xenón.

Bartlett y Lohman pudieron preparar el nuevo compuesto $O_2^+ PtF_6^-$ y observaron que el potencial de ionización del oxígeno molecular era casi el mismo que el del xenón (12.12 eV).

Bartlett planteó la posibilidad de poder obtener un compuesto análogo al anterior y descubrió los resultados de su experimento de la siguiente forma (81).

"La interacción predicha entre el xenón y el hexafluoruro de platino fue confirmada en un experimento simple y dramático. El color rojo oscuro del vapor de PtF_6 , a presión conocida, se mezcló con un volumen igual de xenón, al romper un diafragma que los separaba, aumentando en mucho la presión de la mezcla. Inmediatamente se formó un sólido amarillo, a temperatura ambiente, cuya composición se analizó y se consideró que respondía a la siguiente forma: $Xe^+ PtF_6^-$ ".

Después se observó que este compuesto daba origen al $Xe^{2+} (PtF_6^-)_2$ al ser oxidado un poco más el xenón del compuesto preparado primeramente.

Bartlett, al preparar el primer compuesto del xenón, des

truye automáticamente el mito sobre la "nobleza" o inercia de los gases raros y provocó un cambio radical de mentalidad en los químicos y físicos de la década pasada. En los meses y años siguientes se publicaron muchos trabajos en los que se informaban preparaciones de más compuestos del xenón, consideraciones teóricas sobre los mismos y cálculos para predecir la existencia de otros compuestos de Xenón ó de otro gas noble.

Claassen, Selig y Malm (82), prepararon el XeF₄ por reacción directa del xenón con el fluor a 400°C.

La facilidad con que se preparó este compuesto causó sorpresa en el mundo científico de la química.

1.- Fluoruros del xenón.

La reacción del Xe y el F₂ produce XeF₂, XeF₄ y XeF₆.

La proporción en que cada uno de éstos se obtenga depende de las condiciones usadas y de las proporciones de los gases en la mezcla (82).

Las constantes de equilibrio para las reacciones ---



se han medido (ó calculado en un rango amplio de temperatura tabla VII).



Tabla VII. Valores de las constantes de equilibrio para el sistema xenón - fluor (82).

| | 25°C | 250°C | 300°C | 350°C | 400°C | 501°C |
|-------|-----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------------|-------|
| k_2 | 1.23×10^{13} | 8.79×10^4 | 1.02×10^4 | 1.67×10^3 | 3.59×10^2 | 29.8 |
| k_4 | 1.34×10^{11} | 1.43×10^3 | 1.55×10^2 | 27.2 | 4.86 | 0.50 |
| k_6 | 8.6×10^5 | 0.944 | 0.211 | 0.0558 | 0.0182×10^{-3} | 3.3 |

Nota.- Los valores subrayados fueron calculados.

Un estudio de las constantes de equilibrio (tabla VII), demuestra que es relativamente fácil preparar el XeF_2 ó el XeF_6 ; pero si se requiere preparar el XeF_4 por el mismo método siempre estará contaminado por cantidades pequeñas de los dos anteriores.

También debe tomarse en cuenta la dependencia de la velocidad de reacción respecto de la temperatura, pues generalmente la reacción solo procede rápidamente arriba de los 250°C, considerándose este valor como el límite práctico inferior para cualquier método térmico de preparación de fluoruros de xenón. Estos resultados también demuestran que el xenón no presenta estados de oxidación nones en los compuestos que forma; - además, arriba de 250°C y 500 atm. no hubo formación de fluoruros de xenón donde apareciera con valencias superiores a seis, (82). Con estos resultados concuerdan otros informes al no poder obtener el XeF_8 .

La velocidad de reacción también depende del diámetro del recipiente de reacción y de la superficie del mismo (84).

NO

SV

pasar pag 35

1.1.- Equipo y técnicas de purificación. ^{no}

Los fluoruros del xenón son preparados y manejados en recipientes de níquel, tales como el equipo monel y el Kel - F, las cuales son muy resistentes al ataque corrosivo del fluor. Estos compuestos son menos corrosivos que otros fluoruros -- bién conocidos, SbF_5 y BrF_3 , y se pueden manejar a temperatura ambiente en cualquier tipo de equipo usado para fluor elemental, con excepción del vidrio y cuarzo que se pueden utilizar para el XeF_6 .

Los fluoruros de xenón subliman fácilmente a temperatura ambiente, pero tienen baja volatilidad y pueden separarse del xenón, del fluor y otras impurezas como HF, BF_3 , SiF_4 y CF_4 por sublimación a bajas temperaturas y bomba de vacío. Los aparatos y técnicas usadas para estos compuestos se han descrito detalladamente (85).

1.2.- Difluoruro de xenón, XeF_2 .

1.2.1.- Preparación ^{no}

Probablemente el método más simple, y más utilizado, para preparar XeF_2 es la reacción de fluor con exceso de xenón a altas presiones (82,86,87).

Si la reacción es efectuada a $400^\circ C$ con Xe y F_2 a una razón de 7.5, el producto contiene solamente 0.25% de XeF_4 .

También se pueden reducir los fluoruros XeF_6 y XeF_4 para obtener XeF_2 .

El xenón y el fluor reaccionan espontáneamente a temperatura ambiente para dar XeF_2 (88). La reacción se cataliza con Ni, Cu, Al, (70), ó fluoruros metálicos como CoF_3 , NiF_2 , CaF_2 , a temperatura de 450° y 1.5 - 2.0 atm. (71).

Los métodos de "baja presión" que dependen de la eliminación del producto de la zona de formación son muy usados también para preparar XeF_2 .

Mezclas de xenón y fluor se hacen circular a través de un tubo, el cual contiene una trampa sumergida en hielo seco (-78°C) que atrapa al producto formado antes que haya mayor fluoración. En este sistema la reacción se lleva a cabo térmicamente a $400 - 500^\circ\text{C}$ (91-94) ó fotoquímicamente usando irradiación con arco de mercurio (95-101). Este último método da un rendimiento para XeF_2 de 98% con restos de O_2F_2 (102) y O_4F_2 (103) a -118°C .

Otros métodos, aunque no muy usados por ser más complicados, para obtener el XeF_2 son: empleando descargas eléctricas a través de la mezcla de gases reactivos (104-107); fotólisis (108); irradiación gamma de alta intensidad (109); con electrones de alta energía (110,111); ondas de choque (112); por reacción de Xe con O_2F_2 a -118°C (102) y con N_2F_2 a $80 - 150^\circ\text{C}$ (113). También se ha preparado el XeF_2 exponiendo a la luz solar un bulbo de cuarzo que contenga la mezcla de xenón y fluor (97-99).

Se han obtenido fluoruros de xenón introduciendo I-131 en IF_5 que decae a Xe-131 (114).

Calentando una mezcla de LiF y UO_2 irradiando con neutrones se produce XeF_2 radiactivo y fluoruros superiores (115).

1.2.2.- Propiedades físicas.

Los valores de propiedades físicas importantes que no requieren comentarios se incluyen en la tabla VIII.

El espectro de absorción uv en fase gaseosa del XeF_2 -

NO

se obtuvo (116), se interpretó (117) y se estimaron los coefi-
cientes de extinción molar (116). Además se midieron los po-
tenciales aparentes para los iones XeF_2^+ , XeF^+ y Xe^+ en un es-
pectrómetro de masa (118).

Las medidas de rmn y desplazamiento químico se obtuvie-
ron en (119-122), los cuales indican una migración de carga -
significativa y están de acuerdo con los estudios Mössbauer del
 XeF_2 (123-124).

En (125) se discuten detalladamente los resultados de -
rmn.

Se obtuvieron los espectros de XeF_2 en descargas de alta
frecuencia (126) e IR en diferentes solventes (127).

Las energías de disociación y de ionización se midieron
por impacto de fotones (128).

El XeF_2 es altamente soluble en HF anhidro y NLF 3HF lí-
quido, y ambos se comportan inertes frente al mismo (129,130).

1.2.3.- Propiedades químicas.

El difluoruro de xenón es un compuesto estable que pue-
de almacenarse indefinidamente en recipientes de níquel ó
monel, así como en equipos pyrex secos ó de cuarzo. El XeF_2
se comporta como un agente fluorante no muy potente; fluora
al etileno hasta 1,2- difluoroetano a temperatura ambiente
(131) y también a los fluoruros BrF_5 , BrF_3 , CH_3CN , HF, y aún
al SO_2 anhidro. Estas reacciones se catalizan en medio áci-
do ó H_2O . En CH_3CN la reacción de XeF_2 con el SO_3 dá --
 $S_2O_5F_2$, (132). A 300°C el SO_3 reacciona con XeF_2 en fase va-
por para producir Xe, O_2 , y $S_2O_5F_2$, (133). El XeF_2 reaccio-
na:

- 20
- a.- Con NO a 300 - 350° (134), pero con NO₂ lo hace muy lentamente.
 - b.- Con exceso de benceno en CCl₄ en presencia de pequeñas - cantidades de HF dando un 68% de fluorobenceno, (135).
 - c.- Con F₂ arriba de 200°C produciendo XeF₄.
 - d.- Con hidrógeno a 400°C reduciéndose hasta Xe y HF (95), lo cual se ha utilizado en análisis.
 - e.- Con HOTEF₅ para dar un líquido amarillo de composición - FXeTeF₅, (136), y un sólido incoloro de composición --- Xe(OTeF₅)₂, (138).
 - f.- Con HSO₃F formándose FXeSO₃F y Xe(SO₃F)₂.
 - g.- Con HClO₄ dando FXeClO₄ y Xe(ClO₄)₂, (137).
 - h.- Con PF₅, AsF₅ y SbF₅ en BrF₃, estudiándose por medidas de conductividad eléctrica de las soluciones, (139).
 - i.- Con solventes no acuosos como AsF₃, IF₅, NH₃, SO₂, CCl₃F, CCl₂F₂, CCl₂FCCLF₂, (CH₃)₂SO, C₅H₅N y CH₃CN, (140).
 - j.- Con AsF₅, BF₃, PF₅ ó TiF₄ en CH₃CN generándose el Xe gaseoso, (141), pero en CH₃CN puro es estable (142,143).
 - k.- Con ICl y ICl₃ formándose fluoruros de yodo y de cloro - (144).

La hidrólisis alcalina de XeF₂ se lleva a cabo más rápidamente que la neutra ó ácida; estas hidrólisis, así como la formación de aductos y complejos donde interviene el XeF₂ se revisarán en otra parte de este mismo capítulo.

1.3. Tetrafluoruro de xenón, XeF₄.

1.3.1.- Preparación.

A partir de la reacción de Xe y F₂ se obtiene el XeF₄, pero resulta con una pureza muy baja debido a la contaminación de los demás fluoruros de xenón; fué el primero que se sintetizó, mediante el siguiente método: se calentó una mezcla de xenón y fluor, en la razón 1:5, hasta 400°C y cerca de 6 atm. de presión en un recipiente de níquel (145-147), ó usando una razón 1:3 en la mezcla (148). Las pequeñas cantidades del difluoruro y del hexafluoruro que se producen se pueden separar de los productos finales, pero no completamente.

Otro método que se ha usado para preparar el XeF₄ es el siguiente: se pasa una mezcla de Xe y F₂ a través de un tubo de níquel a 300 - 500°C (149,150); pero también resulta muy contaminado con XeF₂. Lo mismo sucede si se usa descarga eléctrica a través de la mezcla de los gases a baja temperatura (151).

Bohinc (152) ha preparado XeF₄ casi puro mediante disociación térmica del XeF₆ en presencia de NaF; y también oxidando la mezcla de XeF₂ y XeF₄ en presencia de CoF₂, pero este método no es adecuado para obtener grandes cantidades de XeF₄. En un informe posterior (153), Bohinc asegura haber preparado XeF₄ puro por disociación térmica de NaF y XeF₆ en razón molar 6.7:1. No hubo evidencia de formación de XeF₂ en las condiciones usadas.

Mediante fotosíntesis de Xe y F₂ (en razón molar de 1:6-4), a temperatura ambiente se obtuvo XeF₄ puro (154).

1.3.2.- Propiedades físicas.

El XeF₄ es un sólido incoloro que sublima fácilmente a

10

temperatura ambiente formando cristales grandes y transparentes. Es soluble en HF (129) y en NOF 3HF (130).

Se obtuvo el espectro de absorción uv del XeF_4 en fase gaseosa (155); así como los potenciales aparentes de los iones XeF_4^+ , XeF_3^+ , XeF_2^+ , XeF^+ y Xe^+ en un espectro de masa (117).

Los resultados de los desplazamientos químicos de XeF_4 en HF anhidro, usando F-19 y Xe-129, resultan similares a los obtenidos en TeF_6 , BrF_3 y IF_5 (119,121,156) y se pueden interpretar como provenientes de uniones que contienen un alto grado de carácter iónico (122).

Se midieron los tiempos de relajación del spin para el XeF_4 (157); además existen evidencias de emigración de carga en la unión Xe-F del XeF_4 por estudios Mössbauer (123,124).

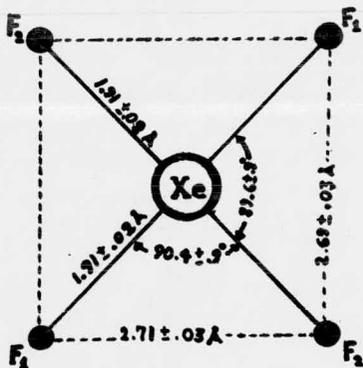


Figura 1.- Tetrafluoruro de xenón.

1.3.3.- Propiedades químicas.

El XeF_4 es estable y se puede guardar en recipientes de níquel ó monel. Si no está contaminado de HF ó agua se puede almacenar por tiempo indefinido en recipientes de cuarzo ó de Pyrex (145).

NO

El tetrafluoruro de xenón reacciona con:

- a.- Agua, dando xenón gaseoso y XeO_3 .
- b.- Hidrógeno, formándose HF, (145).
- c.- Xe gaseoso a 400°C para dar XeF_2 , mientras que en altas presiones de F_2 se convierte en XeF_4 , (158).
- d.- O_2F_2 entre 140 y 195°K , formando XeF_6 (158).
- e.- Tetrahidrofurano, dioxano y etanol, rápidamente (159).
- f.- Pt° , disuelto en HF, formando PtF_4 y Xe gaseoso (129,160)
- g.- NO A $300 - 350^\circ\text{K}$, pero muy lentamente con NO_2 en las mismas condiciones (134).
- h.- Acido trifluoracético formando un sólido amarillo inestable de la forma $\text{Xe}(\text{CF}_3\text{COO})_4$, (161).
- i.- Etileno ó perfluorpropeno, formando 1,2- difluoretano ó el perfluorpropano, a temperatura ambiente (131).
- j.- BrF_3 , PBr_5 y As_2O_3 , produciéndose los respectivos pentafluoruros (162).
- k.- Solventes acuosos como AsF_3 , IF_5 , NH_3 , SO_3 , CCl_3F , CCl_2F_2 , $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ y CH_3CN (140).

1.4.- Hexafluoruro de xenón.

1.4.1.- Preparación

El XeF_6 se puede preparar fácilmente por calentamiento de la mezcla de xenón y fluor (163-168). Las condiciones necesarias para preparar el hexafluoruro de xenón puro ya se mencionaron al revisar el equilibrio xenón-fluor.

Las preparaciones que dan un rendimiento del 95% de XeF_6 , pero contaminado con XeF_4 , se llevan a cabo mediante una mezcla de xenón y fluor, razón molar de 1:20, a una temperatura de 250°C y presión de 50 atm. El producto se puede separar

de las impurezas volátiles mediante los métodos usados para los hexafluoruros de metales (85). Los métodos físicos para separar el XeF_4 del XeF_6 son muy dificultosos, pero se puede implementar un método químico eficaz aprovechando que el segundo compuesto forma un complejo con el NaF, del cual puede recuperarse después (169,170). En cualquier método de preparación se deben tener condiciones completamente anhidras, pues de lo contrario se hidroliza el producto y se contamina con el XeOF_4 .

Un método térmico alternativo de preparación, se lleva a cabo usando una razón molar $\text{Xe:F}_2 = 1:10$ ó $1:5$ a 120°C y bajo presión de 33 - 36 atm. (171).

1.4.2.- Propiedades físicas.

El hexafluoruro de xenón es un sólido incoloro a temperatura ambiente. Su presión de vapor (28.9 mm Hg a 25°C) es sorprendentemente, más baja que los 15 compuestos de su misma clase. El vapor es amarillo. Se han hecho mediciones precisas de su presión de vapor y capacidad calorífica entre 4 y 350°K (172,173). Se observan 2 regiones de alta capacidad calorífica, a 253.8 y 298.8°K , lo cual fué interpretado como un cambio de estructura del XeF_6 , el exceso de entalpía asociada con estos cambios es 972 y 1226 J/mol, respectivamente.

El XeF_6 gaseoso tiene el segundo coeficiente virial con el valor de $-955 \text{ cm}^3/\text{mol}$ a 346°K , lo cual indica que en esta fase es monomérico. La alta entropía de vaporización, $136.9 \text{ J/grado}\cdot\text{mol}$ en el punto de ebullición (348.72°C), así como la alta capacidad calorífica y su rápido aumento de la misma en el líquido, sugiere que éste está asociado ó polimerizado; es único entre los líquidos y sólo comparable al agua.

La conductividad eléctrica del XeF_6 es de $(1.45 \pm 0.05) \times 10^{-5}$ $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ a 50°C , (174), y tiene una constante dieléctrica de - de 4.10 ± 0.05 a 55°C , (174).

Los datos de los espectros IR y Raman (176,177) sugieren - que la simetría del hexafluoruro de xenón es más baja que la de otros hexafluoruros de simetría O_h , (175).

Las moléculas de vapor de XeF_6 en estado basal poseen simetría O_h pero constantemente sufre distorsiones moleculares; por lo que se puede considerar como una estructura de número de -- coordinación 7 (siete) en donde el par electrónico de valencia es estéricamente activo, adoptando una simetría C_{3v} , (178-185).

Se ha obtenido el espectro de RMN del XeF_6 líquido (121) y sólido (119,121), así como disuelto en HF (186).

El hexafluoruro de xenón tiene una solubilidad inesperadamente alta en HF anh. en comparación con el difluoruro y tetrafluoruro de xenón (185).

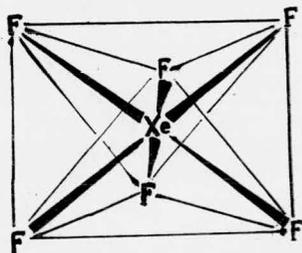


Figura 2.- Hexafluoruro de xenón.

1.4.3.- Propiedades químicas.

El hexafluoruro de xenón es termodinámicamente estable

y se puede guardar por tiempo indefinido en recipientes de níquel ó monel bien secos.

Este fluoruro no se puede guardar en recipientes de vidrio ó de cuarzo, aunque estén completamente secos, a temperatura ambiente. Las reacciones que tienen lugar durante el ataque a estos materiales se supone que son las siguientes:



El oxitetrafluoruro y el trióxido pueden producirse también por hidrólisis del hexafluoruro con cantidades estequiométricas de agua. El producto intermedio, dioxidifluoruro, se aisló (188) mediante la reacción de XeO_3 con XeOF_4 . La hidrólisis del XeF_6 en gran cantidad de agua ó en soluciones ligeramente ácidas producen una solución acuosa de XeO_3 . Si la hidrólisis se efectúa en soluciones fuertemente básicas, por ejemplo de NaOH 2M, resulta una descomposición y la preparación de una sal de perxenato, con Xe (VIII).

El hexafluoruro de xenón reacciona con:

- a.- H_2 a temperatura ambiente formándose Xe y HF.
- b.- Hg, dando Xe y HgF.
- c.- Perfluorociclopenteno llevándolo hasta el perfluorociclopentano (189).
- d.- HCl produciéndose cloro libre (189):



La alta solubilidad del hexafluoruro de xenón en HF anhidro y la conductividad eléctrica de la solución resultante se han interpretado como efectos de la ionización del XeF_6 en XeF_5^+ y HF_2^- .

2.- Oxifluoruros y óxidos de xenón.

Los óxidos del xenón se deben considerar como derivados de los fluoruros de xenón. No se ha encontrado, hasta la fecha, una reacción directa de xenón elemental para formar la unión Xe-O .

El trióxido y los oxifluoruros XeOF_4 y XeO_2F_2 se obtienen a partir del XeF_6 . El tetróxido y el oxifluoruro XeO_3F_2 se obtienen de los perxenatos; los cuales, a su vez, se preparan por hidrólisis de XeF_4 ó XeF_6 .

50

pasar pag 45

2.1.- Oxitetrafluoruro de xenón.

2.1.1.- Preparación.

El oxitetrafluoruro de xenón se observó por primera vez como un pico en el espectro de masa en muestras de XeF_4 preparadas recientemente (189). Se puede preparar por hidrólisis controlada de XeF_6 ó por reacción de este mismo con sílice (190).

2.1.2.- Propiedades físicas.

El oxitetrafluoruro de xenón es un líquido claro a temperatura ambiente. Su punto de fusión está a -46.2°C (191).

La presión de vapor es de 28 mm. Hg a 0°C (192). Su conductividad eléctrica es $1.03 \times 10^{-5} \text{ ohm}^{-1}/\text{cm}$ a 24°C, pero - las soluciones de RbF y de CsF en XeOF_4 son altamente conductoras (191). Tiene una densidad de 3.11 g/cm^3 a 20°C, y un - índice de refracción $n_D^{25^\circ\text{C}} = 1.4215$, (190).

El oxitetrafluoruro de xenón es miscible con HF anhidro.

El XeOF_4 tiene una estructura de pirámide cuadrada, con grupo de simetría C_{4v} . Los cuatro fluor están en la configuración cuadrada plana alrededor del xenón y el oxígeno en el vértice superior de la pirámide (193-197). Se calcularon las constantes de fuerza (198), y se obtuvo el espectro Raman - (199), así como el espectro de RMN (119,121,200,201).

2.1.3.- Propiedades químicas.

El XeOF_4 se puede almacenar en recipientes de níquel ó monel perfluorados; ataca a los recipientes de vidrio ó cuarzo, aunque menos fuertemente que el XeF_6 , produciendo XeO_3 .

El oxitetrafluoruro de xenón reacciona con:

- a.- Agua, para dar XeO_3 , probablemente por vía XeO_2F_2 .
- b.- H_2 , a 300°C, reduciéndose para producir Xe, agua y HF.

El XeOF_4 forma aductos con otros fluoruros, pero en menor número que el XeF_6 .

2.2.- Oxidifluoruro de xenón.

Este compuesto se ha preparado recientemente y aún no - se ha estudiado en todos sus aspectos.

2.2.1.- Preparación.

El XeOF_2 se preparó (202) por condensación de XeF_4 y

H₂O a -196°C en vacío dinámico.

Para evitar que se lleve a cabo la reacción -----
XeF₄ + 2H₂O ----> Xe + O₂ + 4HF, la cual es catalizada por el
HF formado, se debe eliminar este último elevando la tempera-
tura a -80°C, luego a -63° durante 2 horas, y finalmente a -
-47° durante 1 hora. El producto se puede manejar sin peligro
en una atmósfera libre de humedad a temperatura abajo de --
-40°C.

2.2.2.- Propiedades, (202).

El XeOF₂ es un sólido amarillo brillante, no volátil y
estable a -25°. Se descompone lentamente arriba de -15°C dan-
do XeO₂F₂ y XeF₂. Cuando el XeOF₂ se calienta rápidamente --
(20°C/hr) explota.

2.3.- Dioxitetrafluoruro de xenón.

2.3.1.- Preparación, (203).

El XeO₂F₄ se preparó por la reacción de XeO₃F₂ con el -
XeF₆ en XeOF₄ como solvente. La reacción correspondiente es:



El producto se identificó por espectroscopía de masas.

Es el más volátil de los compuestos conocidos del xenón,
por lo que debe tener la simetría no polar, D_{4h}, predicha por
Gillespie.

El rendimiento es muy bajo.

2.4.- Dioxidifluoruro de xenón.

2.4.1.- Preparación.

El XeO₂F₂ se obtiene por reacción del XeO₃ con XeOF₄ y

con el XeF_6 , (236).

Cristaliza a 38.8°C . Por hidrólisis dá nuevamente el XeO_3 . Al reaccionar con el XeF_6 produce el XeOF_4 (236). Forma el complejo $\text{XeO}_2\text{F}_2 \cdot 2\text{SbF}_5$ al reaccionar con SbF_5 (278).

2.5.- Trioxidifluoruro de xenón.

2.5.1.- Preaparación.

El XeO_3F_2 se prepara por reacción de XeF_6 con el sólido Na_4XeO_6 . Se estudió su espectro de masa. Tiene una volatilidad similar a la del XeO_4 , (204). Otra método para obtener el trioxidifluoruro, que dá mejor rendimiento, es por la reacción de XeF_6 con XeO_4 en un equipo Kel-F, (203). Este producto se destruye con breve contacto con XeF_6 y se convierte en XeOF_4 .

Aparentemente el XeO_3F_2 es fluorado por el XeF_6 hasta el producto XeO_2F_4 , que luego se descompone rápidamente en presencia de XeF_6 hasta XeOF_4 y O_2 , (205).

2.6.- Oxihexafluoruro de xenón.

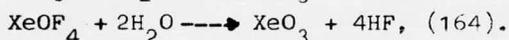
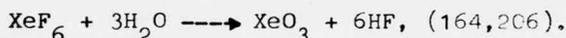
2.6.1.- Preparación.

El XeOF_6 se obtiene por reacción del XeOF_4 con $\text{KrF}^+ \text{---}$ Sb_2F^- a temperatura de -10°C y forma inmediatamente el compuesto $\text{XeOF}_5^+ \text{Sb}_2\text{F}^-$, (237).

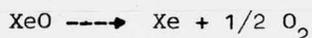
2.7.- Trióxido de xenón.

2.7.1.- Preparación.

La hidrólisis de XeF_4 , XeF_6 ó de XeOF_4 produce soluciones que contienen XeO_3 , según las siguientes reacciones:



La estequiometría de la 3a. reacción fué confirmada por varios investigadores (208,209) y se supone que procede en 3 pasos (208);



Pero Meagre obtuvo resultados muy diferentes cuando la reacción de hidrólisis se efectúa en solución alcalina, de NaOH 6 M, (207).

La hidrólisis del XeF_4 a -80°C presenta un intermediario identificado como el oxidifluoruro de xenón (210).

Las reacciones de hidrólisis son violentas y se recomienda enfriar el fluoruro con nitrógeno líquido y añadirle el agua. La mezcla se calienta lentamente y ocurre la reacción (208,211,213).

Una hidrólisis menos peligrosa se puede llevar a efecto pasando un gas inerte sobre el fluoruro de sólido y después pasarlo dentro del agua (214,215).

El XeO_3 se purifica, del agua restante y del HF formando, mediante evaporación muy cuidadosa a temperatura ambiente.

Otro método de preparación del XeO_3 es el que parte del perxenato de sodio (222).

Se disuelven 0.2g de perxenato de sodio en 25 ml. de agua triplemente destilada para obtener una solución 0.01 M de XeO_3 .

La solución del perxenato se pasa a través de una columna de intercambio catiónico, luego se diluye con 25 ml. de agua.

2.7.2.- Propiedades físicas.

El producto obtenido es un sólido blanco, muy explosivo y delicuescente (206,216). Los datos de cristalografía de rayos-X muestran que la molécula de XeO_3 tiene la forma de una pirámide trigonal, una distancia Xe-O de 1.76 Å y un ángulo O-Xe-O de 103°, (ver fig. No. 3). Se calcularon (217) las amplitudes medias de vibración y las funciones termodinámicas. Los estudios Mössbauer (218) están de acuerdo con el modelo molecular propuesto.

El XeO_3 tiene una presión de vapor muy baja; a pesar de ésto se ha observado su vapor mediante espectroscopía de masa (219).

Este compuesto sublima en el vacío a 70°C, pero se descompone en cantidades significativas y puede ocurrir una explosión.

Este proceso de descomposición, explosivo, no ha sido entendido; la reacción procede (207) según la ecuación:



Smith concluyó que este óxido es más estable si la humedad relativa es menos del 20%, (206), mientras que Williamson y Koch encontraron que aumenta su estabilidad si se prepara de una solución acuosa que contenga trazas de ácido sulfúrico (207).

En (220) se reportan resultados contradictorios sobre la inestabilidad del XeO_3 , pues los estudios manométricos mues-

tran que el XeO_3 se descompone a 40°C , lentamente y sin explosión, En la tabla IX se anotan otras propiedades físicas de este óxido.

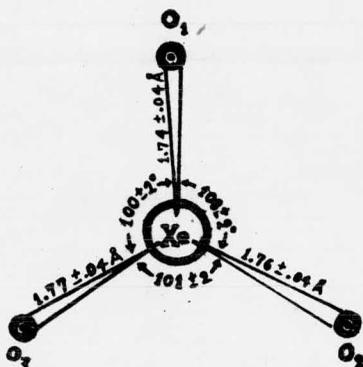


Figura 3.- Trióxido de xenón.

2.7.3.- Propiedades químicas.

El XeO_3 se descompone (221) en soluciones de NaOH , 0.25 - 4.2M, y en KOH , 2.0 - 3.6 M, a temperatura ambiente dando lugar a la formación de perxenatos alcalinos; lo cual se favorece a concentraciones y temperatura altas, mientras que a concentración y temperatura baja el XeO_3 se descompone directamente en Xe y oxígeno. Las impurezas de cobre, hierro y trazas de sustancias orgánicas, fácilmente oxidables, aceleran la descomposición (223).

El XeO_3 reacciona con los alcoholes primarios y secundarios, oxidándolos, más rápidamente en soluciones neutras ó ligeramente básicas que en medio ácido, (223,224). Las reacciones de oxidación se pueden bloquear mediante cloro, bromo, yodo, -hidroquinona y fenol; y por otro lado la adición de trazas de Cu(II) , Fe(III) , ó peróxido de hidrógeno acelera la reacción - (171).

Estas propiedades del XeO_3 permiten implementar un método simple y preciso que se puede usar en análisis, macro y semimicro, de alcoholes primarios y secundarios.

El comportamiento del XeO_3 frente a los alcoholes alifáticos es parecido al observado para los alcoholes primarios y secundarios (223).

El trióxido de xenón se disuelve en alcohol terbutílico formando, quizás, el intermediario $\text{R-O-XeO}_3\text{H}$, (225).

La química acuosa del XeO_3 se discute como química acuosa del Xe(VI) en este mismo capítulo.

Varios autores han advertido sobre la peligrosidad del XeO_3 y recomiendan medidas de precaución del XeO_3 sólido, (160, 206, 207, 215, 226, 227).

2.8. Tetróxido de xenón.

2.8.1.- Preaparación.

El tetróxido de xenón se prepara mediante la reacción de un perxenato con ácido sulfúrico previamente hervido y abajo de la temperatura ambiente (228, 229), según las reacciones:



Se prefiere la sal de bario porque la reacción procede más lentamente y el XeO_4 formado se descompone en menor cantidad (229).

2.8.2.- Propiedades físicas.

El producto es un vapor oxidante y se puede identificar con espectro de masas. Se puede condensar a baja temperatura y forma un sólido amarillo pálido, el cual tiene una presión de vapor de 3 mm Hg a -35°C , y 25 mm Hg a 0°C .

El XeO_4 tiene una estructura molecular tetrahédrica (230),

TABLA VIII

PROPIEDADES FISICAS Y TERMODINAMICAS DE XeF_2 , XeF_4 Y XeF_6 .

| Propiedad | XeF_2 | XeF_4 | XeF_6 |
|--|----------------|---------------------------|---|
| Peso molecular | 169.2968 | 207.2936 | 245.2904 |
| Punto de fusión, °C | 129.0, (87) | 117.0, (87) | 49.5, (172,173) |
| Densidad del sólido a 25 °C, g/cm ³ . | 4.32, (584). | 4.04, (584) | 3.41, (173) |
| ΔH_{298} (g), Kcal/mol | 125.58, (585) | -49.28, (585) | -66.99, (585) |
| S_{298} (g), cal/mol grado | 62.01, (586) | 77.05, (586) | 89.38, (586) |
| CP_{298} (g), cal/mol grado | 12.94, (586) | 21.45, (586) | 30.15, (586) |
| ΔG_{298} (g), Kcal/mol | -17.54, (585) | -31.40, (585) | -38.49, (585) |
| Energía de la unión Xe-F, Kcal/mol | 31.62, (585) | 31.15, (585) | 29.94, (585) |
| ΔH_{298} (s), Kcal/mol | -38.90, (585) | -63.84, (585) | -80.82, (585) |
| ΔG_{298} (s), Kcal/mol | -20.50, (585) | -34.77, (585) | -40.40, (585) |
| ΔH de sublimación, Kcal/mol | 13.32, (87) | 14.56 (87) | 14.13, (585) |
| Estructura cristalina, (588): tipo de cristal | Tetragonal | Monoclínico | Monoclínico a 18.65-49.48, °C (587) |
| parámetros: a, Å | 4.315 | 5.050 | 9.33 |
| b, Å | | 5.922 | 10.96 |
| c, Å | 6.990 | 5.771, $\beta=99.6^\circ$ | 8.95, $\beta=91.9^\circ$ |

TABLA VIII, (continuación)

| Propiedad | XeF ₂ | XeF ₄ | XeF ₆ |
|------------------------------------|------------------|--------------------|--------------------|
| Grupo puntual | I4/mmm | P2 ₁ /n | P2 ₁ /m |
| Distancia de la unión Xe-F, Å. | 2.00, (346) | 1.953, (346) | 1.890, (346) |
| Momento dipolo, μ , en Debyes, | 0.5, (346,588) | 0.03, (346,588) | 0.65, (346,588) |

Nota: (g) significa estado gaseoso; (s) estado sólido, y los números entre paréntesis son las referencias bibliográficas donde aparece el dato respectivo.

(ver figura 4).

El espectro vibracional de este compuesto se analizó detalladamente (231,232).

El XeO_4 es altamente inestable. Las muestras de sólido explotan a temperaturas abajo de -40°C . El vapor es menos peligroso y puede ser manejado a temperatura ambiente; sin embargo puede explotar debido a la descomposición gradual del compuesto, según la ecuación:



A veces la descomposición produce el trióxido de xenón (229).

Los estudios Mössbauer indican la formación de XeO_4 mediante la desintegración del I-129 incorporado en el KIO_4 .

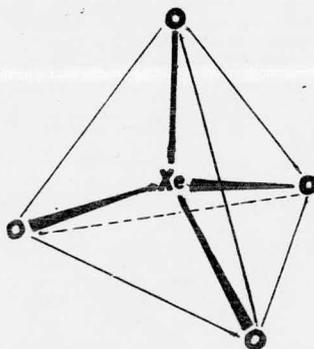


Figura 4.- Tetróxido de xenón.

3.- Complejos de los fluoruros de xenón.

Los fluoruros de xenón interactúan con grupos de átomos: generalmente fluoruros de metales de transición o fluoruros de elementos pertenecientes a las familias VA y VIA de la tabla periódica. Al principio de estas investigaciones se encontraron formaciones de aductos en diferentes sistemas de fluoruros

de xenón con otras moléculas, pero investigaciones posteriores han servido para establecer la naturaleza iónica y cierto carácter covalente de estos compuestos, al igual que para los aductos formados por difluoruro de kriptón.

La representación como sal iónica es solamente formal.

Por lo anterior se puede llamar complejos a estos aductos.

El XeF_2 "reacciona" con el XeF_4 formando un aducto en proporciones 1:1, (233). Este aducto cristaliza en una fase monoclínica con parámetros $a = 6.64 \pm 0.01$, $b = 7.33 \pm 0.01$, $c = 6.40 \pm 0.01$ Å, y $\beta = 92^\circ 40' \pm 5'$.

El grupo de simetría es $P2_1/C$. Su densidad es 4.02 g/cm^3 , (234).

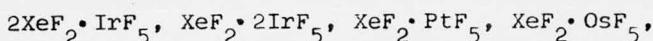
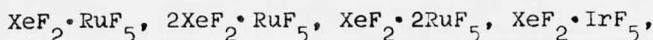
Las moléculas XeF_2 y XeF_4 aparentemente conservan su identidad en esta estructura, así que las moléculas se mantienen unidas solamente con fuerzas débiles. El "compuesto" ha sido preparado mezclando ambos fluoruros en proporciones 1:1, (235).

Cuando el sistema $\text{XeF}_2 - \text{SbF}_5$ se calienta hasta 100°C se forman las especies XeF y XeF^+ , las cuales al estabilizarse en SbF_5 producen el complejo $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{SbF}_5$, (238).

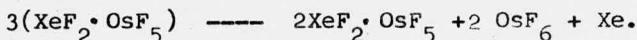
El análisis de los sistemas $\text{XeF}_2 - \text{TaF}_5$, (239), $\text{XeF}_2 - \text{NbF}_5$, (239) $\text{XeF}_2 - \text{VF}_5$, (240), muestra la formación de complejos de fórmula $\text{XeF} \cdot \text{TaF}_5$ y $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{TaF}_5$, $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{NbF}_5$ y $\text{XeF}_2 \cdot \text{VF}_5$, (241); aunque también se ha comunicado la existencia de $\text{XeF}_2 \cdot \text{NbF}_2$ en el segundo sistema (242).

En el sistema $\text{XeF}_2 - \text{UF}_6$, (243), se detectó la formación cristalina de $\text{XeF}_2 \cdot \text{UF}_6$. A una temperatura de 120°C el complejo se disocia en un 20%.

La reacción del XeF_2 con los pentafluoruros de metales nobles, disueltos en BrF_5 , produce:



$2\text{XeF}_2 \cdot \text{OsF}_5$ y $2\text{XeF}_2 \cdot \text{AsF}_5$, (244). En (244) también se comunica la formación del complejo $\text{XeF}_2 \cdot \text{AsF}_5$; el cuál ya había sido reportado con anterioridad (100). El $\text{XeF}_2 \cdot \text{OsF}_5$ se descompone a 20°C , (244), dando hexafluoruro de osmio según la reacción:



Bartlett considera que esta reacción es intramolecular - con transferencia de electrones y formación de radicales libres XeF , intermedios, en fase sólida.

El XeF_2 con el MnF_2 produce el compuesto paramagnético de fórmula XeMnF_6 , cuyo momento magnético efectivo es $3.86 \mu\text{v}$ indicando la existencia del estado de oxidación Mn^{4+} para el manganeso (245).

El XeF_4 disuelto en HF y SbF_5 a 50°C forma el complejo - $\text{XeF}_4 \cdot 2\text{SbF}_5$, (246), y el $\text{XeF}_4 \cdot \text{SbF}_5$, (237).

Cuando el hexafluoruro de xenón reacciona con el UF_4 se obtiene XeF_4 y UF_6 , por estabilización del primero; además se forma el complejo $\text{XeF}_6 \cdot \text{UF}_5$, (247, 248). Este último también se obtiene por la reacción de XeF_6 con el UF_5 . El momento magnético efectivo es de $1.57 \mu\text{v}$, ó sea que el uranio tiene un estado de oxidación de U^{5+} .

El sistema $\text{Xe} - \text{F}_2 - \text{PtF}_5$, en el rango de temperatura $180 - 220^\circ\text{C}$ produce los compuestos XePtF_{11} y $\text{Xe}_2\text{PtF}_{17}$, (249), siendo el momento magnético efectivo, del primero, de $1.97 \mu\text{v}$.

Cuando se mezclan AuF_3 y XeF_2 , a 400°C en la razón molar 1:6 se obtiene el $2\text{XeF}_6 \cdot \text{AuF}_5$, (250).

La interacción de XeF_6 con CrF_2 , a 120°C , da lugar a la

formación del aducto $\text{XeF}_6 \cdot \text{CrF}_4$, es decir que el cromo se oxida de Cr^{2+} hasta Cr^{4+} . Su momento magnético efectivo es de $2.76 \mu\text{v}$. El aducto mencionado también se obtiene por interacción del XeF_6 con CrF_5 , (251)

El hexafluoruro de xenón reacciona con metales alcalinos (252), con NOF , (253), y con NO_2F_4 , (254), para dar los productos del tipo M_2XeF_8 ($\text{M} = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}, \text{Na}$) y MXeF_7 ($\text{M} = \text{Cs}, \text{Rb}$), así como $2\text{NOF} \cdot \text{XeF}_6$ y $\text{NO}_2\text{F} \cdot \text{XeF}_6$. En la estructura cristalina del $2\text{NOF} \cdot \text{XeF}_6$ aparecen los grupos iónicos NO^+ y XeF_8^{2-} , (255); $a = 8.914$, $b = 5.945$, $c = 12.83 \text{ \AA}$, y $Z = 4$, con grupo Prma .

La estructura del anión XeF_8^{2-} se muestra en la fig. 5.

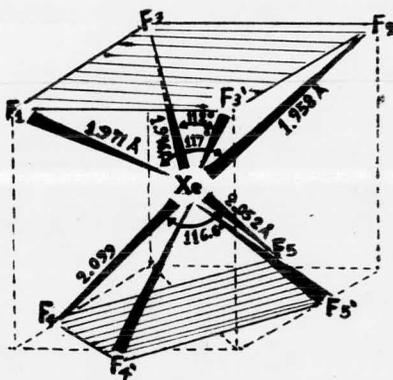


Figura 5.- Estructura del anión XeF_8^{2-}

Es interesante hacer notar que los fluoruros de xenón aparecen como donadores de flúor, formándose diferentes complejos.

El difluoruro de xenón forma compuestos del tipo:

$2\text{XeF}_2 \cdot \text{MF}_4$ [$\text{M} = \text{Sn}$ (256), Ti (256, 257), Zr (258), Pd (259), Mn (245)], $4\text{XeF}_2 \cdot \text{PdF}_4$, (259), $3\text{XeF}_2 \cdot \text{PdF}_4$, (259), $\text{XeF}_2 \cdot \text{PdF}_4$, (259), $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{PdF}_4$, (259), $\text{XeF}_2 \cdot \text{MF}_5$ [$\text{M} = \text{As}$ (244), Sb (260), Ta , (239, 242), Nb (242), V (241), I (261, 262), Os (244, 242), Ir (242), Pt (244), Ru (244)], $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{MF}_5$ [$\text{M} = \text{Sb}$ (260), Ta , Nb (239, 242), Br (263), Ir , Ru (244)], $2\text{XeF}_2 \cdot \text{MF}_5$ [$\text{M} = \text{As}$ (100, 244), Sb (260),

Os (244,242), Ir, Ru (244)] , $\text{XeF}_2 \cdot \text{MF}_6$ [M = U (243), Mo, W (264)] , $\text{XeF}_2 \cdot \text{XeF}_4$ (235,265), $\text{XeF}_2 \cdot \text{XeOF}_4$ (266).

El tetrafluoruro de xenón forma los siguientes complejos: $\text{XeF}_4 \cdot \text{SbF}_5$ (237), $\text{XeF}_4 \cdot 2\text{SbF}_5$ (237,246).

El hexafluoruro forma los complejos de tipo:

$2\text{XeF}_6 \cdot \text{MF}_4$ [M = Ge (267), Sn (268), Pd (259)] , $4\text{XeF}_6 \cdot \text{MF}_4$ -
 [M = Ge (267), Sn (268), Pd (259), Mn (269)] , $\text{XeF}_6 \cdot \text{MF}_4$ -
 [M = Ge (267), Pd (259), Cr (251)] , $\text{XeF}_6 \cdot \text{MF}_5$ [M = As (270,
 266), Sb (271), Ir (252), Ta (269), Ru (270), Pt (249), U
 (247)] , $2\text{XeF}_6 \cdot \text{MF}_5$ [M = P (272), As (270,272), V (273), Ta
 (269), Pt (249), Au (250)] .

La capacidad relativa de fluoración que tienen los fluoruros de xenón es (218): $\text{XeF}_6 > \text{XeF}_2 > \text{XeF}_4$.

Peacock y otros (274) estudiaron algunos complejos que forma el XeF_2 y concluyeron que el $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{SbF}_5$ tiene la forma iónica $\text{XeF}^+ \text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$, aunque tiene cierto carácter covalente.

Bartlett y otros (275) llegaron a la conclusión de que el $2\text{XeF}_2 \cdot \text{AsF}_5$ tiene una estructura iónica, el catión Xe_2F_3^+ y el anión AsF_6^- , donde el catión tiene forma de "V" y se une al anión mediante puentes de fluor.

Bartlett (244) al estudiar el complejo $\text{XeF}_2 \cdot \text{IrF}_5$ detectó los iones XeF^+ y IrF_6^- y cabe la posibilidad de que existan los complejos de la forma $\text{XeF}_2 \cdot \text{MF}_5$ y $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{MF}_5$, donde M es un metal noble.



Figura 6.- Estructura del catión Xe_2F_3^+

En la tabla X se anotan las frecuencias de vibración de las diferentes uniones que están presentes en los complejos formados por los fluoruros de xenón y otras moléculas.

En la tabla XI se incluyen los datos cristalográficos de varios complejos del xenón, así como su estructura iónica propuesta en base a los datos experimentales.

El enlace $\text{Xe}-\text{F}$, de las estructuras que tienen el catión XeF^+ , aparece con menor frecuencia de oscilación que en las otras estructuras.

Esto se relaciona con los cálculos semiempíricos encontrados por el método MO LCAO (276) y se infiere el siguiente orden de las energías (en Kcal/mol) para las uniones $\text{Xe}-\text{F}$: XeF^+ (~ 50) \gg XeF_2 (~ 30) \gg XeF ($\ll 10$). La unión iónica $\text{Xe}-\text{F}^+$ es más fuerte que la del XeF_2 y esto conduce a la siguiente serie ordenada sobre el poder de fluoración (276): $(\text{Sb}_2\text{F}_{10}) \gg \text{SbF}_5 \gg (\text{Ir}_2\text{F}_{10}) \gg \text{PtF}_5 \gg \text{IrF}_5 \gg (\text{Ta}_2\text{F}_{10}) \gg \text{RuF}_5 \gg \text{TaF}_5 \gg (\text{Nb}_2\text{F}_{10}) \gg \text{TiF}_4 \gg \text{SnF}_4 \gg \text{SO}_3\text{F} \gg \text{CF}_3\text{COO} \gg \text{IF}_5$.

Rudiger y Meinert contemplaron la posibilidad de estudiar los complejos de XeF_2 mediante el método MO por aproximación - de Hückel (277) y los resultados obtenidos concuerdan con los datos experimentales reportados para los cationes XeF^+ y Xe_2F_3^+ .

3.1.- Preparación y propiedades de algunos complejos del XeF_2 .

3.1.1.- $\text{XeF}_2 \cdot \text{XeOF}_4$.

Este complejo se prepara destilando XeOF_4 , al vacío, sobre el XeF_2 que está dentro de un recipiente Kel - F. Se elimina el exceso de XeOF_4 a 0°C . El residuo es un sólido blanco con punto de fusión de 29°C y corresponde al compuesto $\text{XeF}_2 \cdot \text{XeOF}_4$.

Mediante su estudio con rayos-X se encuentra que su estructura es muy similar a la del complejo $\text{XeF}_2 \cdot \text{IF}_5$, (266).

3.1.2.- $\text{XeF}_2 \cdot \text{VF}_5$.

Su preparación a partir de XeF_2 y VF_5 requiere que ambos reactivos estén purificados por sublimación.

Se pone el VF_5 en un recipiente de níquel y se agregan - 17 mmoles de XeF_2 . La mezcla se calienta hasta 90°C y se mantiene así durante una hora. Se baja la temperatura a -23°C y se extraen las sustancias volátiles.

El producto corresponde a la forma $\text{XeF}_2 \cdot \text{VF}_5$ y tiene una presión de vapor menor de 5, mm Hg a 25°C . Este complejo se puede guardar en el recipiente de reacción sin que sufra descomposición. Forma cristales incoloros y transparentes que funden entre 22 y 28°C , (249).

3.1.3.- Preparación de $2\text{XeF}_2 \cdot \text{SbF}_5$, $\text{XeF}_2 \cdot \text{SbF}_5$ y $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{SbF}_5$.

Se ponen 0.01 moles de SbF_5 , dentro de un recipiente de reacción Kel - F. La cantidad de XeF_2 necesaria, según la estequiometría, se agrega al SbF_5 y se destilan 10-12 ml de HF - dentro del recipiente. La mezcla debe enfriarse hasta -78°C mediante una mezcla de hielo seco y tricloroetano para poder eliminar el HF. (279).

3.1.3.- Preparación de $2\text{XeF}_2 \cdot \text{AsF}_5$ y $\text{XeF}_2 \cdot \text{AsF}_5$.

Se destila la cantidad necesaria de AsF_5 dentro de una mezcla de XeF_2 y HF previamente enfriada a -196° . El procedimiento es exactamente el mismo que se usa al preparar los productos $\text{XeF}_2 - \text{SbF}_5$.

La reacción tiene un rendimiento bueno, (279).

3.1.4.- Preparación de $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{TaF}_5$.

En un experimento típico se mezclan 2.32 mmoles de XeF_2 con 4.82 mmoles de TaF_5 en una trampa seca del Kel - F.

Los componentes se funden a 100°C y se mantiene esta temperatura durante 10 min.; luego se enfría con nitrógeno líquido. A temperatura ambiente se eliminan los productos volátiles hasta poner a peso constante. El producto es un sólido amarillo, (279).

3.1.5.- Preparación de $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{NbF}_5$.

Generalmente se usan 1.26 mmoles de XeF_2 y añaden a 2.89 mmoles de NbF_5 en una trampa Kel - F. Los componentes se calientan a 100°C durante 10 min. hasta tomar una coloración amarilla. Se enfría con N_2 líquido y después se calienta la

mezcla hasta temperatura ambiente para poner a peso constante. El rendimiento fué de 1.34 mmoles (0.7295 g).

El producto es amarillo, (279).

3.1.6.- Preparación de $\text{XeF}_2 \cdot \text{MnF}_4$.

Se ponen 10 mmoles de MnF_2 en un recipiente de reacción de cobre y se seca al alto vacío.

Se añade un exceso de XeF_2 sublimado al vacío. La temperatura se mantiene a 120°C durante varias horas. Los productos de reacción se separan a -196°C , -80°C y a temperatura ambiente. El producto se descompone a 120°C en vacío dinámico para dar $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{MnF}_4$ y XeF_2 .

Si en lugar de XeF_2 se usa XeF_6 , a 60°C , el producto tiene la forma $n\text{XeF}_6 \cdot \text{MnF}_4$ dependiendo de la cantidad de XeF_6 , donde $n = 4, 2, 1, 0.5$, (280).

3.1.7.- Preparación de complejos del tipo $n\text{XeF}_2 \cdot \text{TiF}_4$.

Se usan 6-10 mmoles de $\text{N}_2\text{H}_6\text{TiF}_6$ con XeF_2 .

El procedimiento y las condiciones son las mismas que en el 3.1.6.

El titanio tiene una oxidación de (IV) y el producto tiene una coloración ligeramente amarilla si se expone a la humedad del aire; éste se debe posiblemente a una hidrólisis parcial, (281).

3.2.- Preparación de $\text{XeF}_4 \cdot \text{IF}_5$.

Este compuesto se obtuvo disolviendo el XeF_4 en el IF_5 líquido. Luego se aplicó el vacío para separar el vapor y el exceso de solvente. El producto es estable arriba de 92°C , pe

ro es fácilmente hidrolizable en el aire, (282).

3.3.- Preparación y propiedades de algunos complejos de XeF_6 .

3.3.1.- Preparación de $4\text{XeF}_6 \cdot \text{GeF}_4$ y $2\text{XeF}_6 \cdot \text{GeF}_4$.

3.06 mmoles de XeF_6 se destilan dentro del reactor monel perfluorado que contiene 0.666 mmoles de GeF_4 .

Los reactivos se mezclan bien se deja a temperatura ambiente durante 22 h. El análisis mostró la formación de ambos productos y que el primero se transforma en el segundo cuando se eleva la temperatura de 0° hasta 23°C , (267).

El $4\text{XeF}_6 \cdot \text{GeF}_4$ tiene una presión de disociación de 1 mm Hg a temperatura ambiente. El $2\text{XeF}_6 \cdot \text{GeF}_4$ es un sólido blanco cristalino que es atacado lentamente por el vidrio seco; además es muy higroscópico. (267).

3.3.2.- Preparación de $4\text{XeF}_6 \cdot \text{SnF}_4$.

En el reactor monel se ponen 0.469 mmoles de SnF_4 y se añaden 2.24 mmoles de XeF_6 mediante destilación al vacío. La temperatura se mantiene a 57°C durante 10 h. Se elimina el exceso de XeF_6 .

El producto pierde XeF_6 si se calienta a 50°C . A 100°C se descompone en vapor amarillo, (posiblemente XeF_6), (268).

3.3.3- Síntesis de $\text{KrF}_2 \cdot \text{XeF}_6$.

Se disuelven los reactivos KrF_2 y XeF_6 en BrF_5 ó en HF anhidro a 20°C . Se elimina el disolvente.

El espectro IR muestra que es un compuesto molecular (271).

3.3.4.- Síntesis de $\text{XeF}_6 \cdot \text{UF}_5$.

Se ponen 6.19 mmoles de UF_5 en un recipiente de níquel y se agregan 11.91 mmoles de XeF_6 a temperatura ambiente. Se elimina el exceso de XeF_6 . El producto sólido se descompone rápidamente con la humedad del aire, (247).

3.3.5.- Síntesis de $[\text{Xe}_2\text{F}_{11}]^+ [\text{AuF}_6]^-$.

Se mezclan 2 mmoles de AuF_3 con 12 mmoles de XeF_2 en atmósfera de F_2 gaseoso (70 mmoles a 1000 psi) a 400°C durante varias horas. Se enfría a 20°C y se elimina el F_2 restante y otros gases.

El producto forma cristales de color amarillo verdoso.

Su punto de fusión es de $145\text{--}150^\circ\text{C}$. El producto es isomórfico con los compuestos de la forma $[\text{Xe}_2\text{F}_{11}]^+ [\text{MF}_6]^-$, donde $\text{M} = \text{Ru}, \text{Ir}, \text{Pt}$, (250).

3.3.6.- Preparación de $\text{XeF}_6 \cdot \text{CrF}_4$.

Generalmente se ponen 10 mmoles de CrF_2 en un recipiente de níquel con 30 mmoles de XeF_6 sublimado al alto vacío.

Se eleva la temperatura a $120 \pm 2^\circ\text{C}$ y se mantiene así durante 60 h. La mezcla se enfría con un baño de N_2 líquido. Se calienta hasta la temperatura ambiente para eliminar el XeF_6 y el XeF_4 que se formó al oxidarse el cromo, (251). También se puede usar el CrF_5 en lugar de CrF_2 .

3.3.7.- Preparación de $2\text{XeF}_6 \cdot \text{TaF}_5$ y $\text{XeF}_6 \cdot \text{TaF}_5$.

Se pone el TaF_5 en el recipiente de reacción y se añade un exceso de XeF_6 . La mezcla se calienta a 60°C durante 65 h. Se eliminan los gases. El producto es un sólido a 0°C y co--

responde a la forma $2\text{XeF}_6 \cdot \text{TaF}_5$.

Si éste se calienta hasta 100°C se forma el compuesto $\text{XeF}_6 \cdot \text{TaF}_5$, el cual es un sólido blanco a 25°C .

El $\text{XeF}_6 \cdot \text{TaF}_5$ Reacciona vigorosamente con agua, lentamente con H_3PO_4 dando un gas y un precipitado. Se disuelve en H_2SO_4 sin evolución de gas.

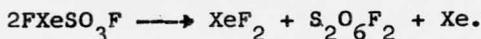
El $2\text{XeF}_6 \cdot \text{TaF}_5$ se puede guardar en recipientes de vidrio durante varios días sin que sufra descomposición. Reacciona con hexafluoroetileno produciendo flama, (269).

4.- Derivados de los fluoruros y oxifluoruros de xenón.

Los compuestos XeF_n estables reacciona con grupos de átomos cuya electronegatividad es mayor que la del fluor y oxígeno.

La interacción de XeF_2 con cantidades estequiométricas de ácido fluorosulfónico y HCl a -60° produce cristales incoloros de: FXeSO_3F , $\text{Xe}(\text{SO}_3\text{F})_2$, FXeClO_4 , $\text{Xe}(\text{ClO}_4)_2$, (283,284).

El FXeSO_3F funde a 36.6° tomando un color amarillo verdoso debido a la descomposición siguiente:



La reacción de FXeSO_3F se acompaña con desprendimiento de Xe .

La estructura molecular del FXeSO_3F está formada por moléculas discretas de FXeOSO_2F , en que el átomo de Xe se coordina linealmente con un F y con el O del grupo OSO_2F , (285).

Los parámetros cristalográficos del FXeSO_3F son: $a=9.88$, $b=10.00$, $c=10.13 \text{ \AA}$, $Z=8$, $\rho=3.30 \text{ g/cm}^3$, y pertenece al grupo -

Pbca.

El $\text{Xe}(\text{SO}_3\text{F})_2$ funde a 43-45°C dando un líquido amarillo - mientras se descompone lentamente, (283,284), según la reacción.



La estructura cristalina de $\text{Xe}(\text{SO}_3\text{F})_2$ es monoclinica - con parámetros $a=7.94$, $b=13.7$, $c=6.84 \text{ \AA}$, $\beta=96^\circ$, (284).

El FXeClO_4 funde a 16.5°C con desprendimiento de $\text{Xe}(\text{ClO}_4)_2$, el cual funde a 0°C. En los productos de descomposición de estos dos compuestos se detectó la presencia de Xe , O_2 , Cl_2 , O_7 , (284).

Cuando el XeF_2 interactúa con HOTeF_5 se forman los compuestos FXeOTeF_5 y $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$, (286-289). Si éste último se calienta hasta 150°C se forma el $\text{F}_5\text{TeOTeF}_5$. El compuesto $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ tiene una estructura cristalina rómbica con parámetros $a=9.83$, $b=8.73$, $c=12.97 \text{ \AA}$, $Z=4$, $\rho=3.64 \text{ g/cm}^3$ y pertenece al grupo S_{ms} , (287).

El FXeOTeF_5 aparece como donador de fluor cuando reacciona con AsF_5 para dar la sal iónica $[\text{F}_5\text{TeOXe}]^+ [\text{AsF}_6]^-$, (286-290), lo cual muestra que son bases fluoradas, más fuertes que el XeF_4 , pero más débiles que XeF_2 y XeF_6 .

Por interacción de XeF_2 con HOSeF_2 se produce FXeOSeF_5 y $\text{Xe}(\text{OSeF}_5)_2$, (291,292); éstos se parecen mucho al pentafluororto telurato de xenón, pues la descomposición térmica de $\text{Xe}(\text{OSeF}_5)_2$ se inicia a 100°C y se forma el $\text{F}_5\text{SeOSeF}_5$.

Con ácido trifluor-acético a -24°C el XeF_2 produce $\text{FXeOC}(\text{O})\text{CF}_3$ y $\text{Xe}[\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3]_2$, éste es sólido y de color amarillo pálido, sublima a 25°C y detona por golpe, (288,293,294).

Los compuestos FXeOPOF_2 y $\text{Xe}(\text{OPOF}_2)_2$ se obtienen por reac

ción del XeF_2 con el $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ en triclorofluorometano como disolvente y a -40°C . El equilibrio entre ambos productos se estabiliza a 20°C , (295).

Los estudios espectroscópicos IR y otros que se han realizado para investigar las reacciones del XeF_2 con los oxiácidos, revelan la formación de compuestos parecidos a los estudiados anteriormente, (284-291). Sus estructuras concuerdan con las correspondientes a FXeOSO_2F , (285). La distancia de la unión Xe-F en FXeOSO_2F (1.94 Å) es cercana a la distancia Xe-F en XeF_2 (2.01 Å), Xe_2F_3^+ (1.90 Å), FXeFRuF_5 (1.88 Å) y $\text{FXeFSb}_2\text{F}_{10}$ (1.84 Å).

Los compuestos enumerados son inestables termodinámicamente; su descomposición es a través de radicales libres.

Se suponía que la reacción de FXeSO_3F con AsF_5 , SbF_5 ó RuF_5 daría lugar a la formación de sales que tuvieran el catión $(\text{XeSO}_3\text{F})^+$, pero los resultados fueron negativos, (284); sin embargo la reacción de FXeSO_3F con XeF_2 y AsF_5 produjo un complejo de xenón de tipo sal iónica: $[(\text{FXe})_2\text{O}_2\text{S}(\text{O})\text{F}]^+ [\text{AsF}_6]^-$, el cual se descompone a 60°C , (284, 296).

Los otros dos fluoruros de xenón, XeF_4 y XeF_6 , también forman sales con los oxiácidos, (297).

El XeF_4 con HOSO_2F reacciona a temperatura desde -22°C hasta 5°C produciendo los compuestos FXeOSO_2F y $\text{Xe}(\text{OSO}_2\text{F})_2$; análogamente el XeF_6 con el mismo oxiácido produce $\text{F}_5\text{XeOSO}_2\text{F}$ que es una sustancia cristalina incolora y funde a temperatura superior a los 73°C con descomposición, (296).

Su espectro de RMN F-19, a -60°C , muestra que $\text{F}_5\text{XeOSO}_2\text{F}$ tiene el catión F_5Xe^+ ó (FXeF_4^+) , (296).

El XeOF_4 , al igual que el XeF_6 , se combina con el fluoruo

ro de nitrosilo, NOF, a bajas temperaturas. El NOF se purifica por destilación fraccionada a baja temperatura y al vacío; se mezcla con XeOF_4 a 40°C . El producto es un aducto sólido blanco a bajas temperaturas, pero se licua a 40°C . Tiene una presión de vapor de 30 mm Hg a 23°C . En fase vapor se disocia completamente, (253).

El XeOF_4 forma un aducto con SbF_5 . El producto se obtiene disolviendo XeOF_4 y H_2O en HF, luego a esta mezcla se le añade SbF_5 en exceso.

Se elimina el exceso de solvente y queda un sólido blanco, no volátil, que funde a -70°C . Su análisis está de acuerdo con la fórmula $\text{XeOF}_4 \cdot 2\text{SbF}_5$, y se supone que corresponde a una estructura iónica $\text{XeOF}_3^+ \cdot \text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$, (237,278).

El oxitetrafluoruro de xenón en exceso reacciona con SbF_5 produciendo $\text{XeOF}_4 \cdot \text{SbF}_5$. Si reacciona con AsF_5 forma el $2\text{XeOF}_4 \cdot \text{AsF}_5$.

Los estudios espectroscópicos y los datos sobre su alta conductividad eléctrica de estos productos permiten inferir que el XeOF_4 le transfiere un F^- al grupo con el que se une; pero en aductos con fluoruro de cesio, rubidio ó potasio, es más lógico suponer una transferencia de F^- hacia el XeOF_4 , dando lugar a la formación del catión XeOF_5^+ .

El XeO_2F_2 disuelto en HF anhidro reacciona con SbF_5 a temperatura ambiente formando un sólido blanco. El análisis elemental de este producto permite suponer que su fórmula iónica es $\text{XeO}_2\text{F}^+ \cdot \text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$. Este sólido es inestable a temperatura ambiente y se descompone completamente después de 2 meses formando $\text{XeF}^+ \cdot \text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$. Aunque se le someta a oxigenación no hay indicios de que la reacción de descomposición sea reversible, (300).

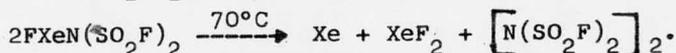
El requisito primordial para que se puedan obtener deriva

dos de un fluoruro u oxifluoruro de xenón es que el sustituyente del F^- sea un grupo de alta electronegatividad, además de ser resistente a la fluoración degradativa y a la oxidación. En base a ésto, Leblond y DesMarteau (301) escogieron el grupo $N(SO_2F)^-$ y sintetizaron el compuesto $FXeN(SO_2F)_2$; este derivado tiene una unión Xe-N que no tenía ningún otro compuesto preparado anteriormente.

Preparación de $FXeN(SO_2F)_2$.- 2.66 mmoles de XeF_2 se ponen dentro de un tubo Kel-F de 7 ml, después se agrega $HN(SO_2F)_2$ (1.18 mmoles) mediante condensación sobre las paredes del reactor. Se añade CF_2Cl_2 en cantidad suficiente para cubrir el $HN(SO_2F)_2$. La mezcla se mantiene a $0^\circ C$ durante 4 días. Este tiempo tan largo es necesario porque ninguno de los reactivos es soluble en CF_2Cl_2 y ambos son sólidos a $0^\circ C$.

La reacción es lenta pero así debe ser para lograr un buen rendimiento. Cuando desaparece el sólido se eliminan el HF y el CF_2Cl_2 juntos; de lo contrario se descompone gran parte del producto. El sólido blanco que se formó se mantiene 30 min. en el vacío a $22^\circ C$. Se obtienen 1.05 mmoles del fluoruro imidobis (fluoruro de sulfurilo) de Xe(II).

El $FXeN(SO_2F)_2$ se hidroliza según la reacción.



La estabilidad de $FXeN(SO_2F)_2$ es muy similar a la del $FXeOSO_2F$ y la formación de $[N(SO_2F)]_2$ es análoga a la de $S_2O_2F_2$, que se obtiene de $FXeOSO_2F$, (301).

El oxitetrafluoruro de xenón reacciona con el PtF_6 .

Los reactivos se combinan a $-196^\circ C$ y después se calienta hasta $25^\circ C$. La reacción ocurre al fundirse el $XeOF_4$ dando un sólido café oscuro. Se comprobó la formación del catión

XeF₅⁺, del anión PtF₆⁻ y algo de XeOF₃. La presencia de XeF₅ se confirmó mediante la reacción del producto con FNO₂, dando NO₂⁺PtF₆⁻, (302).

5.- Química del xenón en soluciones acuosas.

Cuando los compuestos del xenón se disuelven en agua se han podido detectar especies químicas en las que el xenón - aparece en los estados de oxidación: II, VI y VIII. Se supone que las especies químicas donde el xenón es tetravalente sólo existen como intermedias en las reacciones que producen los tres estados anteriores de oxidación del Xe, pero nunca se han detectado realmente.

} 89
pasan
73

5.1. Soluciones acuosas del Xe(II).

El XeF₂ se disuelve en agua hasta formar una solución - 0.15 M a 0°C. Estas soluciones son inestables a la oxidación del agua, pues en estas condiciones el XeF₂ tiene una vida - media de 7 horas. Los productos de reacción son Xe y O₂ en proporción 2:1, indicando la presencia de Xe(II), (303).

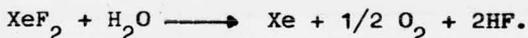
El espectro UV de estas soluciones es similar al de - XeF₂ en fase vapor, el olor es característico de XeF₂. Si la solución se ha preparado recientemente tiene acidez y conduc- tividad eléctrica bajas, lo que indica que la oxidación del agua es lenta, (303,304). Con los datos disponibles se puede calcular la energía libre de formación de XeF₂ acuoso en -- -20.35 Kcal/mol, y un potencial de oxidación de 2.64 V para la reacción:



Debido a lo anterior no es sorprendente que las solu- ciones acuosas de XeF₂ pueden oxidar al HCl hasta Cl₂, agua a oxígeno, Ce(III) a Ce(IV), Co(II) a Co(III), Ag(I) a Ag(II),

(303). También oxida el yodato hasta peryodato (303,305) y al bromato a perbromato (306).

La reacción general del XeF_2 con el agua es:

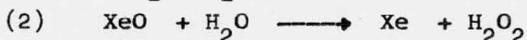


Appelman (307) encontró una concentración $6 \times 10^{-7} - 3 \times 10^{-6}$ M de H_2O_2 y supone que este intermedio oxida al ácido bencensulfónico.

Si la solución de XeF_2 tiene NaOH se cataliza la oxidación (307) con aparición temporal de un color amarillo (303). En menor intensidad, la oxidación se cataliza por F^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H_2PO_4^- , HPO_3^{2-} y PO_4^{3-} (308), lo cual concuerda con la hipótesis de catálisis básica. La descomposición acuosa del XeF_2 es inhibida por KNO_3 y NaClO_4 , (308).

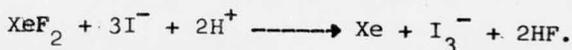
La hidrólisis del XeF_2 , (307,309) puede resultar de un ataque nucleofílico de la base sobre el xenón ó de un ataque electrofílico del H^+ sobre los átomos de fluor del XeF_2 .

En ausencia de cualquier reactivo que no sea el agua, éste se comporta como nucleófilo, según las reacciones, (307):



Este esquema explica la detección del H_2O_2 como residuo. La oxidación del ácido bencensulfónico se puede llevar a cabo por reacción con XeO ó por radicales libres formados en el curso de las reacciones anteriores.

Las soluciones acuosas se pueden analizar por reacción con exceso de yodo diluido en ácido, seguido de unatitulación con solución patrón de tiosulfato, (303):



5.2.- Soluciones acuosas de Xe(VI).

No ha sido posible oxidar al Xe directamente en solución acuosa. Las soluciones del trióxido de xenón (ácido xénico) - resultan de la hidrólisis de XeF_4 , XeF_6 ó $XeOF_4$.

Las soluciones de XeO_3 puro, en medio ligeramente ácido, son incoloras e inodoras y el Xe no es volátil (211); son estables por mucho tiempo a temperatura ambiente y una solución 3M en H_2SO_4 no se descompone aunque se hierva durante 5 minutos, (207). Las soluciones no tienen conductividad eléctrica significativa, y por el abatimiento del punto crioscópico se deduce que el xenón es hexavalente, (211). Se supone que en la solución de XeO_3 , éste aparece como la principal especie molecular, y solamente pequeñas cantidades de las especies H_2XeO_4 ó H_6XeO_6 , (310).

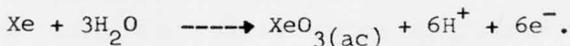
Los estudios del espectro UV de las soluciones básicas - permiten suponer que el XeO_3 se comporta como un ácido, cuya reacción predominante es :



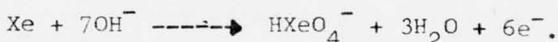
Con una constante de equilibrio de 1.5×10^3 , (211).

Los resultados del espectro Raman indican la existencia del ión $HXeO_4^-$ tetrahédrico como especie principal, (311).

Se puede estimar la energía libre de formación del XeO_3 acuoso en $-123 \text{ Kcal/mol} \pm 0.02 \text{ V}$ para la reacción:



Y de $1.26 \pm 0.02 \text{ V}$ para la reacción correspondiente en solución alcalina:



El XeO_3 en medio fuertemente básico (0.1N) se descompone para dar una especie química con el xenón octavalente (perxenato), xenón elemental y oxígeno, (211).

En hidróxido de litio ó de sodio el perxenato que se forma es insoluble en el medio de reacción. En NaOH el perxenato es relativamente soluble, pero puede precipitar una sal con estado de oxidación combinado; a menos que la concentración de NaOH sea muy alta, sólo se convierte menos de la mitad del XeO_3 en perxenato, (312).

El tiempo para esta descomposición es desde 8 hasta 80 h. Las variaciones no son sistemáticas, (211,312); para explicar ésto se ha propuesto (312) la siguiente serie de reacciones:

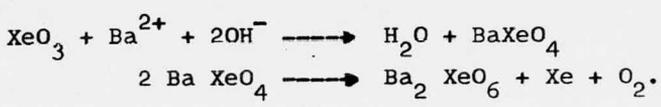
- (4) $2\text{Xe (VI)} \longrightarrow \text{Xe (VIII)} + \text{Xe (IV)}$
- (5) $\text{Xe (IV)} \longrightarrow \text{Xe} + \text{O}_2$
- (6) $\text{Xe (VIII)} \longrightarrow \text{Xe (VI)} + 1/2 \text{O}_2$
- (7) $n \text{Xe (VI)} + \text{Xe (VIII)} \longrightarrow \text{Xe (VIII)} + n \text{Xe (VI)}$
- (8) $\text{Xe (VIII)} + n \text{Xe (VI)} \longrightarrow \text{Xe (VIII)} + n \text{Xe} + 3n/2 \text{O}_2$
- (9) $\text{Xe (VI)} + \text{Xe (IV)} \longrightarrow \text{Xe (VIII)} + \text{Xe (II)}$
- (10) $\text{Xe (II)} \longrightarrow \text{Xe} + 1/2 \text{O}_2$

Cuando la basicidad es baja el Xe (VIII) se disuelve más fácilmente y se favorecen las reacciones (6)-(8), produciendo menos del 50% de perxenato. En medio fuertemente básico estas reacciones no son importantes y las reacciones (9) y (10) conducen a la formación de perxenato en más del 50%.

No es claro por qué se cataliza la descomposición del Xe(VI) en las reacciones (7)-(8). Las reacciones (4)-(6) pueden explicar la inestabilidad del trióxido de xenón en soluciones neutras ó ligeramente alcalinas.

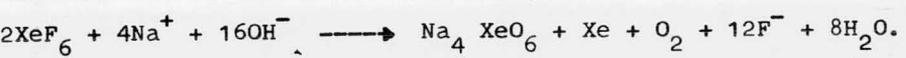
En soluciones de hidróxido de calcio (312) ó de bario -

(211) se forman los correspondientes perxenatos que son muy insolubles. En el caso del hidróxido de bario se forma un precipitado tan pronto como se añade el XeO₃ y se piensa que es una sal de Xe(VI), pues este precipitado pierde rápidamente la mitad de xenón y una tercera parte de su poder oxidante para dar lugar a la formación del perxenato de bario; la reacción se completa en 15 minutos a temperatura ambiente y puede representarse como sigue (211):



Debido a la dificultad de reproducir los resultados de estas reacciones se supone que son catalizadas por las impurezas presentes en el medio de reacción.

La hidrólisis de XeF₆ en alta concentración de NaOH se realiza en forma semejante a la del XeO₃:



Sin embargo, esta reacción es más rápida, el tiempo necesario para que se descomponga la mitad del XeF₆ es de 2 a 20 hrs. La razón de esta diferencia puede deberse a las impurezas presentes (211).

Se han preparado los xenatos de sodio, potasio, rubidio y cesio, congelando la mezcla de XeO₃ y el hidróxido correspondiente, en la razón 1:1, (313). En el caso del hidróxido de sodio, el análisis indica la formación del xenato con fórmula empírica NaHXeO₄ 1.5 H₂O, (313).

En el CsOH se precipitó un xenato cristalino CsHXeO₄ a 5°C cuando la solución es de 0.1 M en Xe (VI) y 3 M en CsOH, (214). El experimento análogo con RbOH dió una mezcla de xenato y perxenato, (214).

Los xenatos alcalinos son estables a 150-160°C si se protegen de la humedad. Se descomponen lentamente en soluciones acuosas y reaccionan lentamente con metanol. Estos compuestos detonan por choque mecánico ó con calor, (214,313).

El fluoroxenato de cesio, CsXeO_3F , se preparó primeramente por hidrólisis atmosférica de CsXeOF_5 y CsXeO_3F , (191).

También se ha preparado, al igual que los análogos de potasio y rubidio, por cristalización de una solución que contenga XeO_3 y el correspondiente fluoruro del metal alcalino, (314).

La estructura cristalina de KXeO_3F se ha determinado por rayos-X, (315). Tiene cristales ortorrómbicos formados por 4 moléculas; sus parámetros son: $a = 7.374$, $b = 6.811$, $c = 8.185$ Å. La estructura consiste de grandes cadenas de XeO_3 unidos mediante puentes de átomos de fluor, con los cationes de potasio lejanos de los átomos de fluor y oxígeno.

El grupo XeO_3 es muy similar a la estructura molecular del trióxido de xenón, con distancias Xe-O entre 1.75 y 1.79 Å y ángulos O-Xe-O entre 98° y 101°. Las distancias XeF son de 2.36 y 2.48 Å, (315).

Los fluoroxenatos tienen una mayor estabilidad térmica que los xenatos, pues solamente se descomponen a temperatura mayor que los 260°C, (314).

Cuando se eleva la temperatura arriba de 300°C a veces explota (314). Los fluoroxenatos sólidos parece que son químicamente inertes; por ejemplo, a diferencia de los xenatos, no reaccionan con alcoholes primarios y no son afectados por la humedad atmosférica. Si no están contaminados con XeO_3 - tampoco explotan con golpe, (314)

El cloroxenato de cesio, CsXeO_3Cl , se ha cristalizado a partir de soluciones ligeramente alcalinas que contienen XeO_3 y CsCl ; también se obtienen disolviendo éstos reactivos en acetonitrilo, (316).

El CsXeO_3Cl es menos estable que los fluoroxenatos, pues es sensible a los golpes a temperatura ambiente. Su descomposición térmica comienza a 150°C y se lleva a cabo rápidamente a 190°C . Este compuesto explota a 205°C ; reacciona con ácido sulfúrico concentrado para dar xenón, oxígeno, cloro y óxido de cloro, (316).

El bromoxenato de cesio, CsXeO_3Br , se ha cristalizado de soluciones acuosas que contienen XeO_3 y CsBr a un pH de 9 (314).

Este xenato es muy inestable, lo cual permite ver que a medida que se desciende en la familia de los halógenos el xenato de halógeno se hace menos estable.

5.3.- Soluciones acuosas de Xe (VIII).

Las soluciones acuosas de xenón octavalente (perxenatos) se obtienen por hidrólisis del XeF_6 en medio fuertemente básico, por descomposición del XeO_3 en las mismas condiciones ó por oxidación del XeO_3 con ozono en base fuerte, (208,211,317). El tercero de estos métodos proporciona mejores rendimientos, (211,212,318). Si se usan el LiOH , NaOH ó Ba(OH)_2 , el perxenato resultante es insoluble y precipita como sólido blanco, (211,212). Para el caso del bario, la descomposición es tan rápida que la ozonólisis es impráctica. Si la base es KOH se obtiene una sal insoluble en que el xenón aparece con estados de oxidación de VI y VIII, $\text{K}_4\text{XeO}_6 \cdot 2\text{XeO}_3$, (211,319). También se forman sales, semejantes a ésta cuando la base es RbOH ó CsOH , (214), pero en estos casos se pueden obtener -

concentraciones más altas de Xe (VIII) en la solución (311, - 320).

Existen buenos métodos para preparar los perxenatos de sodio, (212, 318).

El perxenato de sodio precipita en forma de sal hidratada cuya fórmula es $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Las determinaciones de su estructura mediante rayos-X, indican que $n = 6, 8$, (321, 324); - en ambos existe el ión XeO_6^{4-} que tiene simetría octaédrica y forma cristales ortorrómbicos.

Para el octahidratado las constantes cristalograficas — son $a = 11.86$, $b = 10.36$, $c = 5.873 \text{ \AA}$ y la distancia media de la unión Xe-O es de $1.864 \pm 0.012 \text{ \AA}$. Para el hexahidratado se — tiene $a = 18.44$, $b = 10.103$, $c = 5.873 \text{ \AA}$ y una distancia Xe-O de $1.84 \pm 0.02 \text{ \AA}$.

También se pudo obtener el perxenato de sodio dihidratado en forma de polvo, (208, 211).

La deshidratación exhaustiva de éste y del hexahidrato, usando $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ en vacío y a temperatura ambiente, produce $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 1/2 \text{ H}_2\text{O}$, (211); solamente pierden toda el agua entre $100 - 200^\circ\text{C}$, y el xenón hasta 375° , primero tomando la forma Na_2O (Na_2O_2) y después, cuando la temperatura es mayor de — 500°C , da NaO , (318, 325). El perxenato de sodio es soluble en agua en cantidades que dan una concentración de 0.025 M de Xe (VIII) a 25°C , (208, 211), pero solo de 0.003 M en 0.1 M de NaOH , y de 0.0005 M en 0.5 M de NaOH , (208).

El perxenato de litio con alto grado de pureza, $\text{Li}_4\text{XeO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, se prepara mediante la adición de una solución acuosa — de Na_2XeO_6 a otra solución que contiene LiOH y Li_2SO_4 seguidamente se trata la solución resultante con una mezcla de ozono y oxígeno. Otro método consiste en hacer reaccionar el —

Na_2XeO_6 con una solución acuosa neutra de Li_2SO_4 , (326).

El $\text{Li}_4\text{XeO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pierde 2 moles de agua a 40 - 120°C y se descompone hasta Li_2O , Xe y oxígeno a 294 - 300°C; es decir - que es menos estable, térmicamente, que el perxenato de sodio, (327).

El perxenato de potasio se obtiene mediante descomposición del XeO_3 en una solución de KOH, (312), pero también hay formación de una sal con Xe VIII y VI, $\text{K}_4\text{XeO}_6 \cdot 2\text{XeO}_3$.

La estructura cristalina del $\text{K}_4\text{XeO}_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ es ortorrómbica de constantes $a = 9.049 \text{ \AA}$. El grupo XeO_6^{4-} es octahédrico, con una distancia Xe-O de $1.86 \pm 0.01 \text{ \AA}$ y ángulo O-Xe-O entre 89 y 91°, (328).

El perxenato de rubidio es difícil de aislar debido a la formación de sales insolubles que tienen Xe VIII y VI.

El perxenato de cesio, $\text{Cs}_4\text{XeO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, se prepara mezclando dos soluciones acuosas, de XeO_3 y de CsOH, y tratando esta mezcla con ozono, (329).

Durante el calentamiento del perxenato de cesio, a 100 - 140° en vacío, se obtuvieron los correspondientes tetra y dihidratados. Si durante la síntesis del perxenato de cesio hay un exceso de XeO_3 se obtiene la sal $\text{CsXeO}_6 \cdot n\text{XeO}_3$, donde $n = 2$, (329).

El perxenato de bario, cuya fórmula es $\text{Ba}_2\text{XeO}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, - se obtiene secando a temperatura ambiente el producto de la descomposición del XeO_3 en una solución acuosa de $\text{Ba}(\text{OH})_2$, - (211). Su solubilidad es de $2.3 \times 10^{-5} \text{ M}$ de Xe (VIII) a temperatura ambiente, (211).

Esta sal pierde agua gradualmente por calentamiento, y - se descompone totalmente arriba de los 280°C.

Los perxenatos sólidos alcalinos y alcalinotérreos son completamente estables a temperatura ambiente y no detonan con -- golpe.

Se han preparado perxenatos de metales pesados y en muchos casos el metal se oxida simultáneamente. Los perxenatos de cobre, plomo, plata, lantano, zinc, torio y uranio (VI) no han podido ser caracterizados, (208,320,330,331). Los de plata y uranio (VI) se descomponen cerca de los 150°C, (330).

La descomposición del perxenato de plata es violenta, (330).

Se ha preparado el perxenato de americio, añadiendo solución de carbonato de americio (III) al perxenato de sodio. El producto tiene una fórmula empírica $\text{Am}_4(\text{XeO}_3)_3 \cdot 40\text{H}_2\text{O}$, y es soluble en agua a 23°C hasta 4.6×10^{-5} M de Am (III).

Si el compuesto se disuelve en ácido se oxida el americio hasta los estados V y VI, (332).

Se reporta la preparación de perxenatos de cobalto, (333), bario y estroncio, (334), así como de La, Pr, Nd, Eu, Dy, Ho, Er, (335,336), y de Th(IV), U(VI), Np(VI) y Pu(VI), (337).

El perxenato de sodio se disuelve en agua y forma una solución básica, según la reacción, (211):



La reacción $\text{H}_2\text{XeO}_6^{2-} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HXeO}_6^{3-} + \text{H}_2\text{O}$ tiene una constante de equilibrio de 4×10^3 a 25°C; por lo tanto la principal especie existente en las soluciones de perxenato es HXeO_6^{3-} , (211,338).

Las soluciones acuosas de perxenato son inestables a la oxidación del agua, formando Xe (VI) y oxígeno. A pH = 11.5 la solución se descompone en 1% por hora, mientras que a pH = 8 la

descomposición es mayor de 1% por minuto. A pH más bajo de 7 se descompone instantáneamente, (211,317).

Las soluciones de perxenato oxidan al yoduro hasta yodo, bromuro hasta bromo, y al HCl diluido hasta cloro, (211). Si hay exceso de perxenato el halógeno puede oxidarse hasta hipohalitos e hipohalatos, (211). El perxenato oxida rápidamente el yodato a peryodato en soluciones básicas y ácidas, (211); sin embargo al clorato lo oxida solo en medio ácido y en pequeñas cantidades (339); al bromato no lo oxida (306). En soluciones básicas el perxenato oxida la hidrazina hasta N_2 , - (340), Co (II) a Co (III), (211), Ni (II) a Ni (III), (331), Cu (II) a Cu (III), (341), y Ag (I) a Ag (II) ó Ag (III), (330).

En medio ácido los perxenatos oxidan rápidamente a Mn (II) hasta permanganato, (211,342), Cr (III) a dicromato (340), Ce (III) a Ce (IV), (211), Co (II) a Co (III), (211), Ag (I) a Ag (II), (343, y Am (III) hasta Am (VI), (344). Las reacciones con manganeso, cesio, cromo e hidrazina han permitido el desarrollo de **nuevos** métodos analíticos para estas sustancias, - (340,342).

Los compuestos orgánicos tienden a reaccionar rápidamente con las soluciones ácidas de perxenatos. El dioxano y el ácido toluensulfónico reaccionan más rápidamente que el metanol y que el etanol, y se supone que la oxidación se efectúa mediante radicales OH, (339).

El producto inicial de las oxidaciones con perxenato es Xe (VI), (211), pero un exceso del reductor puede reducir al Xe (VI) hasta Xe elemental, aunque lentamente.

La reacción con yoduro proporciona un buen método de análisis para perxenatos, (317).

Aquí se puede notar que todas las especies acuosas del xenón son inestables a la oxidación del agua; lo que hace posible su estudio es la lentitud con que proceden estas reacciones. Los potenciales en medio básico predicen correctamente el hecho de que las soluciones de compuestos de Xe (VI) en dicho medio se descomponen fácilmente, (346).

6.- Otros compuestos químicos del xenón.

6.1.- Dicloruro de xenón, XeCl_2 .

solo nombres

6.1.1.- Preparación.

El XeCl_2 se puede preparar por diferentes métodos, pero todos los que se han usado hasta la fecha dan bajos rendimientos:

a.- Meinert obtuvo el dicloruro de xenón pasando una descarga eléctrica, con electrodos de silicio y -80°C de temperatura, a través de una mezcla de Xe, fluor y SiCl_4 ó CCl_4 , - (347).

Los productos de la reacción se recogieron desde -80°C hasta -195°C . Se supone que primero se forma el XeF_2 y posteriormente éste se transforma en XeCl_2 . Cuando se disolvió (348) el XeF_2 en CCl_4 se observó sustitución de átomos de fluor por cloro.

b.- Por acción de microondas sobre una mezcla de Xe y Cl_2 , en una razón molar de 25:1, con posterior formación del XeCl_2 y extracción rápida de éste por enfriamiento hasta 4°K , - (349).

c.- Por desintegración del $^{129}\text{ICl}_2^-$ para convertirse en $^{129}\text{XeCl}_2$, (350).

6.1.2.- Propiedades.

El XeCl_2 es una sustancia cristalina incolora y se puede guardar mucho tiempo en ampolletas de vidrio. Sublima a presiones bajas a temperatura de 80°C , (347), Tiene un $H_{298}^\circ = 27$ Kcal/mol, (284), y concuerda con la energía media de enlace 15 - 16 Kcal mol.

Los espectros I.R. y Raman muestran los máximos respectivos en 319 y 253 cm^{-1} a 4°K , (349, 351). Los estudios del efecto Mössbauer a 4.2°K , (350), indican un cuadrupolo de 28.20 mm/seg y una carga formal en cada átomo de cloro de 0.5 .

Tiene una simetría molecular lineal $D_{\infty h}$. La constante de fuerza de la unión Xe-Cl es de 1.34 mdin/\AA , (352).

Un estudio crítico de los resultados sobre el XeCl_2 lo hacen Beattie y otros en (354).

6.2.- Tetracloruro de xenón, XeCl_4 .

Este compuesto se identifica mediante los estudios del efecto Mössbauer y es un producto de la desintegración del ^{129}I , según la reacción $^{129}\text{ICl}_4 \longrightarrow ^{129}\text{XeCl}_4$, (350). Tiene un cuadrupolo de 25.62 mm/seg, y simetría cuadrada plana similar a la del XeF_4 . La carga formal sobre el átomo central es de 1.9 .

6.3.- Dibromuro de xenón, XeBr_2 .

Es producto de la desintegración del ^{129}I en KIBr_2 .

Se identifica por el espectro Mössbauer, (353). Muestra un doblete con cuadrupolo de 22.2 mm/seg., tiene una carga formal de 0.41 en cada átomo de bromo, (353).

6.4.- Otros compuestos del xenón.

Los experimentos para la obtención del clorofluoruro de xenón no tuvieron éxito, (335,356).

La síntesis del FXeBF_2 , (357), no ha sido posible hasta la fecha.

El ión XeCl^- se forma por reacción iónica molecular, en fase gaseosa a 10^{-4} mm Hg, entre Xe y el anión COCl^- , (358). La energía de disociación del XeCl^- hasta $\text{Xe} + \text{Cl}^-$ es menor a las 10 Kcal/mol.

Cuando reacciona el Xe con CH_3FH^+ en fase gaseosa se forma el ión estable CH_3Xe^+ , (359). ✓

7.- Compuestos químicos del kriptón.

Títulos

7.1.- Difluoruro de kriptón, KrF_2 .

pag 76

7.1.1.- Preparación.

La primera preparación del difluoruro de kriptón se logró mediante la técnica de aislación matricial, en la cual una mezcla sólida de fluor, argón y kriptón se fotolizó a -20°K , (360). En cantidades ponderables se obtuvo primeramente a -150°C por irradiación de una mezcla de kriptón y fluor con electrones de 1.5 MeV, (361). Mejores resultados se logran con electrones de 10 MeV a -60°C , (362). Un buen método es por descarga eléctrica a través de una mezcla de los elementos a -183°C , (363). Se reporta la preparación de KrF_2 por exposición a la luz solar de una mezcla de Kr y F_2 ó F_2O en recipiente de vidrio, (364).

El KrF_2 se puede recoger enfriando el tubo con hielo seco, pero algunos investigadores no han podido repetir el experimento, (365).

Recientemente se ha preparado el KrF_2 por acción de irradiación UV sobre una mezcla líquida de fluor y kriptón, a -196°C y durante 48 horas, (370,371).

7.1.2.- Propiedades.

El KrF_2 es un sólido volátil, (361). Su presión de vapor es de 1.5, 10, 29 y 73 mm Hg a -40 , -155 O y $+15^\circ\text{C}$, respectivamente, y corresponde a un H de sublimación de 9.9 - Kcal/mol, (361,363.366). El sólido forma cristales tetragonales que no son isomorfos con XeF_2 . Las constantes de celda cristalina son $a= 6.533$ y $c= 5.831 \text{ \AA}$ (367).

Mediante los estudios de difracción electrónica del KrF_2 gaseoso se infiere que la molécula es lineal con distancia de unión Kr-F de $1.889 \pm 0.01 \text{ \AA}$, (181).

El calor de formación del KrF_2 gaseoso es de 14.4 ± 0.8 Kcal/mol que corresponde a una energía de unión Kr-F de 11.7 Kcal, (368); el compuesto es estable abajo de -30°C , (361). A temperatura ambiente sufre descomposición espontánea pero gradual, (363); a 93°C se hace muy rápida, (366).

El KrF_2 es agente fluorante y puede formar los compuestos ClF_3 y ClF_5 al reaccionar con el AgCl de una celda de absorción infrarroja, (369).

El difluoruro de kriptón reacciona rápidamente con agua y ácido ó en soluciones alcalinas para dar Kr , oxígeno y fluoruro, (363).

7.2.- Complejos del difluoruro de kriptón.

El KrF_2 se comporta en forma semejante al difluoruro de xenón, pues también forma complejos al reaccionar con algunos pentafluoruros.

El difluoruro de kriptón disuelto en HF y BrF₅ reacciona con los pentafluoruros de Sb, Ta, Nb, y tetrafluoruro de Sn y Ti, para formar respectivamente los complejos KrF₂·SbF₅, KrF₂·2SbF₅, KrF₂·TaF₅, KrF₂·2TaF₅, KrF₂·2NbF₅, 2KrF₂·SnF₄, 2KrF₂·TiF₄, (372,373).

Los estudios de espectroscopía IR, (372), permiten asignarles una estructura iónica a estos aductos, en que aparece el catión KrF⁺, (271). Los espectros Raman se obtuvieron a -196°C, (374).

El 2KrF₂·SbF₅ se sintetiza por interacción del KrF₂ con SbF₅ disuelto en BrF₅ a -40°C, (375). Este producto es estable a la temperatura de síntesis, pero se descompone en vacío dinámico a -30°C: y a temperatura ambiente para dar el aducto KrF₂·SbF₅. El espectro IR del 2 KrF₂·SbF₂ indica la existencia de los cationes KrF⁺ y Kr₂F₃⁺, (374).

Gillespie y Schrobilgen (376) obtuvieron aductos de la forma KrF₂·MF₅ (M=As,Pt), 2KrF₂·AsF₅, (KrF₃⁺ MF₆⁻)·nKrF₂ (M=As,Sb), y confirmaron la existencia de KrF₂·SbF₅ y 2KrF₂·SbF₅. El compuesto KrF₂·PtF₅ se sintetiza por reacción del KrF₂ con PtF₆ a 0°C. Se obtuvo el espectro rmn ¹⁹F de los compuestos KrF₂·SbF₅ a -40°C y de 2KrF₂·SbF₅ a -66°C usando como disolventes HF y BrF₅, (376), deduciéndose la existencia de los cationes KrF⁺ y KrF₃⁺. Este segundo catión tiene forma de "V" unido al resto del compuesto mediante puentes de fluor, (376). Los resultados del espectro Raman permiten deducir que el catión Kr₂F₃⁺ tiene una estructura asimétrica de la forma FKr⁺ ... FKrF, (376).

Cuando se sometieron a reacción el KrF₂, el SbF₅ y XeF₆, en razón molar 1:1:1 y 0°C, se formó el compuesto XeF₆·SbF₅. Esto demuestra que el XeF₆ es un mejor donador de fluor que -

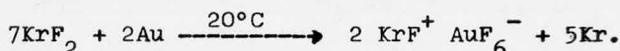
el KrF_2 y que el primero sustituye al segundo en la formación de complejos de este tipo, (271).

En esta reacción también se obtiene el aducto $\text{KrF}_2 \cdot \text{XeF}_6$ que es un sólido cristalino e incoloro, con punto de fusión de 41°C y una presión de vapor de 11 mm Hg a 20°C . Su naturaleza molecular se estableció por espectro IR, (271).

7.2.1.- Preparación de $\text{KrF}^+ \text{AuF}_6^-$, (377). ✓

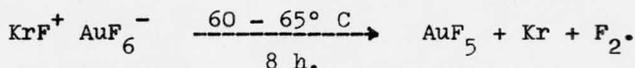
Este compuesto se obtiene tratando el KrF_2 con polvo de oro elemental disuelto en HF, a 20°C . El exceso de KrF_2 y del solvente se eliminan extrayendo los vapores a 0°C .

La reacción es:



El producto es un sólido ligeramente amarillo. Es soluble en HF dando una solución de color amarillo pálido. Tiene un poder oxidante muy grande. Reacciona rápidamente con oxígeno gaseoso, a temperatura ambiente, para dar el compuesto $\text{O}_2^+ \text{AuF}_6^-$. Oxida al Xe hasta XeF_5^+ .

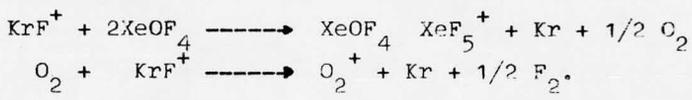
La pirólisis de la sal $\text{KrF}^+ \text{AuF}_6^-$ da AuF_5 puro, según la reacción, (377):



El AuF_5 al reaccionar con un exceso de XeF_6 en HF ó BrF_5 produce la sal $\text{Xe}_2\text{F}_3^+ \text{AuF}_6^-$.

El $\text{NO}^+ \text{AuF}_6^-$ se preparó por reacción de NOF en exceso con AuF_5 en HF.

Las sales de KrF^+ al reaccionar con XeOF_4 dan lugar a la formación de $\text{XeOF}_4 \cdot \text{XeF}_5^+$, según las reacciones, (377):



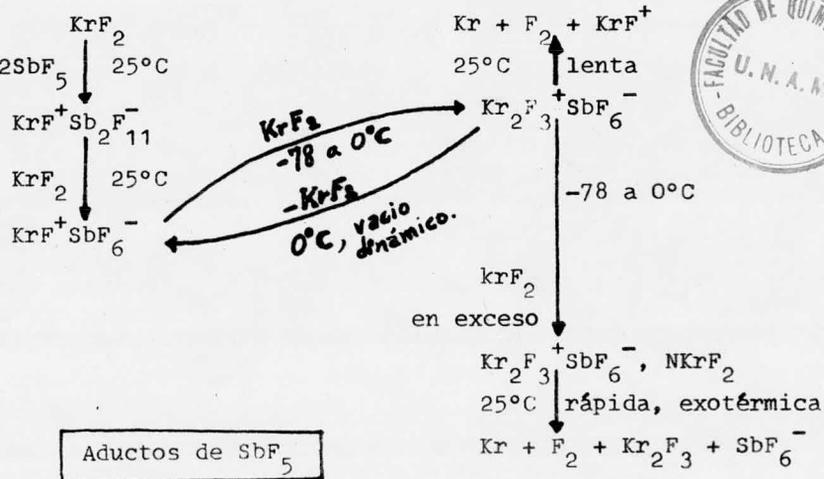
y no se produce el catión XeOF_5 como antes se supuso en (237).

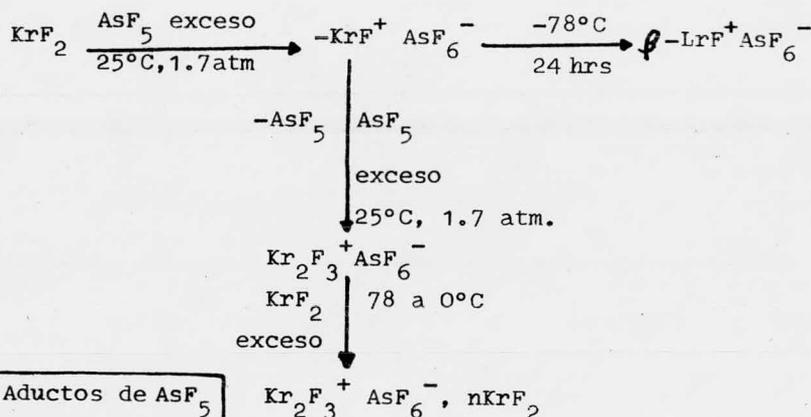
Las causas ya indicadas (377) son muy importantes para el futuro desarrollo de la química del difluoruro de kriptón, pues además las sales de KrF^+ oxidan al yodo hasta IF_7 (374) y al BrF_5 hasta BrF_6^+ , (376).

7.2.2.- Preparación de $\text{KrF}_2 \cdot \text{VF}_5$.

El KrF_2 y un exceso de VF_5 se subliman dentro de un reactor de cuarzo mantenido a una temperatura de -196°C . Luego se calienta la mezcla lentamente. La mezcla sólida funde un poco antes de la temperatura ambiente para dar un compuesto líquido incoloro. Se identificó por espectro IR, asignándole la fórmula $\text{KrF}_2 \cdot \text{VF}_5$, (378).

7.3.- Esquema de reacción para la obtención de sales del difluoruro de kriptón con SbF_5 y con AsF_5 , (376).





7.4.- Otros compuestos químicos del kriptón.

7.4.1.- Tetrafluoruro de kriptón, KrF_4 .

Grosse y otros (379) aseguran haber preparado el KrF_4 mediante descarga eléctrica sobre una mezcla de Kr y F_2 gaseosos; pero otros investigadores no han podido prepararlo por el mismo método (363), por lo tanto no se puede asegurar su existencia.

Streng y Grosse (380) encontraron que su hipotético KrF_4 se hidroliza en agua produciendo una solución fuertemente oxidante con un porcentaje de KrO_3 .

7.4.2.- Trióxido de kriptón, KrO_3 .

Se han hecho intentos para identificar este óxido mediante estudios del efecto Mössbauer en el decaimiento β de ^{83}Br incorporado en el bromato de potasio, (381,383). Por la misma técnica se observó una línea de resonancia de 2mm/seg; que corresponde a la unión $^{83}\text{Kr}-\text{O}$, al estudiar la desintegración en SeO_2 y $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$, según la reacción, (384):



Si existe el KrO_3 es muy inestable, (384).

4.3.- Se han hecho estudios teóricos sobre la molécula KrClF no se considera realmente como un compuesto químico del kriptón, en el sentido convencional del término; más bien debe considerarse ésta como molécula tipo Van der Waals, (385).

Recientemente se han preparado y estudiado los llamados kriptonatos; los cuales se pueden considerar generalmente como nitratos del kriptón. Su importancia se debe al uso que se hace en radioquímica, pues aquí se utiliza el kriptón-85 que es radioactivo, (386).

Los kriptonatos se forman por la inclusión del kriptón-85 en talio, (387,388), en compuestos orgánicos derivados del azufre (389-393), hidroquinona (401); en grafito (395), plásticos (396), y otros compuestos (386,397-399).

- Compuestos químicos del radón.

El isótopo más estable del radón, Rn-222, tiene una vida media de 3.82 días.

Debido a que el radón es radioactivo solamente se estudia su química a niveles submicroscópicos.

El radón elemental es muy volátil, incluso al vacío a -78°C , y si a esta temperatura no se volatiliza generalmente se considera que hay formación de algún compuesto del radón, (390).

Después de que el radón se hace reaccionar con fluor a 0°C en recipientes de níquel, cobre, acero inoxidable ó equimol, el radón deja de ser volátil a -78°C y ni siquiera a temperaturas mayores de 230°C se puede destilar. El produc-

50

to de la reacción no reacciona con hidrógeno a 200°C pero se convierte en radón elemental a 500°C cuando reacciona con hidrógeno (400).

El radón parece que forma compuestos a temperatura am— biente con ClF_3 , KrF_2 ó fluoruros de xenón. Estas reacciones se pueden llevar a cabo en recipientes de vidrio Kel-F ó de otros metales. Se supone que la superficie del recipiente influye en la volatilidad del compuesto formado, (401).

El radón forma fluoruros por reacción con O_2F_2 a -100°C , (402), y muestras relativamente concentradas de radón reaccionan, posiblemente, con fluor líquido ó ClF_3 sólido (pero no con Cl_2) a -195°C , (401).

La oxidación de algunos microgramos de radón con BrF_3 , BrF_5 ó ClF_3 líquidos da una especie de radón no volátil solu— ble en estos líquidos, y se postula la formación de Rn^{2+} , - (403).

Mediante el método de cristalización isomórfica se estu— dia la reacción $\text{Rn} + \text{XeF}_2$ (XeF_4) y se demuestra que el pro— ducto es RnF_2 , (404).

Los compuestos no volátiles del radón se forman con - ClF_2SbF_6 , BrF_2SbF_6 , $\text{BrF}_4\text{Sb}_2\text{F}_{11}$, $\text{IF}_4(\text{SbF}_6)_3$, BrF_2BiF_6 a 25°C , (405).

En menor efectividad con KBrF_4 , CsBrF_6 , KClF_4 , RbClF_4 , BrF_2TaF_6 . Estas reacciones conducen a la formación de compues— tos del radón del tipo $\text{RnF}^+\text{MF}_6^-$ ó $\text{RnF}^+\text{M}_2\text{F}_{11}^-$ además del di— fluoruro de radón, (405).

Según Vasiliescu es posible obtener distintos compues— tos estables del radón y sus derivados, (406).

El problema de la química del radón ha sido estudiado por Stein (407), y por Avrorin (408).

Es interesante analizar los problemas para la localización de compuestos del radón. Desde el Ar hasta Xe aumenta el carácter iónico y la estabilidad de sus compuestos, igualmente decrecen los potenciales de ionización. No existe el ArF_2 , hay unión débil en KrF_2 , y la unión en XeF_2 es normal. No se conocen los compuestos ArF_4 ni KrF_4 . Se espera poder obtener RnF_2 , RnF_4 , RnF_6 e incluso RnF_8 . Solamente se ha encontrado RnF_2 , (404). Parece que la extrapolación falla aquí.

Se considera que el RnF_2 se forma con un intermedio RnF^+ debido a que el RnF_2 es altamente iónico, (409). El RnF^+ y el XeF_2 son especies divalentes de gases nobles, pero si se quiere una fluoración de éstos se necesita una gran energía de activación para el primero. Además la red cristalina iónica estabiliza al RnF^+ (mediante el F^-) y evita una mayor fluoración de éste; es decir que se bloquea, cinéticamente, en el estado divalente para una fluoración mayor. En base a todo esto Liebman (410) considera que se podría preparar el RnF_4 a partir de Rn, Xe y F_2 , y que sería tan estable como el XeF_4 ; además que el RnF_6 sería mucho menos estable que el XeF_6 , (410).

9.- Iones de los gases nobles y posible existencia de compuesto de gases raros más livianos que el kriptón.

En (411) se estudiaron teóricamente las moléculas con uniones Kr-F, Kr-O y Ar-O, y se concluye que puede manifestarse como enlaces estables haciendo posible la síntesis de compuestos que las contengan. Por extrapolación de la estabilidad de los fluoruros: RnF_2 - XeF_2 - KrF_2 - ArF_2 , y usando los potenciales de ionización de los gases nobles, se calcula la entalpía de formación, H_{298}° , para el ArF_2 y su valor demuestra la

posible existencia de ArF_2 .

Algunos cálculos muestra que el HeF_2 puede existir (412); pero otros cálculos son contradictorios con este resultado y - permiten inferir que no existen HeF_2 , HeF^+ , HeF , NeF , NeF_2 y - NeO , (413).

Los cálculos para ArF^+ y ArO indican que éstas especies - pueden ser suficientemente estables para poderse preparar; tie- nen una distancia de unión de 1.8 Å y una energía de disocia- ción de 70 Kcal/mol. Sobre estos resultados se concluye que se puede sintetizar $\text{ArF}^+\text{PtF}_6^-$, mediante la reacción del Ar gaseoso con F_2 en presencia de PtF_6 , (414).

En (415) se concluye que el ArF^+ se puede formar en la re- acción molecular iónica: $\text{F}_2^+ + \text{Ar} \rightarrow \text{ArF}^+ + \text{F}$.

Una reacción análoga con Ne y He no mostró lo mismo, inclu- so a altas energías de colisión, (415).

En base a nuevos resultados teóricos se supone que los -- iones HeF^+ , NeF^+ , HeN^+ pueden existir formando los compuestos - $\text{HeF}^+\text{SbF}_6^-$ y $\text{NeF}^+\text{SbF}_6^-$, (416). Además se muestra la existencia - de iones HeH^+ , NeH^+ , HeO^+ , ArO^+ y NeO^+ , (417); pero que no pue- den existir los iones HeT_3^+ , NeB^+ y ArB^+ , (418).

En las referencias (568-583) se discuten en forma general los compuestos de los gases nobles.

9.1.- IONES DE LOS GASES NOBLES.

Desde antes de que se obtuvieran compuestos, propiamente dichos, de los gases nobles, ya se habían hecho muchos estudios sobre la formación y propiedades de iones de estos gases, tanto solos como unidos a otros iones ó átomos de la misma familia ó de otros grupos. Para darse cuenta de la importancia que dichos iones tienen en Física Teórica y en la ciencia en general basta ver la gran proliferación de artículos que tratan del plasma - (más de 100 trabajos mensuales), llamado el cuarto estado de la materia porque presenta propiedades muy importantes y especiales, no presentes en los otros tres estados físicos.

Es importante hacer notar que no influyeron directamente - estos conocimientos, del campo de los iones de gases nobles, en el progreso sobre la preparación del primer compuesto químico - de un gas noble; sin embargo actualmente algunos resultados de estudios teóricos ó experimentales sobre iones de los gases raros pueden proporcionar valiosas pistas para descubrir nuevos e ingeniosos métodos que permitan la preparación de compuestos -- desconocidos de estos gases.

Uno de los procedimientos para producir iones de gases es mediante colisiones entre los átomos de los mismos, los cuales se aceleran a grandes velocidades para tal efecto.

Se han hecho estudios sobre las polarizabilidades estática y dinámica, el potencial medio de excitación, por el método de perturbación variacional, de los iones desde el Li^+ hasta - el Ne^{8+} , (419); también se analiza la unión entre iones de gases raros y átomos de oxígeno, hidrógeno y nitrógeno, tales como HeO^+ , NeH^+ , ArO^+ , mediante el método ab initio, (417), y se comparan los resultados con los obtenidos para HeN^+ , HeF^+ , - NeF^+ , y ArF^+ ; cada uno de estos iones tienen al menos un esta-

do estable suficiente para poder ser observado en una reacción ión-molécula. Mediante el método perturbación se ha estudiado el estado basal de los iones He^+ , HeH^{2+} , HeH^+ , He^{2+} , pero hay errores considerables en los cálculos según lo hace notar -- Mackrodt, (420). Zurba, (422), le atribuye a los orbitales $1s$ la formación de la unión en el ión HeH^+ , y calculó la energía de la misma en 19.3 Kcal/mol, mostrando así la estabilidad de este ión.

Es interesante la observación reportada por Sakurai, (421), sobre la existencia de iones RhHe^{2+} y otros iones, a una presión de gas helio de 5×10^{-5} torr y a una temperatura de 78°K ; lo cual muestra que no es difícil la obtención de este tipo de iones.

Los iones He_2^+ , Ne_2^+ , y Ar_2^+ reaccionan rápidamente con átomos de gases raros, (423); e incluso se ha reportado la reacción de Kr_2^+ con el átomo de Xe produciendo KrXe^+ y Kr, (424). El ión He_2^+ al reaccionar con átomos de Ne, en pasos sucesivos, produce iones Ne_2^+ , y átomos de helio; además ambos iones reaccionan rápidamente con moléculas diatómicas, tales como NO, O_2 , CO y N_2 , (423).

El ión HeT^+ , obtenido del decaimiento beta del tritio molecular, reacciona con gases de biciclo (n,1,0)alcanos y con iones de bicicloalquilo, mostrando un comportamiento de ácido de Brønsted y permitiendo estudiar la estabilidad y reactividad de estos iones, así como los procesos electrofílicos en fase gaseosa, (425); también este ión reacciona con alcanos, (426), cicloalcanos, (427-429), y arenos, (430-432), y con orto-, meta- y para-xilenos, (433), provocando en estos últimos una isomerización por desplazamiento 1,2-metil intramolecular.

Se han observado agrupaciones del tipo $\text{Li}^+(\text{Ne})_n$, donde n

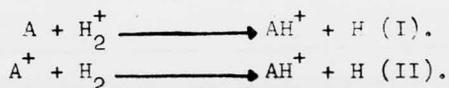
es el número de átomos que rodean al ión de litio y parece tener un valor de 6 en cada capa completa, (434). Los iones He_2^+ , Ne_2^+ , Ar_2^+ reaccionan con los iones hidruro de gases raros y se midieron las constantes y reacción correspondientes a la formación de X_2^+ , XH^+ , XH_2 y X_2H^+ (donde $\text{X}=\text{He}, \text{Ne}, \text{Ar}$) a 200°K (435,436).

Los estudios sobre la formación de los iones HeKr^+-Kr y NeAr^+-Ar sugieren que el rango de asociación de los iones simples con átomos ó moléculas es muy reducido, (437), y han permitido hacer experimentos multifacéticos sobre mecanismos de reacción entre ellos mismos.

Mediante análisis espectrométrico se han detectado iones ArHg^+ y Ar^+ , formados con descarga eléctrica a través de la mezcla de gases de argón y mercurio a baja presión, (438); también Xe^+ , Xe_2^+ , XeHg^+ , Xe_2Hg^+ , XeHg_2^+ , en gases de xenón y mercurio, (442-445); así como la formación de iones ArH_2^+ , ArCO^+ , y Ar_2^+ en mezclas de gases argón-nitrógeno y argón-monóxido de carbono sujetas a impactos electrónicos, y se han estudiado los mecanismos de reacción respectivos (439). A 300°K y 10^{-4} torr se forman iones ArNO^+ y KrNO^+ con una probabilidad de 0.8 para el primero y 0.35 para el segundo al reaccionar los átomos excitados de gases raros con moléculas de óxido nítrico, (440). La formación del ión XeCl^- se detectó al reaccionar el Xe con COCl^- a 10^{-4} torr; la energía de disociación de este anión del Xe es menor de 10 Kcal/mol, (441).

En estudios realizados sobre las reacciones de gases nobles con H_2^+ se ha observado que los diferentes potenciales de ionización de los primeros afectan los valores de las curvas de energía potencial, particularmente a la entrada del valle, donde se cruzan las curvas de las especies asociadas con las curvas de las diferentes especies cargadas, (446); de esta

forma se ve que las reacciones siguientes:



no proceden con igual velocidad, pues mientras que en la (I) la velocidad varía directamente con el número atómico del gas noble A, la (II) lo hace inversamente con el número atómico de A. Las reacciones de los gases nobles con H_2 , y sus isótopos, (447), y con el ión F^- , (416), ya han sido estudiadas ampliamente y por una gran variedad de métodos.

Es muy importante mencionar aquí los estudios realizados sobre reacciones de los gases nobles con moléculas ó iones orgánicos. Cuando se mezclan los gases Xe y H_2 con CH_3F en proporciones 400:1:100 se forman el ión CH_3Xe^+ y HF , a una presión mayor de 7×10^{-5} torr; sin embargo si en lugar del fluorometano se usa el clorometano en la razón 33:1:130 no se produce cantidad detectable de CH_3Xe^+ , sino que se forman CH_3ClH y $(CH_3)_2Cl^+$ fácilmente. La afinidad del protón de CH_3Cl es más grande que para el Xe, entonces esta reacción será endotérmica y no se puede producir el CH_3Xe^+ ; por lo mismo no se puede hacer reaccionar el kriptón con $CH_3F + H_2$, (448). Además Field y colaboradores, (449), han observado que al reaccionar Kr con metano se produce el ión CH_3Kr^+ e hidrógeno atómico, lo que está de acuerdo con lo previsto. En (448) se menciona un buen método para obtener iones orgánicos de gases raros y que son de interés.

Finalmente, se han publicado muchos artículos sobre los iones AH^+ (449-454), $AmHn^+$ (con $m=1,2$; $n=0$ a 4), (449-453, 458, 459), AX^+ (donde $X=Cl, Br, I, O$), (458), $AC_2N_2^+$, (459), A_2^+ (449, 450, 460-462), AN_2^+ , (462), y ACO^+ , (462), donde A es gas noble. Estos artículos manifiestan el marcado interés que esta materia tiene para los científicos de la Física y de la Química,

tanto teóricos como experimentales.

10.- Estructura y unión de los compuestos de los gases nobles.

El estudio detallado y riguroso de este tema necesitaría el uso de muchos conceptos teóricos y el análisis de gran cantidad de datos, experimentales y calculados, así como la revisión y -comparación de los diversos métodos matemáticos que pretenden -representar la realidad física de los compuestos aquí estudia--dos. Esto requeriría de la elaboración de otra u otras monogra--fías específicamente enfocadas sobre esta materia.

En vista de lo señalado solo se mencionan, en forma muy ge--neral, algunos conceptos teóricos sobre los modelos ó teorías usadas en la descripción y explicación de las estructuras y pro--piedades de algunos compuestos simples de los gases nobles.

Las teorías usadas para explicar las uniones que los gases nobles forman con otros elementos no constituyeron ninguna nove--dad, pues ya se habían establecido para estudiar los compuestos entre los halógenos, "ricos en electrones", y éstas sirven para el presente objetivo.

La primera aproximación se base en la versátil teoría "Va--lence Shell - Electron Pair Repulsión" (VSEPR), repulsión entre pares de electrones de valencia, la cual es aplicable para pre--decir la geometría molecular en término de todos los pares de electrones de valencia, es decir que toma en cuenta los electro--nes de unión y los de no-unión (pares solos) en una molécula, (466).

Cada par de electrones se acomoda en relación a otros pa--res, de tal manera que las repulsiones disminuyen en la siguien--te forma: par solo - par solo > par solo - par de unión > par de unión - par de unión.

En el BrF_3 los 10 electrones de valencia están acomodados en tres pares de unión y dos pares de no-unión. Los pares solos causarían, y causan, alguna distorsión (3°) respecto del plano axial.

Gillespie (467) ha usado esta teoría con mucho éxito para predecir las simetrías de gran número de compuestos del xenón.

Los difluoruros de xenón y de kriptón tienen 10 electrones de valencia (8 del gas noble y uno de cada átomo de fluor) y es tán acomodados en 5 pares: 2 de unión y 3 de no-unión como se muestra en la figura 7.

Estos 3 pares solos en el plano triangular ejercen repulsiones equivalentes sobre ambos pares de unión para formar una molé cula lineal. En forma similar no se espera distorsión, y no se encuentra, en la molécula XeF_4 .

La ligera distorsión observada en XeOF_4 (ángulo O-Xe-F de 91°) se debe a la cercanía de fuerzas repulsivas iguales entre los electrones de la unión doble Xe=O y el par solo.

La molécula de XeF_6 debería estar más distorsionada con el par solo en una cara (simetría C_{3v}) ó en el plano ecuatorial (simetría C_{2v}) como se muestra en la figura 7.

La utilidad de la teoría VSEPR, como guía para subsecuentes confirmaciones experimentales de sus predicciones sobre la geometría molecular, se debe básicamente a que no es muy rigurosa.

Esta teoría usa también el concepto de hibridación.

El xenón contribuye con orbitales 5d para formar las hibridaciones sp^3d , sp^3d^2 , y sp^3d^3 que corresponden a XeF_2 , XeF_4 y XeF_6 respectivamente. La energía de promoción $5s^25p^6$ -----
 → $5s^25p^55d^1$ puede no ser compensada del todo cuando se for-

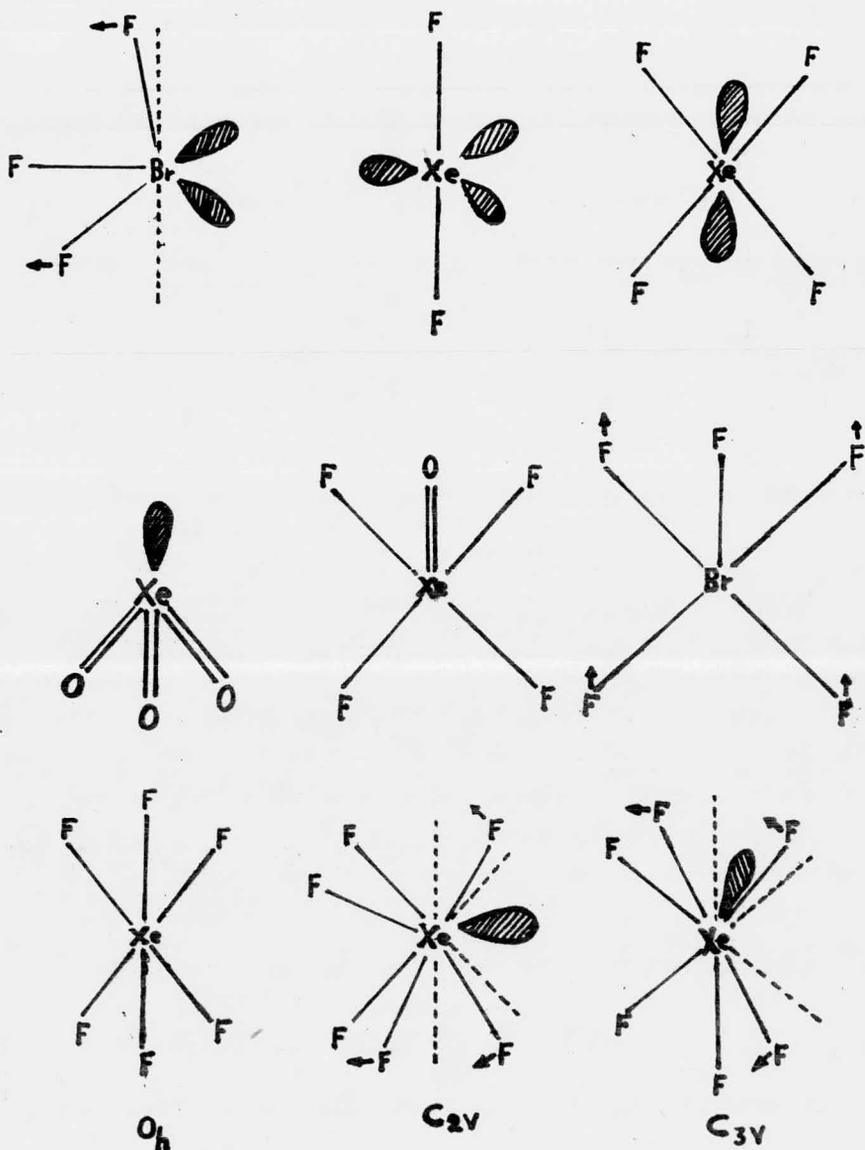


Figura 7.- Estructura de algunos compuestos de halógenos y gases nobles, según la teoría VSEPR.  significa par solo.

man las uniones Xe-F en el XeF_2 , por lo tanto estas uniones deberían ser inestables, al igual que en otros difluoruros como el KrF_2 , pero no es así. No se requiere energía promocional en p \rightarrow d para el trióxido de xenón que es tetrahédrico (hibridación sp^3), por lo cual sería más estable que los difluoruros, pero nuevamente los resultados experimentales contradicen a estas predicciones teóricas.

A pesar de estas objeciones energéticas la teoría VSEPR ha servido mucho para predecir la simetría de los compuestos del xenón.

La segunda teoría es la que interpreta estas uniones en términos de una unión de 3-centros, 4-electrones; es decir una unión σ MO deslocalizada sobre la molécula lineal FXeF , según muestra la figura 8.



Figura 8.- Unión σ MO deslocalizada en XeF_2 .

.El xenón (ó kriptón) contribuye con 2 electrones y cada fluor con uno. Los orbitales moleculares resultantes, de no-unión y de unión, acomodan 2 electrones cada uno, mientras que el orbital de antiunión está vacío.

Cada ligando de fluor esta unido efectivamente al átomo central mediante un electrón. La unión en el XeF_4 se puede consi

derar en términos de 2 conjuntos de estas uniones de 3-centros, 4-electrones; es decir para dar una molécula-cuadrada plana.

Una aproximación similar de orbitales moleculares, usando 3 conjuntos de estos tipos de orbitales moleculares supuestamente colocados en las coordenadas X, Y y Z predice la simetría octahédrica para el XeF_6 . Esta molécula tiene propiedades que no se pueden conciliar con la simetría O_h establecida para muchos-hexafluoruros conocidos; por ésto es una de las pocas moléculas pequeñas que se han estudiado con gran detalle.

Gillespie predijo una estructura distorsionada para el XeF_6 , sobre la base de la VSEPR, que parece irreal en vista del momento dipolo reportado para esta molécula: mayor de 0.03 D. Aún ésto ha sido racionalizado en términos de inversión muy rápida entre estructuras de baja polaridad.

Lo anterior se puede explicar mediante el concepto del isomerismo electrónico, el cual describe un sistema de moléculas que difieren principalmente en sus estados electrónicos respectivos, (468). Así se observa que las bandas de los espectros Raman, IR y UV dependen de la temperatura y se puede inferir que el XeF_6 tiene 3 isómeros electrónicos y sus propiedades se superponen. A 75°C cerca del 30% de las moléculas están en estado basal octahédrico, 45% tienen simetría D_{3d} (achatada por los polos) que aparecen a 450 cm^{-1} , arriba del estado basal; y el tercero de los isómeros electrónicos (cerca de 15%) tiene simetría D_{3d} (alargado hacia los polos) y aparece a 1230 cm^{-1} , arriba del estado basal, (ver figura 9).

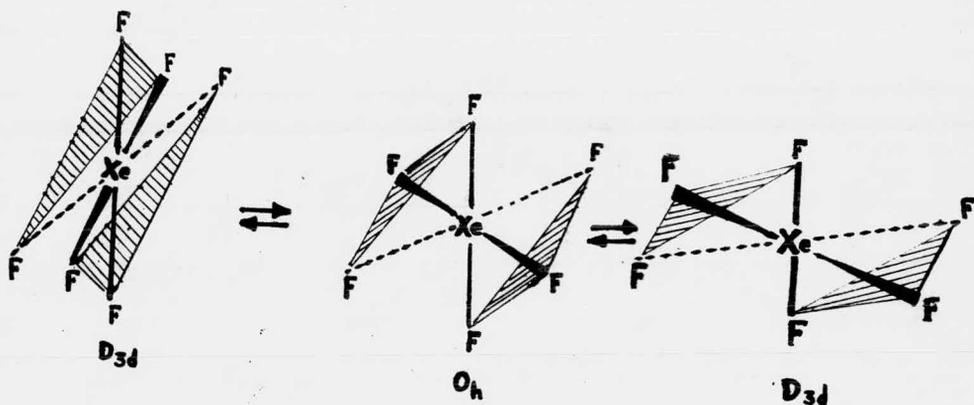


Figura 9.- Isomerismo electrónico del XeF_6 .

Sin embargo los cambios relativos de población entre los 3 isómeros electrónicos no se efectúan tan rápido al cambiar la temperatura. (468) parece una interpretación más plausible, para las propiedades del XeF_6 gaseoso, que la que supone una rápida inversión entre moléculas de otras simetrías.

Para discusiones más detalladas sobre la teoría de los compuestos de gases nobles se pueden consultar las referencias - (469-488).

TABLA IX
 PROPIEDADES FISICAS Y TERMODINAMICAS DE XeOF₄, XeO₃ Y KrF₂.

| Propiedad | XeOF ₄ | XeO ₃ | KrF ₂ |
|--|--------------------------------|-------------------|------------------|
| Peso molecular | 223.2930 | 179.2982 | 121.7968 |
| Punto de fusión, °C | -46.2, (191) | | 77, (372) |
| H ₂₉₈ (g), Kcal/mol | -6.0, (346) | 96.0, (588) | 14.4, (368) |
| S ₂₉₈ (g), cal/mol grado | 81.45, (586) | 69.09, (586) | 60.65, (589) |
| CP ₂₉₈ (g), cal/grado mol | 24.87 (586) | 14.89, (586) | 12.96, (589) |
| Energía de unión, Kcal/mol | | (Xe-O), 27, (588) | 11.7, (368) |
| H ₂₉₈ (s), Kcal/mol | | | 5.2, (372) |
| H de sublimación, Kcal/mol | | | 9.2, (372) |
| Estructura cristalina, (588): tipo de cristal | | Rómbico | Tetragonal |
| parámetros: a, Å | | 6.183 | 6.533 |
| b, Å | | 8.115 | |
| c, Å | | 5.234 | 5.831 |
| Distancia de unión, Å | (Xe-F), 1.900 (Xe-O), 1.703 | 1.74-1.77 | 1.889 |
| Momento dipolo, μ, en Debyes | 0.65 | | |

Nota: El significado de los símbolos es el mismo que en la TABLA VII I

TABLA X, (573).

DATOS ESPECTROSCOPICOS DE ALGUNCS COMPUESTOS DE XENON.

| Compuestos | Simetría | Espectros y frecuencias de vibración cm ⁻¹ . | distancia de unión, Å. | |
|--|----------------------------------|--|---------------------------|------|
| | | | Xe-F | Xe-O |
| XeF ₂ | D _h | R(g): 514.5, 213.2; IR(g): 555. | 1.98 | |
| XeF ⁺ | | R(s): 615, 617; IR(s): 615. | 1.84 | |
| XeF ⁺ SbF ₆ ⁻ | C _v | R(s): 337, 388, 141, 180. | | |
| XeF ⁺ (XeF ⁺ IrF ₆ ⁻) | | R(s): 608, 602. | 1.88 | |
| XeF ⁺ (FXeOSO ₂ F) | | R(s): 539, 532, 527, 239. | 1.94 | 2.15 |
| XeF ⁺ (2XeF ⁺ SnF ₆ ²⁻) | | IR(s): 585. | | |
| Xe ₂ F ₃ ⁺ | | R(s): 582, 591, 420. | | |
| Xe ₂ F ₃ ⁺ SbF ₆ ⁻ | C _{2v} | IR(s): 617, 584, 572, 440; R(s): 161, 171, 179, 255. | 1.90 | |
| XeF ₄ | D _{4h} | R(g): 591.3, 524, 218; IR(g): 161, 291, 586. | 1.94 | |
| XeF ₃ ⁺ (XeF ₃ ⁺ SbF ₆ ⁻) | C _{2v} | R(s): 645, 613, 569, 290, 275; IR(g): 619; IR(s) 624. | 1.85 | |
| | O _h | IR(s): 252; R(g): 613, 509. | 1.75- | |
| | | | 1.88 | |
| XeF ₆ | D _{3d} | IR(s): 630, 506; IR(s): 302, 326. | | |
| | (³ A _{2u}) | R(g): 582, 509, 69, 102. | | |
| | D _{3d} | IR(g): 599, 520. | | |

TABLA X, (continuación).

| | | | | |
|--|-----------|---|---------------|---------------|
| $\text{XeF}_5^+(\text{XeF}_5^+\text{SbF}_6^-)$ | (^3E_u) | IR(s): 352, 365; R(g): 582, 509. IR(s): 582, 550, 420. | | |
| $\text{XeF}_5^+(\text{XeF}_5^+\text{BF}_4^-)$ | C_{4v} | R(s): 650-680, 585-630, 600-640, 640-670. | 1.80- 1.85 | |
| $\text{XeF}_{11}^+(\text{Xe}_2\text{F}_{11}^+\text{AuF}_6^-)$ | | R(s): 661, 600, 593, 400, 356, 290, 111, 58. | 1.80- 1.86 | |
| XeOF_2 | C_{2v} | IR(s): 520, 490, 747, 213, 327. | 1.95 | 1.76 |
| XeO_2F_2 | C_{2v} | IR(s): 585, 848, 905, 317, 224, 324, R(s): 537, 850, 882, 205, 350. | 1.93 | 1.75 |
| $\text{XeO}_2\text{F}^+(\text{XeO}_2\text{F}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-)$ | | R(s): 595, 865, 924. IR(s): 894, 318, 361. | 1.91 | 1.73 |
| | D_{3h} | R(s): 567, 190; IR(s): 631, 806, 375. IR, R(g): 609, 916, 285, 219, 362. | 1.90 | 1.71 |
| XeOF_4 | C_{4v} | R(g): 543, 225, 576. | | |
| $\text{XeF}_2 \text{XeOF}_4$ | | R(s): 188, 125, 378, 254, 494, 532, 573, 903. | | |
| $\text{XeOF}_3^+(\text{XeOF}_3^+\text{SbF}_6^-)$ | C_{2v} | R(s) : 633, 621, 583, 944, 365, 341. | 1.86 | 1.70 |
| XeO_3 | C_{3v} | IR(g): 833, 780, 344, 317. | | 1.76 |
| $\text{XeO}_3\text{F}^-(\text{XXeO}_3\text{F}^-)$ | C_{3v} | IR, R(s): 257, 781, 822, 222, 538, 315. | 2.36 | 1.75- 1.79 |
| XeO_4 | T_d | IR(g): 879, 305, 303. R(s): 867, 767, 277 | | 1.736 |

Nota : Los símbolos usados significan: R.- espectro raman; IR.- espectro infrarrojo; (s).- sólido; (g).- gas.

TABLA XI

PROPIEDADES FÍSICAS Y CRISTALOGRAFICAS DE ALGUNOS ADUCTOS DE LOS FLUORUROS DE
XENON, (573).

| Aducto | Punto de fusión, °C. | Tipo de cristal. | a | b | c | áng. | Z | grupo puntual. |
|-------------------------------------|----------------------|------------------|--------|--------|--------|---------------------------------|----|-------------------|
| XeF ₂ ·RuF ₅ | 110-111 | Monoclínico | 7.991 | 11.086 | 7.250 | 90.68 | 4 | Ps _{1/n} |
| XeF ₂ ·2SbF ₅ | 79-80 | Monoclínico | 8.07 | 9.55 | 7.33 | 105.8 | 2 | P2 ₁ |
| XeF ₂ ·IF ₅ | 102 | Tetragonal | 7.65 | | 10.94 | | 4 | I4/m |
| XeF ₂ ·XeF ₄ | | Monoclínico | 6.64 | 7.33 | 6.40 | 92.40 | 4 | P2 _{1/c} |
| XeF ₂ ·XeOF ₄ | 29 | Tetragonal | 7.56 | | 11.36 | | 4 | I4/m |
| | 99-100 | Monoclínico | 15.443 | 8.678 | 20.888 | 90.13 | 12 | I2/a |
| 2XeF ₂ ·AsF ₅ | | Trigonal | 8.68 | | 10.70 | | 3 | |
| XeF ₄ ·SbF ₅ | 109-113 | Monoclínico | 5.50 | 15.50 | 8.85 | 120.9 | 4 | |
| XeF ₄ ·2SbF ₅ | 81-83 | Triclínico | 8.237 | 9.984 | 8.004 | 112.59 ()72.54 ()117.05 | 2 | P1 ⁻ |
| XeF ₆ ·RuF ₅ | | Rómbico | 16.771 | 8.206 | 5.617 | | 4 | Pnma |
| XeF ₆ ·PtF ₅ | 100 | Rómbico | 8.16 | 16.81 | 5.73 | | 4 | Pmn |
| XeF ₆ ·AsF ₅ | | Monoclínico | 5.886 | 16.564 | 8.051 | 91.57 | 4 | P2 _{1/c} |
| XeF ₆ ·UF ₅ | | Rómbico | 9.39 | 19.86 | 8.41 | | 8 | Pcca |
| 2XeF ₆ ·AsF ₅ | | Monoclínico | 15.63 | 8.96 | 8.37 | 91.5 | 4 | |
| 2XeF ₆ ·AuF ₅ | 145-150 | Rómbico | 9.115 | 8.542 | 15.726 | | 4 | Pnma |
| 2XeF ₆ ·PdF ₄ | 65 | Rómbico | 9.346 | 12.786 | 9.397 | | 4 | Pca2 ₁ |
| | | Monoclínico | 15.436 | 6.846 | 17.241 | 93.12 | 4 | C2/c |

CAPITULO III

USOS DE LOS GASES NOBLES Y DE SUS COMPUESTOS.

1.- PRINCIPALES USOS DE LOS GASES NOBLES.

A pesar de que los gases nobles fueron descubiertos desde finales del siglo pasado, solamente en años recientes los investigadores han tomado interés en su estudio. Del conocimiento más profundo de las propiedades de estos gases se han derivado muchas aplicaciones importantes en los diferentes campos de la ciencia pura y de la tecnología moderna.

Los usos que se mencionan son los más importantes y de mayor generalidad, donde se aprovechan las propiedades inertes de los gases nobles. Hay otras aplicaciones más ó menos sofisticadas y específicas y las que se relacionan con campos teóricos de la ciencia pura, tales como su utilización para elaborar "modelos" de sustancias en la teoría de los gases, líquidos y sólidos.

Se puede tener una idea del uso que se hace de los gases nobles, sabiendo que cada año se extraen, en el mundo --- 28 millones de metros cúbicos de argón en condiciones NTP; 68% de esta cantidad se usa como gas protector en soldadura de metales en arco eléctrico, un 28 % se utiliza como atmósfera inerte en procesos metalúrgicos, y 2 % aproximadamente se usa en bulbos eléctricos y lámparas fluorescentes. Cook (7) menciona cerca de 200 aplicaciones de estos gases.

1.1.- USOS EN ASTROFISICA.- Aquí tienen gran importancia los métodos que se basan en el argón y en el helio para determinar el origen y la edad de minerales y meteoritos. El argón y el helio tienen isótopos estables de series de decaimiento radio-

50 pag 109 59

activo y se supone que estadísticamente, la desintegración radioactiva es constante desde la formación del Universo. El uranio y el torio emiten Helio-4 (partículas alfa) cuando se desintegran, mientras que el potasio-40 se desintegra en dos isótopos estables que son el argón-40 y el calcio-40.

El método uranio-helio es el más antiguo y consiste en determinar las cantidades de uranio y de helio presentes en el material investigado para calcular la edad y origen del mismo.

El método potasio-argón es el más reciente que el anterior y de mayor aplicabilidad, pues casi todas las rocas y minerales contienen potasio, mientras que sólo pocas tienen uranio y torio, además el argón escapa de las rocas con menor facilidad que el helio debido a su mayor diámetro atómico. permitiendo una más precisa cuantificación (17,7,489).

1.2.- BURBUJAS DE GASES INERTES EN MATERIALES DE REACTORES NUCLEARES.- Los gases nobles juegan un importante papel en los daños causados por irradiación sobre los materiales usados en los reactores nucleares. Los gases He, Kr y Xe se producen en reacciones nucleares de neutrones térmicos y átomos de litio, boro, magnesio y uranio. Los gases raros a veces adquieren gran velocidad y durante el vuelo pueden causar daños ó se pueden introducir en sólidos, quedándose ahí dentro como impurezas del material. Cuando se produce gran cantidad de gases se acumulan formando burbujas y le causan deformaciones al modificar sus dimensiones. (17).

1.3.- TEORIAS MOLECULARES SOBRE LA ANESTESIA.- La investigación en Biología de los efectos de los gases nobles ha sido motivada por consideraciones prácticas. El helio tiene aplica

ciones en fisiología debido a que presentan una menor densidad que el N_2 y más baja solubilidad en agua y tejidos grasos. También se usan mezclas de helio y oxígeno para tratar pacientes con obstrucciones en la laringe y la tráquea, y sirve como atmósfera barata para los buzos; ésto último debido a que la descompresión es más rápida porque hay menor cantidad de gas disuelto en la sangre del buzo.

Los gases argón (bajo presión), kriptón y xenón causan anestesia total en el hombre, narcosis parcial en ratones y perros. El xenón sólo, ó mezclas de éste con ciclopropano y otros gases, se usa para inducir anestesia en el hombre. Se supone que estos gases forman hidratos cristalinos del tipo clatratos y éstos interactúan con las hemoproteínas formando uniones débiles, alterando con ésto el funcionamiento del cerebro, (17, 490, 491). Además el xenón se emplea para medidas hematocriticas en la sangre humana, el Xe-133 para evaluar las funciones pulmonares, flujo sanguíneo en el cerebro y músculo, velocidad de absorción de los tejidos y para estudiar los intersticios en articulaciones artríticas, (43).

1.4.- APLICACIONES EN LASERS Y MASERS.- Durante la década pasada los laser y maser se desarrollaron rápidamente y se observó que los laser de gas tienen ventajas sobre los de estado sólido; tales ventajas son: operación continua, son más monocromáticos, más estables, y tienen mayor dirección. Los lasers más antiguos de gases nobles son los que usan mezclas de He-Ne, y los más recientes usan iones de argón ó de xenón. Actualmente existen diferentes mezclas de gases usados en lasers según las necesidades y proporcionan más de doscientas longitudes de onda diferentes. Perfeccionando el maser se puede detectar mejor las señales de microondas provenientes del espacio exterior y son de gran

utilidad en comunicaciones de larga distancia por radio y televisión. Los lasers son de mucha utilidad para varias investigaciones en Física y en la navegación de aeroplanos y naves espaciales, (7,17.492-495).

1.5.- OTRAS APLICACIONES.- Hay muchas otras áreas en las que -
 tienen aplicaciones varias de las propiedades particulares de
 los gases nobles. En física nuclear se usan para llenar cámaras
 de ionización, contadores proporcionales y de Geiger-Müller, -
 porque estos gases no forman iones negativos por adhesión de -
 electrones. El helio líquido y el xenón líquido se usan en cá-
 maras de burbujas para detectar mesones y partículas gamma, (78,
 17,496-499).

El argón se utiliza en el campo de propulsión a chorro pa
 ra estudiar la ionización por ondas de choque, y el helio lí-
 quido se utiliza para condensar rápidamente el aire en un tunel,
 simulándo con ésto vientos de alta velocidad que existen a gran
 des altitudes, (78). El helio también se usa para obtener tem-
 peraturas abajo de 1°K (500,501), y para estudios de la super-
 conductividad y aisladores, (502), así como para mantener tem-
 peraturas bajas que se necesitan en los computadores. El helio
 líquido sirve en investigaciones de propiedades termodinámicas,
 tales como el calor específico, el calor latente, diagramas de
 fase, conductividad térmica; las cuales junto con las propiedades
 mecánicas como la densidad, la compresibilidad y el módulo
 de elasticidad, hacen posible entender mejor el movimiento de
 los átomos en las redes cristalinas de las sustancias, así co-
 mo el papel de estos movimientos en las propiedades generales
 de la materia; ésto es de grán ayuda para estudiar las propiedes
 de los semiconductores y el fenómeno del antiferromagnetismo. Las bajas temperaturas logradas hacen posible estudiar

la formación, preservación y propiedades de los radicales, tales como el átomo de hidrógeno, de oxígeno, de nitrógeno y de moléculas como NH, (503-506).

Se utilizan matrices inertes de Ne, Xe, Ar ó Kr para estudios de resonancia electrón-spín de los radicales libres de vinilo, propargilo y butatrienilo, (507,508), y para estudiar las reacciones orgánicas bajo la influencia de la radiación, (509).

Algunos gases nobles se usan como atmósfera inerte en soldadura mediante arco eléctrico, (7,510,511); para explorar y explotar depósitos de petróleo se usan, como indicadores, el He y el Kr-85, (512). Para estudio de superficies metálicas se usa el Ar, (513,514). En cromatografía de gases se utiliza el He y el Kr, (515,516). Como indicador en las minas de uranio es muy usado el radón, (517).

Por último las aplicaciones que la gente común más conoce son en la fabricación de lámparas fluorescentes, especiales ó comunes, y anuncios luminosos comerciales, (7,518).

En las Tablas XII y XIII se resumen las aplicaciones de los gases nobles, (7,8,17,519-545).

2.- Usos de compuestos de los gases nobles.

Los compuestos de gases nobles generalmente se usan como oxidantes muy fuertes. La oxidación casi siempre va acompañada de donación de fluor al elemento, ión ó compuesto reductor. Esta propiedad ha permitido elaborar diversos métodos analíticos que en algunos casos son más precisos y simples que otros ya desarrollados fundamentados en propiedades de otros reactivos.

Una aplicación de estos compuestos que merece destacar-

se, y que por sí sola manifiesta la enorme importancia de los compuestos de los gases nobles, es en la purificación de la atmósfera contaminada por desechos radioactivos en los reactores nucleares.

2.1.- Usos del difluoruro de xenón.

El XeF_2 se usa para oxidar los halatos hasta perhalatos; por ejemplo, ClO_3^- hasta ClO_4^- , BrO_3^- a BrO_4^- y IO_3^- a IO_4^- , (546). El rendimiento para el perclorato y el peryodato es de 93%, mientras que para el perbromato es solo de 12%.

El difluoruro de xenón se usa como reactivo analítico en la determinación de yodo. Se añade un exceso de XeF_2 a la solución que contenga I^- ó I y la mezcla se mantiene a 100°C durante 30 min. Luego se enfría y la solución se titula con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ como solución patrón, (547). La desviación relativa en este método analítico es de $\pm 2.1\%$ para la determinación de 0.9989 mg de KI, (548).

Se puede determinar carbono, hidrógeno, azufre y nitrógeno en sustancias orgánicas, previa descomposición de éstas a altas temperaturas y en presencia de XeF_2 , (549).

Este compuesto de xenón se usa para fluorar el SO_2 en presencia de compuestos de la forma MX ($\text{M}=\text{NMe}_4$, Xs, K; X=F, Cl), (550).

El XeF_2 sirve como agente fluorador de compuestos orgánicos, tales como:

- a.- Compuestos alifáticos insaturados, hexeno, propileno, y compuestos aromáticos sin adición de fluor en la cadena en alquil-bencenos.

Esto último proporciona caminos específicos para fluorar compuestos insaturados, lo que es muy difícil hacerlo en otra

forma, (551).

b.- Los 1.1.- difeniletilenos, $Ph_2C=CHR$ ($R=H, Me, F$) a temperatura ambiente en presencia de HF ó CF_3CO_2H , durante 30 min. para dar 65 - 95% de rendimiento de $Ph_2CF-CFHR$, (552).

c.- Bencenos substituidos para dar fluorobencenos, (553).

Esta reacción proporciona un camino diferente para la reacción de Balz-Schieman, se usa en la preparación de fluoruros aromáticos, (554,555).

d.- 1-fenilacetilenos, $PhC\equiv CR$ ($R=Ph, Me, Pr$). En presencia de HF se forman los 1,1,2,2,-tetrafluor-1- fenilalcanos en rendimientos mayores que el 50%. No hay evidencia de fluoración del anillo, (556).

e.- Compuestos oxigenados de arilo. En ausencia del HF los compuestos anisol, fenol, 2-noftol, veratrol, catecol, resorcinol, disueltos en CH_2Cl_2 ó eter, dan productos monofluorados. El rendimiento es de 37-71.5%, (557).

f.- Estilbeno. Este compuesto disuelto en CH_2Cl_2 y HF anhidro ó CF_3CO_2H al reaccionar con XeF_2 dá los productos $(PhCHF)_2$ y $CF_3CO_2CHPhCHFPh$, (558).

g.- Uracilo en presencia de HF anhidro, dando el 5-fluoruracilo con rendimiento de 10%, (559).

h.- Adamantano en CS_2 , de -15 hasta 20°C, dando 35% de 1-fluoradamantano, (560).

i.- Hidrocarburos ó compuestos heterocíclicos a 0-20°C, - produciendo carboxilatos de ésteres, (561).

El XeF_2 se usa como iniciador para producir politetrafluoretileno a partir de C_2H_4 en el rango de temperatura de -80°C - hasta 100°C, a 100 atm. de presión, (562).

El difluoruro de xenón se usa en lasers de alta potencia, (563), y para refinar líquidos ó aleaciones de metales, (564).

2.2.- Usos de otros compuestos de los gases nobles.

El trióxido de xenón se usa para la determinación de alcoholes primarios y secundarios, (223,564). Un exceso de XeO_3 se agrega a una solución acuosa que contenga el alcohol.

En medio neutro ó ligeramente básico la reacción es más rápida que en medio ácido.

El XeO_3 también se utiliza para determinar ácidos carboxílicos, pues los oxida hasta CO_2 y H_2O . Después se titula yodométricamente el resto de trióxido de xenón (223).

La velocidad de la reacción depende de la temperatura, pH y de la estructura del ácido orgánico. Los ácidos dicarboxílicos e hidrocarboxílicos reaccionan más rápidamente que los correspondientes monocarboxílicos. El ácido oxálico y los polihidroxiácidos se oxidan en 20 min. a temperatura ambiente, mientras que el ácido acético, maléico, succínico, y el malónico - requiere de 2 horas a $40^\circ C$. Cuando se utilizan 100 mg de ácido carboxílico la desviación estandar es de 4%, la cual disminuye hasta 1% para cantidades mayores a los 250 Mg de ácido orgánico, (223).

El difluoruro de kriptón se usa en lasers, (565).

El incremento en la utilización de la energía atómica para producir electricidad ha causado una alarmante contaminación radioactiva del medio ambiente. Además los desechos radioactivos representan un problema básico en la producción de energía termonuclear, pues la descomposición de los desechos de kriptón tarda 10.76 años y los del xenón 9.27 días.

Este problema es todavía más complejo en relación a la perspectiva de desarrollo de los reactores nucleares a base de neutrones ligeros.

El éxito en el desarrollo de la química de los gases nobles abre un nuevo camino para su utilización, en vista de la gran variedad de sus compuestos. Los primeros éxitos son las reacciones del O_2SbF_6 con el xenón formándose el compuesto $XeF^+Sb_2F_{11}^-$, (566).

Repetiendo cinco veces esta reacción a 23-25°C se logró eliminar prácticamente todo el xenón de la atmósfera.

Una reacción análoga con radón permitió limpiar la atmósfera de los restos uránicos, (566). La oxidación del Rn y del Xe se puede obtener con ayuda de los compuestos K_3NiF_6 , K_2NiF_6 , Cs_2CoF_6 , K_3CuF_6 , $CsAgF_4$, Cs_2AgF_6 y otros, (567, 463, 464).

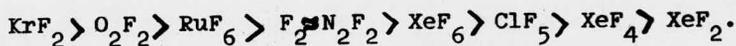
La oxidación del Xe y Rn radioactivos se logra, a 25°C, por acción del $N_2F_3SbF_6$; el $N_2F_3Sb_2F_{11}$ solamente oxida al Rn, a 25 - 100°C, (465).

Debido a la poca estabilidad de los compuestos del kriptón, la cual disminuye por acción de la radiación ionizante, hay serios problemas para su utilización. Este problema se agudiza aún más por la elevada capacidad de oxidación que tienen estos compuestos, lo cual obliga a la búsqueda de fluoroxidantes inorgánicos capaces de oxidar al kriptón.

Stein (566) observó que el catión O_2^+ presente en O_2SbF_6 podía oxidar al kriptón y formar $KrF^+Sb_2F_{11}^-$. En base a resultados teóricos basados en los potenciales de ionización se predice que el Kr-85 interactúa con el catión N_2F^+ , (567). Así el problema de la química radioactiva del Xe y del Kr está fuertemente relacionada con las propiedades fluorantes de

los compuestos de estos elementos.

Los experimentos relativos a estas propiedades, así como como los valores de la energía de disociación, conducen a siguientes series de compuestos, ordenados según su capacidad de donar fluor:



Esta serie es muy importante para cualquier uso que se haga de los compuestos de los gases nobles.

TABLA XII.- RESUMEN DE APLICACIONES DE GASES NOBLES.

| Area de conocimiento. | Gases. | | | | | Radioactivos. | | |
|---|--------|----|----|----|----|---------------|--------|--------|
| | He | Ne | Ar | Kr | Xe | Kr-85 | Xe-135 | Rn-222 |
| Anuncios luminosos. | + | + | + | | | | | |
| Aeroplanos y globos. | + | | | | | | | |
| Anal. químico: espectroscopía de emisión. | + | | + | | | | | |
| Cromatografía de gases. | + | | + | | | | | |
| Métodos especiales de anal. | | | + | | | | | |
| Espectroscopía de rayos-X. fluorescencia | + | | | | | | | |
| Atmósferas protectoras y especiales. | + | | + | | | | | |
| Medicina y Biología. | + | | | + | + | + | | + |
| Atmósferas para respirar. | + | + | | | | | | |
| Atmósferas p/reacc. químicas. | + | | + | + | + | | | + |
| Criogénia. | + | + | + | | | | | |
| Corte de metales. | + | | + | | | | | |
| Determinación de densidad de sólidos. | + | | | | | | | |

TABLA XII. (continuación).

| Area de conocimiento. | Gases. | | | | | Radioactividad. | | |
|--|--------|----|----|----|----|-----------------|--------|--------|
| | He | Ne | Ar | Kr | Xe | Kr-85 | Xe-135 | Rn-222 |
| Estudios grales. del electron. | + | + | + | + | + | + | | |
| Detector de rad., contadores | + | + | + | | + | | | |
| Elim. de flamabilidad, de ex-- plosiones. | + | | + | | | | | |
| Extintidor de fuego. | + | | | | | | | |
| Pistolas de helio. | + | | | | | | | |
| Medio transmisor de calor. | + | + | | | | | | |
| Detección de escape de gas. | + | | + | | | + | | |
| Fuente de luz. | + | + | + | + | + | + | | |
| Lubricación por gas. | + | | | | | | | |
| metalurgia | + | | + | | | | | |
| Plateado de metales. | + | | + | | | | | |
| Compresión de líquidos. | + | | | | | | | |
| Fuentes de radiación. | + | + | | | + | | + | + |
| Propulsión de cohetes. | + | | | | | | | |
| Elim. de carga estática. | | | | | | + | | |
| Medición de superficies. | + | | | + | | | | |
| Producción de temp. alta. | + | | + | | | | | |

TABLA XII.- (continuación)

| Area de conocimiento. | Gases. | | | | | Radioactividad. | | |
|-------------------------------|--------|----|----|----|----|-----------------|--------|--------|
| | He | Ne | Ar | Kr | Xe | Kr-85 | Xe-135 | Rn-222 |
| Termómetro de gas. | + | | | | | | | |
| Determinación de espesores. | | | | | | + | | |
| Trazadores gaseosos. | + | | | | | + | | |
| Sodadura de metales por arco. | + | | + | | | | | |
| Túneles de viento. | + | | | | | | | |

TABLA XIII.- Uso de gases nobles para llenar lámparas de va
rias clases.*

| | He | Ne | Ar | Kr | Xe |
|---------------------------|----|----|----|----|----|
| Lámparas incandescentes | | | | | |
| Lámparas infrarrojas | | | + | + | |
| Lámparas de proyector | | | + | | |
| Lámparas fluorescentes | | + | + | + | |
| Lámparas señales lum. | + | + | + | + | + |
| Lámparas de vap. Hg. | | | + | | |
| Lámparas de "sol". | | | + | | |
| Lámparas de ozono. | | | + | + | + |
| Lámparas fotoquímicas | | | + | | |
| Lámparas germicidas | | | + | | + |
| Lámparas de arco Hg-Xe. | | + | + | | + |
| Lámparas UV | | | + | | + |
| Lámparas de arco de Xe. | | | | | + |
| Lámparas de arco de Zr. | | | | | + |
| Lámparas de estroboscopio | | + | | | |

* .- Las lámparas se llenan con gas para evitar la vaporización del filamento a muy altas temperaturas.

CONCLUSIONES.

A riesgo de incurrir en esquematizaciones, pero con el fin de dar mayor claridad sobre el asunto, se pueden enumerar las conclusiones siguientes:

1).- Toda analogía ó modelo teórico desempeña un papel relevante en el desarrollo de la ciencia, pues solo se pueden explicar los conocimientos nuevos utilizando términos ya conocidos. Además, cualquier modelo teórico es una aproximación a la realidad, por el hecho que se origina al tratar de interpretar los datos obtenidos hasta la fecha en que éste se elabora. Por lo tanto, la aplicación del modelo y de las reglas derivadas del mismo, tiene limitaciones que le hacen carecer de un carácter final y absoluto. Si no se tiene en cuenta lo anterior se puede caer en conclusiones falsas que frenan el desarrollo científico (v. gr. la regla de octeto ó la tendencia de los elementos reactivos para adquirir la configuración de un gas noble).

2).- Se debe aprender la importante lección dada por las brillantes investigaciones sobre el descubrimiento de los gases nobles y la existencia de sus compuestos. En ambos casos se aprovecharon los resultados de otras investigaciones y se planearon experimentos con actitud crítica y científicamente fundamentados. Así, cuando se detectó una diferencia entre la densidad del nitrógeno proveniente del amoníaco y el de la atmósfera, no se trató de ignorar este resultado sino que se investigó mas sobre el mismo dentro de un contexto científico y usando los datos y teorías de la época; ésto dió como consecuencia el descubrimiento de los gases nobles. En el segundo caso, la obtención de compuestos de dioxigenilo abrió las puertas para investigar la formación de compuestos de gases nobles, planeando rigurosamente los experimentos y sin hacer

caso de prejuicios existentes en la época. Todo esto es un ejemplo del uso adecuado del método científico que debe prevalecer en la ciencia actual.

3).- La tabla periódica usada actualmente no ha sido violada por la aparición de compuestos químicos de los gases nobles; sino que se ha consolidado y fortalecido.

4).- No existe antagonismo entre ciencia pura y aplicada, sino que ambas se complementan y crecen en una relación dialéctica. Por ejemplo, se pudieron preparar los primeros compuestos de los gases nobles gracias al desarrollo de métodos tecnológicos, los que permitieron la obtención de éstos gases en cantidades suficientes para hacer experimentos clasificados como de interés puramente científico. Los resultados obtenidos favorecieron el perfeccionamiento, por decirlo así, de los mismos métodos.

Esto se ve mas claramente si se analiza el desarrollo de la tecnología en la producción, manejo y transportación del fluor, que a su vez fue utilizado en la preparación de muchos compuestos de los gases nobles. En los países en que esta tecnología está desarrollada es donde se hace la mayor cantidad de investigaciones de este tipo. De ahí se deriva otra conclusión tan importante como las otras; a saber, que cualquier país en desarrollo debe implementar su propia tecnología si quiere tener un buen desarrollo científico e independiente. Igualmente vale la afirmación en sentido inverso.

Basta con ver la aplicación que tiene el Xe, Kr, Rn, y sus compuestos en la tecnología nuclear para constatar que la ciencia clasificada como pura y la ciencia aplicada están indisolublemente ligadas en su desarrollo.

5).- Por último se debe señalar que las diferentes etapas

del progreso científico y tecnológico, y sus problemas específicos, son superadas, en el sentido dialéctico del término, por el propio desarrollo de esta ramas del conocimiento humano. Para ejemplificar, tomemos el caso de los problemas de contaminación radioactiva del ambiente por el uso de reactores nucleares; la cual puede ser controlada, en parte, por la utilización de los compuestos de radón. Esto no significa que se confie ciegamente en que la solución a los diferentes problemas derivados de la tecnología vendrá por sí sola, sino que se debe actuar con profundo sentido crítico al planificar cualquier actividad científica, llámese ésta pura ó aplicada.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Hyman, H. H., Noble Gas Compounds. Univ. of Chicago Press, --
Chicago, (1963).
- 2.- Travers, W. M., Discovery of the Rare Gases. Edward Arnold, --
London, (1928).
- 3.- Kannuluik, W. G., E. H. Corman, Proc. Roy. Soc. London, 65 -
B, 701, (1952).
- 4.- Johnson, H. L., E. R. Grilly, J. Chem. Phys. 14, 233, (1946).
- 5.- Herzberg, C., Atomic Structure and Atomic Spectra. 2nd. Ed.,
Dover, New York, (1944).
- 6.- Paschen, F., R. Götze, Seriengesetze der Linienspektren, --
Springer, Berlin, (1922).
- 7.- Cook, G. A., Argon, Helium and the Rare Gases. Vol.I, Inters-
cience Pub., New York, (1961).
- 8.- Thomsen, J. Z., Anorg. Chem. 9, 283, (1895).
- 9.- Spitsyn, V. I., M. N. Lomonosov, Atomic Energy Rev. 7(3), --
153-180, (1969).
- 10.- Proceedings of the 1976 Sussex Symp., Sussex University, U.K.,
August 23-25, 1976. Superfluid ³He. Physica B+C (Europhysics-
Journal) 90(1), 1-107, (1977).
- 11.- Mermin, N. D., D. M. Lee, Superfluid helium-3. Sci. Am. 235,
56-60, (1976).
- 12.- Handbook of Chemistry and Physics. Editor: Robert C. Weast. -
53rd ed. 1972-1973. CRC Press, a div. of the Chemical Rubber
Co., Cleveland, Ohio, (1972).
- 13.- Yaws, C. L. et al., Physical and thermodynamics properties. -
Chem Eng. 82, 87-94, (1975).
- 14.- Taylor, A. H., Chem. Eng. (N. Y.), 80(23), 27-31, (1973).
- 15.- Gotoh, Keishi. Nature (London), Phys. Sci., 231(22), 108-10,
(1971).
- 16.- Bing-Man Fung, J. Phys. Chem. 69, 596, (1965).
- 17.- Smith, B. L., Contemp. Phys. 12(2), 105-32, (1971).
- 18.- Lyons, L. E., M. G. Sceats, Chem. Phys. Lett., 6(3), 217-20,
(1970).
- 19.- Pimentel, G. C., R. D. Spratley, J. Am. Chem.Soc. 85, 826, -
(1963).

- 20.- Pimentel, G.C., R. D. Spratlev, *Science* 143, 674, (1964).
- 21.- Weber, W. J., J. De Graef, *Ned. Tijdschr. Natuurk.* 40 (2), - 183-9, (1974).
- 22.- Vindyukov, P. M. et al., *Vondn. Resur.* (5), 158-69, (1974).
- 23.- Lupton, J. E., H., Craig, *Earth Planet Sci. Lett.* 26 (2), - 133-9, (1975).
- 24.- Fisher, D. E., *Nature (London)*, 256(5513), 113, (1975).
- 25.- Nikonov, V. N., *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Geol.* (8), 79-84, (1973).
- 26.- Musichenko, N.J., I. I. Slavyagina, *Vses. Nauk. Issled. Inst. Yad. Geofiz. Geokhim.* (6), 212-24, (1970).
- 27.- Zhironov, K. K., et al., *Geokhimiya* (4) 447-59, (1972).
- 28.- Murich, A. T., *Geokhimiya* (11), 1738-43, (1973).
- 29.- Sali, A. V., R. Razved, *Neft. Gazov. Mestorozhd*, 10, 37-40, (1973).
- 30.- Bieri, R. H., et al., *J. Geophys. Res.* 75(33), 6731-5, (1970).
- 31.- Tomasz, S., *Gospod. Poliwami Energ.* 22(6), 12-15, (1974).
- 32.- Dymond, J., L. Hogan, *Geophys. Res.* 76(6), 877-9, (1974).
- 33.- Bieri, R. H., *Earth. Planet Sci. Lett.* 10(3), 329-33, (1971).
- 34.- Moore, C. A., B. Esfandiari, *Advan. Geophys.* 15, 1-57, (1971).
- 35.- Nikonov, V. F., *Angew. Geol.* (7-8), 366-72, (1970).
- 36.- Henneck, E. W., et al., *J. Geophys. Res.* 80(20), 2931-4, -- (1975).
- 37.- Brandt, S. B., et al., *Ezheg. Inst. Geokhim., Sib. Otd., - Akad. Nauk. SSSR* 269-75, (1970).
- 38.- Levskii, L. K., et al, *Geokhimiya* (5), 515-22, (1971).
- 39.- Zhironov, K. K., M. P. Kravchenko, *Geokhimiya* (11), 1349-56, (1970).
- 40.- Unruh, C. M., U. S. At. Energy Comm. 1970, BnW1-SA-3665, 16 pp. *Nucl. Sci. Abstr.* 25(8), 18080, (1971).
- 41.- Pannetier, R., *Comm. Energ. At., (Rep.)* 1970, CEA-CONF-1550, 39 pp. *Nucl. Sci. Abstr.* 24(23), 48460, (1970).
- 42.- Boulos, M., O. K., *Manuel, Science* 174(4016), 1334-6, (1971).
- 43.- Ionescu, L.G., *Rev. Roum. Chim.* 18(10), 1731-47, (1973).

- 44.- Kuroda, P. K., et al., J. Geophys. Res. 79(26), 3981-92, - (1974).
- 45.- Henneck, E. W., O. K., Manuel, Nature (London) 256 (5515), 284-7, (1975).
- 46.- Chirkov, A. M., Bgull. Vulkanol. Sta., Akad. Nauk. SSSR 49, 99-102, (1973).
- 47.- Nesterov, K. V., et al., Okhr. Prir. Mold. 12, 64-7, (1974).
- 48.- Shul'ga, F. I., Mater. Geol. Polezn. Iskop. Buryat. ASSR - 15, 179-8, (1972).
- 49.- Dzhaliasvili, V. G., et al., Sb. Tr., Gos. Nauch. Issled. Inst. Kurortol. Fizioter., Tiflis. 7, 219-40, (1969).
- 50.- Sultankhodzhaev, A. N., et al., Uzb. Geol. Zh. 18(2), 44-9, (1974).
- 51.- Yakubov, A. A., et al., Izv. Akad. Nauk. Azerb. SSSR. Ser. Nauk. Zemle, (1), 15-19, (1971).
- 52.- Kasimov, Kh. K., Uzb. Geol. Zh. 17(2), 16-18, (1973).
- 53.- Berthelot, M.P.E., Compt. Rend., 120(235), 581-1316, (1895).
- 54.- Oddo, G., Gazz. Chim. Ital., 63, 380, (1933).
- 55.- Schloesing, T., Compt. Rend., 123, 337, (1896).
- 56.- Villard, P., Compt. Rend., 123, 337, (1896).
- 57.- Forcrand, R. de., ibid., 137, 959, (1902).
- 58.- Forcrand, R. de., ibid., 176, 335, (1923).
- 59.- Forcrand, R. de., ibid., 181, 15, (1925).
- 60.- Stackenlberg, M. von, Naturwis, 36, 327, 359, (1949).
- 61.- Stackenlberg, M. von, Z. Elektrochem., 58, 169, (1954).
- 62.- Stackenlberg, M. von, ibid., 58, 25, (1954).
- 63.- Stackenlberg, M. von, ibid., 58, 104, (1954).
- 64.- Chernick, C. L., Rec. Chem. Progress, 24, 139, (1963).
- 65.- Damianovich, H., Anales Soc. Espan. Fis. Quím. 26, 365, - (1928).
- 66.- Chem. Abstr., 23, 1537, (1929).
- 67.- Damianovich, H., J. J., Trilliant, Compt. Rend., 188, 991, - (1929).
- 68.- Waller, J. G., Nature, 186, 429, (1960).
- 69.- Yost, D. M., A. L., Kaye, J. Am. Chem. Soc., 55, 3890, (1933).

- 70.- Krefft, H., R., Rompe, Z. Physik, 73, 681, (1941).
- 71.- Heller, R., J. Chem. Phys., 9, 154, (1941).
- 72.- Thomas, G., L., Herman, Comp. Rend., 229, 1313, (1949).
- 73.- Jacobson, H. C., Phys. Rev., A 4, 1363, (1971).
- 74.- Ionescu, L. G., Attempts to study the interactions of leguminous hemoglobin with N₂ and Xe; Doctoral dissertation, New - Mex. State Univ., Las Cruces, N. M., April, (1970).
- 75.- Powell, H. M., J. Chem. Soc., 298, 300, 468, (1950).
- 76.- Mandelcorn, L., Chem. Rev., 59, 827, (1959).
- 77.- Stackelberg, M. Von, et al., Z. Elektrochem., 58, 40, (1954).
- 78.- Stackelberg, M. Von, ibid., 58, 99, (1954).
- 79.- Stackelberg, M. Von, ibid., 62, 130, (1958).
- 80.- Claussen, W. F., J. Chem. Phys., 19, 259, 1425, (1951).
- 81.- Bartlett, N., Proc. Chem. Soc., 218, (1962).
- 82.- Weinstock, B., E. E., Weaver, C. P., Inorg. Chem. 5, 2189, - (1966).
- 83.- Frlec, B., et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 2521, (1970).
- 84.- Klimov, V. D., et al., Tesis Dokladov, 4, (1968).
- 85.- Weinstock, B., J. G., Malm, J. Inorg. Nucl. Chem., 2, 380, - (1956).
- 86.- Falconer, W. E., Sunder, W. A., ibid., 29, 1380, (1967).
- 87.- Schreiner, F., et al., J. Phys. Chem., 72, 1162, (1968).
- 88.- Khuyoretskii, V. M., V. A., Shpanskii, Dokl Akad. Nauk SSSR, 155. 379, (1964).
- 89.- Baker, B. G., Fox, D. G., Nature, Lond. 204, 466, (1964).
- 90.- Davis, B. H., et al., J. Catal., 10, 266, (1968).
- 91.- Smith, D. F., cfr. 1, p.39.
- 92.- Groz, P., et al., Kozlemy, 13, 283, (1965).
- 93.- Groz, P., et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 909, (1966).
- 94.- Kirin, I. S., V.I., Tikhonov, Radiokhimiya, 9, 395, (1967).
- 95.- Weeks, J. L., et al., J. Am. Chem. Soc., 84, 4612, (1962).
- 96.- Weeks, J. L., et al., Inorg. Syn., 8, 260, (1966).
- 97.- Streng, L. V., A. G., Streng, Inorg. Chem., 4, 1370, (1965).
- 98.- Holloway, J. H., Chem. Comm., 22, (1966); J. Chem. Educ., - 43, 202, (1966).

- 99.- Williamson, S. M., *Inorg. Syn.*, 11, 147, (1968).
- 100.- Binenboym, J., et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 2863, - (1968).
- 101.- Meinert, H., S., Rüdiger, *Ztschr. Chem.*, 7, 239, (1967).
- 102.- Morrow, S. I., A.R., Young, *Inorg. Chem.*, 4, 759, (1965).
- 103.- Streng, A. G., *Can. J. Chem.*, 44, 1476, (1966).
- 104.- Hoppe, R., et al., *Ang. Chem. Int. Edn.*, 1, 599, (1962).
- 105.- Hoppe, R., et al., *Z. anorg. allgem. Chem.*, 324, 214, (1963).
- 106.- Milligan, D. E., D., Sears, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 823, - (1963).
- 107.- Sinelnikov, S. M., et al., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 2806, (1968).
- 108.- Miller, G. H., J. R., Dacy, *J. Phys. Chem.*, 69, 1434, (1965).
- 109.- Mackenzie, D. R., R. H., Wiswall, *Inorg. Chem.*, 2, 1064, - (1963).
- 110.- Mackenzie, D. R., R. H., Wiswall, cfr. 1, p.81.
- 111.- Lavroskaya, G. K., et al., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 154, 1160, (1964).
- 112.- Seery, D. J., D., J. Britton, *Phys. Chem.*, 70, 4074, (1966).
- 113.- Cleaver, C. S., *Us Patent* 3,326, 638; 20 June (1967).
- 114.- Marin, A. N., et al., *Radiokhimiya*, 7, 629, (1965).
- 115.- Kamemoto, Y., *Nippon Kagaku Zasshi*, 86, 648, (1965).
- 116.- Wilson, E. G., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 813, (1963).
- 117.- Pysh, E. S., et al., *J. Chem. Phys.*, 40, 2018, (1964).
- 118.- Svee, H. J., G. D., Flesch, *Science*, 142, 954, (1963).
- 119.- Hindman, J. C., A., Svirmickas, cfr. 1. p. 251.
- 120.- Brown, J. H., et al., cfr. 1, p. 263.
- 121.- Rutenberg, A. C., *Science*, 140, 993, (1963).
- 122.- Jameson, C. J., H. S., Gutowsky, *J. Chem. Phys.*, 40, 2285, (1964).
- 123.- Chernick, C. L., et al., *Phys. Lett.*, 5, 103, (1963).
- 124.- Perlow, G. J., M.R., Perlow, *Rev. Mod. Phys.*, 36, 353, (1964).
- 125.- Hinderman, D. K., W. E., Falconer, *J. Chem. Phys.*, 50, 1203, (1969).

- 126.- Kasnetsova, L. A., et al., Vest. Mosk. Univ. Ser. (II) - Khim., 19, 19, (1964).
- 127.- Meinert, H., G., Z. Kauschka, Z. Chem., 9, 114, (1969).
- 128.- Morrison, J. D., et al., J. Chem. Phys., 49, 959, (1968).
- 129.- Hyman, H. H., L. A., Quarterman, cfr. 1, p. 275.
- 130.- Nikolaev, A. V., et al., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 186, 1331, (1969).
- 131.- Shieh, T. C., et al., J. Am. Chem. Soc., 86, 502, (1964).
- 132.- Bartlett, N., F. O., Sladky, Chem. Comm., 1046, (1968).
- 133.- Gard, G. L., et al., cfr. 1, p. 109.
- 134.- Johnston, H. L., R., J. Woolfolk, J. Chem. Phys., 41, 269, (1964).
- 135.- Shaw, M. J., et al., J. Am. Chem. Soc., 91, 1563, (1966).
- 136.- Sladky, F., Angew. Chem., 81, 330, (1969).
- 137.- Bartlett, M., et al., Chem. Comm., 703, (1969).
- 138.- Sladky, F., Angew. Chem., 81, 536, (1969).
- 139.- Martin, D., C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C 265, 919, (1967).
- 140.- Meinert, H., et al., Z. Chem., 7, 111, (1967).
- 141.- Meinert, H., S., Rudiger, ibid., 9, 35, (1969).
- 142.- Meinert, H., S., Rudiger, ibid., 7, 239, (1967).
- 143.- Meinert, H., G., Kauschka, ibid., 9, 70, (1969).
- 144.- Meinert, H., U., Gross, ibid., 8, 343, (1968).
- 145.- Claassen, H. H., et al., J. Am. Chem. Soc., 84, 3593, (1962).
- 146.- Claassen, H. H., et al., German Patent 1,179,917(1964); US Patent 3, 183,061(1965).
- 147.- Malm, J. G., C. L., Chermick, Inorg. Syn., 8, 254, (1966).
- 148.- Slivnik, J., et al., Croat. Chem. Acta, 34, 187, (1962).
- 149.- Holloway, J. H., R. D., Peacock, Proc. Chem. Soc., 389, - (1962).
- 50.- Templeton, D. H., et al., J. Am. Chem. Soc., 85, 242, (1963).
- 51.- Kirschenbaum, A. D., et al., ibid., 85, 360, (1963).
- 52.- Bohinc, M., et al., Inst. Josef Stefan, IJS Rep. 1972, - R-610, 6 pp.
- 53.- Bohinc, M., J., Slivnik, Vest. Slov. Kem. Drus., 20(1-4), 9-12, (1973).

- 154.- Smalc, A., et al., J. Fluorine Chem., 8(1), 95-6, (1976).
- 155.- Jorter, J., et al., J. Am. Chem. Soc., 85, 815, (1963).
- 156.- Brown, T. H., et al., Science, 140, 178, (1963).
- 157.- Wade, C. G., J. S., J. Waugh, J. Chem. Phys., 40, 2063, (1964).
- 158.- Streng, A. G., et al., cfr. 1, p. 73.
- 159.- Schumacher, E., M., Schaefer, Hely.Chim. Acta, 47, 150, - (1964).
- 160.- Chernick, C. L., et al., Science, 138, 136, (1962).
- 161.- Falconer, W. E., J. R., Morton, Proc. Chem. Soc., 95, (1963).
- 162.- Martin, D.; C. R., 268 C, 1145, (1969).
- 163.- Marific, S., Z., Veksli, Croat. Chem. Acta, 34, 189, (1962).
- 164.- Dudley, F. B., et al., Inorg. Chem., 2, 228, (1963).
- 165.- Malm, J. G., et al., J. Am. Chem. Soc., 85, 110, (1963).
- 166.- Weaver, E. E., et al., ibid., 85, 111, (1963).
- 167.- Malm, J. G., et al., U S Patent 3,192,016; 29 June, (1965).
- 168.- Chernick, C. L., J. G., Malm, Inorg. Syn. 8, 258, (1966).
- 169.- Sheft, I., et al., Science, 145, 701, (1964).
- 170.- Malm, J. G., et al., Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1, 97, - (1965).
- 171.- Zemva, B., J., Slivnik, Vestn. Slov. Kem. Drus., 19 (1-4), 43-6, (1972).
- 172.- Schreiner, F., et al., 152 Mtg. Am. Chem. Soc., New York (Sept. 1966), Abstracts p. 0-23.
- 173.- Schreiner, F., et al., J. Chem. Phys., 51, 4838, (1969).
- 174.- Selig, H., A., Mootz, Inorg. nucl. chem. Letters, 3, 147, (1967).
- 175.- Weinstock, B., G. L., Goodman, Advances in Chem. Phys., - 9, Interscience, New York, 169, (1965).
- 176.- Kim, H., et al., Inorg. Chem., 7, 617, (1968).
- 177.- Gasner, E. L., H. H., Claassen, ibid., 6, 1937, (1967).
- 178.- Glass, W. K., Chem. Comm., 455, (1968).
- 179.- Bartell, L. S., et al., J. Chem. Phys., 43, 2547, (1965).
- 180.- Hedberg, K., et al., ibid., 44, 1726, (1966).
- 181.- Harshberg, W., et al., J. Am. Chem. Soc., 89, 6466, (1967).

- 182.- Bartell, L. S., J. Chem. Phys., 46, 4530, (1967).
- 183.- Gavin, R. M., Jr., L. S., Bartell, *ibid.*, 48, 2460, (1968).
- 184.- Bartell, L. S., R. M., Jr., Gavin, *ibid.*, 48, 2466, (1968).
- 185.- Burbank, R. D., G. R., Jones, J. Am. Chem. Soc., 96, 43, - (1974).
- 186.- Brown, T. H., et al., J. Chem. Phys., 40, 3448, (1964).
- 187.- Studier, M. H., E. N., Sloth, *cfr.* 1, p. 47.
- 188.- Huston, J. F., J. Chem. Phys., 71, 3339, (1967).
- 189.- Gard, G. L., G. H., Cady, Inorg. Chem., 3, 1745, (1964).
- 190.- Smith, D. F., Science, 140, 899, (1963).
- 191.- Selig, H., Inorg. Chem., 5, 183, (1966).
- 192.- Schreiner, F., et al., J. Chem. Phys., 51, 4838, (1969).
- 193.- Selig, H., et al., Inorg. nucl. chem. Letters, 1, 17, (1965).
- 194.- Begun, G. M., et al., J. Chem. Phys., 42, 2236, (1965).
- 195.- Claassen, H. H., et al., *cfr.* 1, p. 287.
- 196.- Brundle, C. R., et al., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenomena, 1(4), 403, (1973).
- 197.- Bartell, L. S., et al., J. Mol. Struct., 8(4), 383-94, - (1971).
- 198.- Yeranios, W. A., Bull. soc. chim. Belges, 74, 407, (1965).
- 199.- Selig, H. H., et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 2063, - (1966).
- 200.- Brown, T. H., et al., J. Chem. Phys., 38, 3029, (1963).
- 201.- Shamir, J., et al., J. Am. Chem. Soc., 87, 2359, (1965).
- 202.- Jacob, E., et al., Angew. Chem., 88(6), 190, (1976).
- 203.- Huston, J. E., J. Am. Chem. Soc., 93(20), 5255-6, (1971).
- 204.- Huston, J. E., Inorg. nucl. chem. Letters, 4, 29, (1968).
- 205.- Claassen, H. H., J. F., Huston, J. Chem. Phys., 55, 1505, (1971).
- 206.- Smith, D. F., J. Am. Chem. Soc. 85, 816, (1963).
- 207.- Williamson, S. M., C. W., Koch, Science, 139, 1046, (1963).
- 208.- Malm. J. G., et al., *cfr.* 1, p. 167.
- 209.- Allamagny, P., M., Langignard, Bull. Soc. Chim. Fr. 3630, (1967).

- 210.- Ogden, J. S., J. J., Turner, Chem. Comm., 693, (1966).
- 211.- Appelman, E. H., J. G., Malm. J. Am. Chem. Soc., 86, 2141, (1964).
- 212.- Appelman, E. H., J. G., Malm, Preparative Inorganic Reactions, 2, Interscience Pub., New York, p. 348 (1965).
- 213.- Appelman, E. H., Inorg. Syn. XI, 205, (1968).
- 214.- Jaselskis, B., et al., J. Am. Chem. Soc., 88, 2149, (1966).
- 215.- Holloway, J. H., Talanta, 14, 871, (1967).
- 216.- Templeton, D. H., et al., J. Am. Chem. Soc., 85, 817, (1963).
- 217.- Nagarajan, G., Bull. soc. chim. Belges, 73, 665, (1964).
- 218.- Perlow, G. J., M. R., Perlow, Chemical Effects of Nuclear Transformation. (Proc. Symp. Vienna, 1964) 2, IAEA, Vienna, 443, (1965).
- 219.- Studier, M. H., J. L., Huston, J. phys. Chem., 71, 457, (1967).
- 220.- Allamagny, P., M., Langignard, Compt. Rend., 264 C, 1844, (1967).
- 221.- Koch, C. W., S. M., Williamson, J. Am. Chem. Soc., 86, 5439, (1964).
- 222.- Nelapaty, J. C., B., Jaselskis, Anal. Chem., 47(2), 354, (1975).
- 223.- Jaselskis, B., Rec. Chem. Progr., 31(2), 103-32, (1970).
- 224.- Jaselskis, B., S., Vas, J. Am. Chem. Soc., 86, 2078, (1964).
- 225.- Jaselskis, B., J. P., Warriner, *ibid.*, 91, 210, (1969).
- 226.- Bartlett, N., R., Rao, Science, 139, 506, (1963).
- 227.- Smith, R. B., *cfr.* 1, p. 126.
- 228.- Huston, J. L., et al., Science, 143, 1161, (1964).
- 229.- Selig. H., et al., *ibid.*, 143, 1322, (1964).
- 230.- Gunderson, G., et al., J. Chem. Phys., 52, 812, (1970).
- 231.- Yeranov, W. A., Bull. soc. chim. Belges, 74, 414, (1965).
- 232.- Yeranov, W. A., Z. Naturf. 23A, 618, (1968).
- 233.- Burns, J. H., et al., J. phys. Chem., 67, 1569, (1963); Acta Cryst., 18, 11, (1965).
- 234.- Burns, J. H., J. phys. Chem. 67, 536, (1963)
- 235.- Allamagny, P., et al., C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C 226, 711, (1968).

- 236.- Ogden, J. S., J. J., Turner, Chem. Comm., 693, (1966).
- 237.- McKee, D. E., et al., *ibid.*, 26, (1973).
- 238.- Cohen, B., R. D., Peacock, J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 3056, (1966).
- 239.- Legasov, V. A., B. B., Chaivanov, Zh. Fiz. Khim., 45, 593, (1971).
- 240.- Legasov, V. A., A. S., Marinin, *ibid.*, 46, 2420, (1972).
- 241.- Zemva, B., J., Slivnik, J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 3952, (1971).
- 242.- Holloway, J. H., J. G., Knowles, J. Chem. Soc.(A), 756, (1969).
- 243.- Ezhov, V. K., et al., Atom. Energ., 28, 497, (1970).
- 244.- Sladky, F. O., et al., J. Chem. Soc.(A), 2179, (1969).
- 245.- Zemva, B., et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 3953, (1971).
- 246.- Gillespie, R.J., et al., Chem. Comm., 1543, (1971).
- 247.- Slivnik, K., et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 1397, (1970).
- 248.- Frlec, B., et al., *ibid.*, 34, 2938, (1972).
- 249.- Bartlett, N., et al., Chem. Comm., 550, (1966).
- 250.- Leary, K., N., Bartlett, *ibid.*, 903, (1972).
- 251.- Zemva, B, et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 3941, (1973).
- 252.- Peacock, R. D., et al., *ibid.*, 28, 2561, (1966).
- 253.- Moody, G. J., H., Selig, Inorg, nucl. chem. Letters, 2, 319, (1966).
- 254.- Holloway, J. H., et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 3624, (1973).
- 255.- Peterson, S. W., et al., Science, 173, 1238, (1971).
- 256.- Legasov, V. A., et al., Preprint IAE-2185, M., (1972).
- 257.- Rüdiger, S., H., Meinert, Z. Chem., 9, 434, (1969).
- 258.- Legasov, V.A., A.S., Marinin, Zh. Neorg. Khim., 17, 2408, (1972).
- 259.- Bartlett, N., B., Zemva, 7th Intern. Symp. on Fluorine Chemistry, Santa Cruz, I-49, (1973).
- 260.- Legasov, V. A., et al., Zh. Fiz. Khim., 44, 2629, (1970).
- 261.- Legasov, V. A., et al., *ibid.*, 43, 2935, (1969).

- 262.- Sladky, F. O., N. J., Bartlett, J. Chem. Soc. (A), 2188, - (1969).
- 263.- Prusakov, V. N., et al., Zh. Fiz. Khim., 45, 1102, (1971).
- 264.- Legasov, V. A., A. S., Marinin, *ibid.*, 46, 2649, (1972).
- 265.- Ogrin, T., et al., J. Chem. Eng. Data, 18, 402, (1973).
- 266.- Bartlett, N., M., Wechsberg, Z. Anorg. Allgem. Chem., 385, 5, (1971).
- 267.- Pullen, K. E., G. H., Cady, Inorg. Chem., 6, 1300, (1967).
- 268.- Pullen, K. E., G. H., Cady, *ibid.*, 5, 2057, (1966).
- 269.- Aubert, J., G. K., Cady, *ibid.*, 9, 2600, (1970).
- 270.- Bartlett, N., Sladky, F. O., J. Am. Chem. Soc., 90, 5316, (1968).
- 271.- Klimov, D., et al., Dokl. Akad. Nauk, SSSR, Chem., 217, - 1077, (1974).
- 272.- Pullen, K. E., G. H., Cady, Inorg. Chem., 6, 2267, (1967).
- 273.- Moody, G. J., H., Selig, J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 2429, (1966).
- 274.- McRae, v. M., et al., Chem. Comm., 62, (1969).
- 275.- Sladky, F. O., et al. *ibid.*, 1048, (1968).
- 276.- Legasov, V. A., et al., Preprint, IAE-2239, (1972).
- 277.- Rüdiger, S., H., Meinert, Z. Chem., 12, 393, (1972).
- 278.- Gillespie, R. J., et al., Chem. Comm., 607, (1972).
- 279.- Gillespie, R. J., et al., Inorg. Chem., 12, 1383, (1973).
- 280.- Bohinc, M., et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 38(1), 75, (1976).
- 281.- Zemva, B., et al., *ibid.*, 38(1), 73, (1976).
- 282.- Nikolaev, A. V., et al., Dokl. Akad. Nauk, Ser. Khim., 191, 629, (1970).
- 283.- Bartlett, N., et al., Chem. Comm., 703, (1969).
- 284.- Wechsberg, M., et al., Inorg. Chem., 11, 3063, (1972).
- 285.- Bartlett, N., et al., *ibid.*, 11, 1123, (1972).
- 286.- Sladky, F. O., Angew. Chem. Intern. Ed., 8, 373, (1969).
- 287.- Sladky, F. O., Monatsch. Chem., 101, 1571, (1970).
- 288.- Sladky, F. O., Angew. Chem. Intern. Ed., 8, 523, (1969).
- 289.- Sladky, F. O., Monatsch. Chem., 101, 1559, (1970).

- 290.- Sladky, F. O., *ibid.*, 101, 1578, (1970).
- 291.- Seppelt, K., *Angew. Chem., Intern. Ed.*, 11, 723, (1972).
- 292.- Seppelt, K., D., Nothe, *Inorg. Chem.*, 12, 2727, (1973).
- 293.- Musher, J. I., *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 7371, (1968).
- 294.- Eisenberg, M., D. D., DesMarteau, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 6, 29, (1970).
- 295.- Eisenberg, M., D. D., Desmarteau, *Inorg. Chem.*, 11, 1901, - (1972).
- 296.- Eisenberg, M., D. D., DesMarteau, *ibid.*, 11, 2641, (1972).
- 297.- Eisenberg, M., D. D., DesMarteau, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, - 4759, (1970).
- 298.- Gillespie, R. J., G. J., Schrobilgen, *Inorg. Chem.*, 13(7), 1694, (1974).
- 299.- Waldman, M. C., H., Selig, J. *Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 2173, (1973).
- 300.- Gillespie, R. J., G. J., Schrobilgen, *Inorg. Chem.*, 13(10), 2370, (1974).
- 301.- LeBlond, R. D., D. D., DesMarteau, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 555, (1974).
- 302.- Christe, K. O., et al., *J. Fluorine Chem.*, 7, 356, (1976).
- 303.- Appelman, E. H., J. G., Malm, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 2297, (1964).
- 304.- Appelman, E. H., *Inorg. Chem.*, 6, 1268, (1967).
- 305.- Kirin, I. S., et al., *Zh. neorg. Khim.*, 12, 1088, (1967).
- 306.- Appelman, E. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 1900, (1966)..
- 307.- Appelman, E. H., *Inorg. Chem.*, 6, 1305, (1967).
- 308.- Beck, M.T., L., Dozsa, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 5713, (1967).
- 309.- Legasov. V. A., et al., *Zh. Fiz. Khim.*, 42, 1167, (1968).
- 310.- Claassen, H. H., G., Knapp, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 2341, - (1964).
- 311.- Peterson, T. L., et al., *Inorg. Chem.*, 9, 619, (1970).
- 312.- Koch, C. W., S. M., Williamson, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 5439, (1964).
- 313.- Spittler, J. M., B., Jaselskis, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 3357, (1965).

- 314.- Jaselskis, B., et al., *ibid.*, 91, 1874, (1969).
- 315.- Hodgson, D. J., J. A., Ibers, *Inorg. Chem.*, 8, (1969).
- 316.- Jaselskis, B., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 2770, (1967).
- 317.- Appelman, E. H., *cfr.* 1, p. 185.
- 318.- Appelman, E. H., *Inorg. Syn.*, 11, 210, (1968).
- 319.- Spittler, T. M., B., Jaselskis, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, -
2942, (1966).
- 320.- Malm, J. G., E. H., Appelman, US Patent 3, 305, 343; 21 Feb.
(1967).
- 321.- Zalkin, A., et al., *Science*, 143, 501, (1963).
- 322.- Zalkin, A., et al., *Inorg. Chem.*, 3, 1417, (1964).
- 323.- Hamilton, W. C., et al., *Science*, 141, 532, (1963).
- 324.- Ibers, J. A., et al., *Inorg. Chem.*, 3, 1412, (1964).
- 325.- Mishin, V. Ya., et al., *Zh. neorg. Khim.*, 16(1), 51, (1971).
- 326.- Kirin, I. S., et al., *ibid.*, 16(1), 2916, (1971).
- 327.- Aleinikov, N. N., et al., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*,
(2), 278, (1974).
- 328.- Zalkin, A., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 3569, (1964).
- 329.- Isupov, V. K., et al., *Zh. neorg. Khim.*, 22(5), 1297, (1977).
- 330.- Gruen, D. M., *cfr.* 1. p. 174.
- 331.- Zeilenga, G. R., Ph. D. Thesis, Purdue Univ., Lafayette, -
Indiana(1967). *Diss. Abstr.* 28B., 4484, (1968).
- 332.- Marcus, Y., D. Cohen, *Inorg. Chem.*, 5, 1740, (1966).
- 333.- Gusev, Ya. K., et al., *Zh. neorg. Khim.*, 18, 558, (1973).
- 334.- Kirin, I. S., et al., *V Vsies. soviets. po termicheskomi* -
analizi, tezisb dokladov "Nauka", M. (1973), p. 104.
- 335.- Gusev, Ya. K., et al., *Zh. neorg. Khim.*, 14, 2758, (1969).
- 336.- Kirin, I. S., *sb. Proizvodstvo izotopov, Atommizdat, m.*, -
(1973).
- 337.- Gusev, Ya. K., et al., *Radiokhimiya*, 15, 801, (1973).
- 338.- Appelman, E. H., et al., *Inorg. Chem.*, 10(8), 1817, (1971).
- 339.- Appelman, E. H., M., Anbar, *ibid.*, 4, 1066, (1965).
- 340.- Bane, R. W., *Analyst*, 94, (1969).
- 341.- Jaselskis, B., *cfr.* 223, pp. 108-114.

342.- Bane, R. W., *Analyst*, 90, 756, (1965).

343.- Appelman, E. H., J. G. Malm, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 3665, (1967).

344.- Holcomb, H. P., *Analyt. Chem.*, 37, 415, (1965).

345.- Gunn, S. R., Jr., M. R., Perlow, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, - 2297, (1964).

346.- Malm, J. G., E. H., Appelman, *Atomic Energ. Rev.*, 7(3), - 3-48, (1969).

347.- Meinert, H., *Z. Chem.*, 6, 71. (1966).

348.- Meinert, H., 5io Meshdunar. simpozium po Khimii ftora, M., (1969); Roshkov, I. N., *Zh. V. J. O. im. Mendelevia*, 25, 92, (1970).

349.- Nelson, L.Y., G. C., Pimentel, *Inorg. Chem.*, 6, 1758, - (1967).

350.- Perlow, G. J., M. R., Perlow, *J. Chem. Phys*, 48, 955, (1968).

351.- Boal, D., G. A., Ozin, *Spectrosc. Letters*, 4, 43, (1971).

352.- Kettle, S. F. A., *Chem. a. Ind.*, 44, 1846, (1966).

353.- Perlow, G. J., H., Yoshida, *J. Chem. Phys.*, 49, 1474, (1968).

354.- Beattie, I. R., et al., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (16-17), 1659, (1975).

355.- Meinert, H., *Z. Chem.*, 9, 349, (1969).

356.- Meinert, H., *ibid.*, 9, 389, (1969).

357.- Coetschel, C. T., K. R., Loos, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, - 3018, (1972).

358.- Riveros, J. M., et al., *Chem. Phys., Letters*, 20, 345, - (1973).

359.- Holtz, D., J. L., Beanchamp, *Science*, 173, 1237, (1971).

360.- Turner, J. J., G. C., Pimentel, *ibid.*, 140, 974, (1963).

361.- Mackenzie, D. R., *ibid.*, 141, 1171, (1963).

362.- Mackenzie, D. R., J., Fajer, *Inorg. Chem.*, 5, 699, (1966).

363.- Schreiner, F., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 25, (1965).

364.- Streng, L. V., A. G., Streng, *Inorg. Chem.*, 5, 328, (1966).

365.- Holloway, J. H., *Noble Gas Chemistry*, Methuen and Co. Ltd., London (1968).

366.- Gunn, S. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 5924, (1966).

- 367.- Siegel, S., E., Gebert, Ibid., 86, 3896, (1964).
- 368.- Gunn, S. R., J. phys, Chem., 71, 2934, (1967).
- 369.- Claassen, H. H., et al., J. Chem. Phys., 42, 1229, (1965).
- 370.- Slivnik, J., et al., J. Fluorine Chem., 5(3), 273, (1975).
- 371.- Artyukhov, A. A., et al., Khim. Vys. Energ., 10(6), 512, (1976).
- 372.- Prusakov, V. N., V. B., Sokolov, At. Energ., 31, 259, - (1971).
- 373.- Prusakov, V. N., V. B., Sokolov, Tp. II Vses, simp. po - khimii neorg. ftor., M. (1970), p. 42.
- 374.- Frlec, B., J. H., Holloway, Chem. Comm., 370, (1973).
- 375.- Frlec, B., J. H., Holloway, ibid., 89, (1974).
- 376.- Gillespie, B. J., G. J., Schrobilgen, ibid., 90, (1974).
- 377.- Holloway, J. H., G. J., Schrobilgen, ibid., (15), 623, - (1975).
- 378.- Zemva, B., et al., J. Fluorine Chem., 6(2), 191, (1975).
- 379.- Grosse, A. V., et al., Science, 139, 1047 (1963).
- 380.- Streng, A. G., A. V., Grosse, ibid., 143, 242, (1964).
- 381.- Mirin, A. N., et al., Preprint OIIAI 12-4215, (1968).
- 382.- Pasternak, M., T., Sonnino, Phys. Rev., 164, 384, (1967).
- 383.- Ruby, S. L., H., Selig, ibid., 147, 348, (1966).
- 384.- Hazony, Y., R. H., Hebert, J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 961, (1971).
- 385.- Novick, S. E., et al., Can. J. Phys., 53(19), 2007, (1975).
- 386.- Tolgyessy, J., et al., Report 1971, A/CONF. 49/p.556.
- 387.- Tolgyessy, J., et al., Zb. Pr. Chemickotechnol. Fak. SVST. 1971 (Pub. 1972), 119-30.
- 388.- Tolgyessy, J. et al., Czech. 152, 796, (cl. 60ln), 15 April, 1974, Appl. 1059-80, 16 Feb. (1970).
- 389.- Uher, M., et al., Radiochem. Radioanal. Lett., 6(6), 371, (1971); ibid., 7 (1), 37, (1971); ibid., 7(4), 185, (1971).
- 390.- Uher, M., ibid., 14 (1), 69, (1973).
- 391.- Naoum, M. M., J. Radioanal. Chem., 25(1), 129, (1975).
- 392.- Uher, M., et al., Radiochem. Radioanal. Lett., 21(5), 335, (1975).

- 393.- Tolgyessy, J., et al., Zb. Pr. Chemickotechnol. Fak. SVST., 71, (1968).
- 394.- Kazankin, Yu. N., et al., Radiokhimiya, 14(6), 900, (1972).
- 395.- Trofimov, A. M., et al., ibid., 14(4), 597, (1972).
- 396.- Togyessy, J., et al., Radiochem. Radioanal. Lett., 19(2), 147, (1974).
- 397.- Doksansky, V., Radioisotopy, 13(1), 75, (1972).
- 398.- Tolgyessy, J., et al., ibid., 15(5), 623, (1974).
- 399.- Tolgyessy, J., Jad. Energy, 19(10), 345, (1973).
- 400.- Fields, P. R., et al., J. Am. Chem. Soc., 84, 4164, (1962).
- 401.- Studier, M. H., E. H., Appelman, Pub. por la sección de - Chicago de la Am. Chem. Soc., 23, (1966).
- 402.- Morrow, S. I., US Patent 3,377,136; 9 Apr. (1968).
- 403.- Stein, L., J. Am. Chem. Soc., 91, 5396, (1969).
- 404.- Nefedor, V. D., et al., Radiokhimiya, 14, 930, (1972).
- 405.- Stein, L., Science, 175, 1463, (1972).
- 406.- Vasilescu, I. J., Rev. Roum. Chim., 12, 835, (1967).
- 407.- Stein, L., Yale Sci. Mag., 44, 2, (1970)
- 408.- Avrorin, V. V., Sovren. Probl. Khim., 21, (1973).
- 409.- Bartlett, N., Endeavour, 31, 107, (1972).
- 410.- Liebman, J. F., Inorg. nucl. chem. Lett., 11(10), 683, - (1975).
- 411.- Ferreira, R., Acad. Brazil, Cienc., 38, 407, (1966).
- 412.- Fung, B., J. phys. Chem., 69, 596, (1965).
- 413.- Allen, L. C., et al., J. Am. Chem. Soc., 88, 615, (1966).
- 414.- Liebman, J. F., L. C., Allen, Chem. Comm., 1355, (1969).
- 415.- Berkowitz, J., W., Chupka, Chem. Phys. Letters, 7, 447, - (1970).
- 416.- Liebman, J. F., L. C., Allen, Inter. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 7, 27, (1971).
- 417.- Liebman, J., L. C., Allen, J. Am. Chem. Soc., 92, 3539, - (1970).
- 418.- Liebman, J., L. C., Allen, Inorg. Chem., 11, 1143, (1972).
- 419.- Natori, Makoto, et al., Rep. Comput. Center, Univ. Tokyo, 3(1-2), 109-21, (1970).

- 420.- Mackrodt, W. C., J. Chem. Phys., 54(7), 2952-61, (1971).
- 421.- Sekurai, Toshio, et al., Surf. Sci., 51(1), 38-44, -
(1975).
- 422.- Zurba, V. B., et al., Liet. Fiz. Rinkinys, 15(4), 235-9,
(1975).
- 423.- Bohme, D., et al., J. Chem. Phys., 52(10), 5094-101, -
(1970).
- 424.- Kebarle, P, et al., J. Chem. Phys., 47, 1684, (1967).
- 425.- Cacace, F., et al., J. Chem. Soc., Perkin Trans, 2, (1),
66-9, (1973).
- 426.- Cacace, F., et al., J. Am. Chem. Soc., 90, 1122, (1968).
- 427.- Cacace, F., et al., ibid., 90, 2222, (1968).
- 428.- Cacace, F., et al., ibid., 93, 1088, (1971).
- 429.- Cacace, F., et al., ibid., 91, 3131, (1969).
- 430.- Cacace, F., et al., ibid., 89, 6848, (1967).
- 431.- Cacace, F., G., Perez, J. Chem. Soc. (B), 2089, (1971).
- 432.- Cacace, F., et al., ibid., 84, (1972).
- 433.- Perez, G., Radiochem. Radioanal. Lett., 20(6), 383-90,
(1975).
- 434.- Clampitt, R., D. K., Jeffiers, Nature (London), 226 -
(5241), 141-2, (1970).
- 435.- Adams, N. G., et al., J. Chem. Phys., 52(10), 5101-5, -
(1970).
- 436.- Rebick, C., J., Dubrin, J. Chem. Phys., 55(12), 5825-6,
(1971).
- 437.- Kramer, H. L., et al., J. Chem. Phys., 56(8), 4166-70,
(1972).
- 438.- Franck, G., Z. Naturforsch., Teil A, 28(9), 1481-8,
(1973).
- 439.- Holcombe, N. T., F. W., Lampe, J. Chem. Phys., 57(1), -
449-54, (1972).
- 440.- Kupriyanov, S. E., et al., Khim. Vys. Energ., 6(1), 102-
3, (1972).
- 441.- Riveros, Jose M., et al., Chem., Phys. Lett., 20(4), -
345-6, (1973).
- 442.- Tombers, R. B., et al., J. Appl. Phys., 43(12), 5203-4,
(1972).

- 443.- Hermar, Z., V., Cermak, Collect. Czech. Chem. Comm., 82, 799, (1963).
- 444.- Vries, C. P. de, H. J., Oskam, Phys. Lett. A 29, 299, - (1969).
- 445.- Bergman, R. S., L. M., Chanin, J. Appl. Phys., 42, 4208, (1971).
- 446.- Kuntz, P. J., A. C., Roach, J. Chem., Soc., Faraday Trans. 2, 68(2), 259-80, (1972).
- 447.- Ion-molecule Reactions in the Gas Phase (Adv. Chem. Series), 58, (1966).
- 448.- Holtz, D., J. L., Beauchamp, Science, 173(4003), 1237-8, (1971).
- 449.- Field, F. H., et al., J. Am. Chem. Soc., 83, 4509, (1961).
- 450.- Field, F. H., et al., *ibid.*, 84, 1118, (1962).
- 451.- Tiernan, T. O., P. S., Gill, J. Chem. Phys. 50, 5042, - (1962).
- 452.- Hertel, G. R., W. S., Keski, J. Am. Chem. Soc., 87, 1686, (1965).
- 453.- Wexler, S., *ibid.*, 85, 272, (1963).
- 454.- Munson, M. S. B., F. H., Field, *ibid.*, 87, 4242, (1965).
- 455.- Klein, F. S., L., Fiendman, J. Chem. Phys., 41, 1789, - (1964).
- 456.- Aquilant, V., et al., *ibid.*, 43, 1969, (1965).
- 457.- Chupka, W. A., M. E., Russell, *ibid.*, 49, 5426, (1968).
- 458.- Theard, L. P., W. H., Hamill, J. Chem. Phys., 36, 1031, (1962).
- 459.- Melton, C. E., P. S., Rudolph, *ibid.*, 33, 1594, (1960).
- 460.- Munson, M. S. B., et al., J. Chem. Phys., 67, 1541, (1963).
- 461.- Dahler, J. S., et al., J. Chem. Phys., 36, 3332, (1962).
- 462.- Munson, M. S. B., et al., *ibid.*, 37, 1790, (1962).
- 463.- Stein, L., J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 39, (1973).
- 464.- Court, T. L., M. F. D., Dove, Chem. Comm., 726, (1971).
- 465.- Stein, L., cfr. 259, I-30.
- 466.- Gillespie, R. J., J. Chem. Educ., 47, 18, (1970).
- 467.- Gillespie, R. J., cfr. 1, p. 333.
- 468.- Goodman, C. L., J. Chem. Phys., 56, 5038, (1972).

- 469.- Coulson, C. A., J. Chem. Soc., 1442, (1961).
- 470.- Mitchell, K. A. R., J. Chem. Soc. (A), 1637, (1969).
- 471.- Mitchell, K. A. R., Chem. Comm., 368, (1969).
- 472.- Cotton, R. C., K. A. R., Mitchell, *ibid.*, 457, (1970).
- 473.- Cotton, R. C., K. A. R., Mitchell, Can. J. Chem., 48, 2695, (1970).
- 474.- Andreiv, St., Hodishi. Vish. Khim-technolog. in-T, Sofia, 15, 145, (1972).
- 475.- Andreiv, St., *ibid.*, 15, 377, (1972).
- 476.- Andreiv. St., *ibid.*, 15, 205, (1972).
- 477.- Bash, H. et al., J. Chem. Phys., 55, 4992, (1971).
- 478.- Brundle, C. R., et al., *ibid.*, 52, 3383, (1970).
- 479.- Lazdins, D., et al., *ibid.*, 39, 1611, (1963).
- 480.- Jameson, G. J., H. S., Gutowsky, *ibid.*, 40, 2285, (1964).
- 481.- Phillips, E. W., et al., Chem. Phys. Letters, 17, 203, - (1972).
- 482.- Collins, G. A. D., et al., Chem. Comm., 884, (1970).
- 483.- Bagus, P. S., et al., J. Am. Chem. Soc., 94, 6635, (1972).
- 484.- Liu, B., H. F., Schaefer, J. Chem. Phys., 55, 2369, (1971).
- 485.- Falconer, W. E., et al., 41, 902, (1964).
- 486.- Berkowitz, J., W. A., Chupka, Chem. Phys. Letters, 7, 747, (1970).
- 487.- Show-Chee Hsu, et al., J. Mol. Struct., 16, 125, (1973).
- 488.- Dekock, R. L., J. Chem. Phys., 58, 1267, (1973).
- 489.- Fabian, H. G., NTM, Schriftenr, Gesch. Naturwiss. Tech. - Med. 11(2), 69-81, (1974).
- 490.- Roth, E. M., Space Sci. Rev., 6, 452, (1969).
- 491.- Pauling, L., Science, 134, 15, (1961).
- 492.- Fukushima, M., IEEE Trans. Electron Devices, ED 29(9), 657-62, (1975).
- 493.- Razmadze, N. A., et al., Zh. Prikl. Spektrosk., 22(5), 824-7, (1975).
- 494.- Koshelen, E. L., Priroda (Moscow), (2), 105, (1972).
- 495.- J. B. L., Phys. Today, 26(8), 17, (1973).

- 496.- Orlov, V. Yu., et al., Protessy Khronotogr. Kolonkakh., 17, 57-60 (1972).
- 497.- Willis, W. J., R., Radeka, *Ibid.* Instrum. Methods, 120 (2), 221-36, (1974).
- 498.- Palmer, H. E., IEEE Trans. Nucl. Sci. NS 22(1), 100-3, - (1975).
- 499.- Lansiaart, A., Bull. Inf. Sci. Tech., Commis. Energ. At. 194, 25-31, (1974).
- 500.- Palmer, H. E., Cryogenics 16, 739, (1976).
- 501.- Von Minnigerode, G., Umsch. Wiss. Tech. 74(20), 648-9, - (1974).
- 502.- Malkov, M. P., V. V., Syduv, Cryogenics, 15(2), 65-8, (1975).
- 503.- Broida, H. P., Endeavour, 17, 208-15, (1958).
- 504.- Herzfeld, C. M., Bass, A. M., Sci. American, 196(3), 90-102, (1957).
- 505.- Buchhold, T. A., *ibid.*, 202(3), 74-82, (1960).
- 506.- Golden, S., US Patent 2,924,562. Feb. 9, (1960).
- 507.- a).- Foner, S. W., et al., J. Chem. Phys., 32, 963, (1960).
- 508.- Kasai, P. H., J. Am. Chem. Soc., 94, 5950-6, (1972).
- 509.- Turton, C. N., Nucleonics, 16(9), 86, (1958).
- 510.- Kent, J. A., Editor. Handb. Ind. Chem.; 7th. Ed. pp. 514-36, Van Nostrand-Reinhold, New York, N. Y. (1974).
- 511.- Drennik, T. J., Przegl. Spawanictwa, 26(1), 16-19, (1974).
- 512.- Krikunov, N. V., Neftepromysl, Delo, (12), 30-3, (1974).
- 513.- Mikhail, R. S., S., Brauver, J. Colloid Interface Sci., - 52(3), 572-7, (1975).
- 514.- Vasiliu, F., et al., J. Mater, Sci., 10(3), 399-405, (1975).
- 515.- Bros, E., et al., Chem. Anal.(Warsaw), 19(5), 1003-11, - (1974).
- 516.- Pruzinec, J., et al., Radiochem. Radioanal. Lett., 20 (1), 73-6, (1974).
- 517.- Miller, J. M., D., Ostle, Uranium Explor. Methods, Proc. Panel 1972, (Pub. 1973).
- 518.- Basov, Yu. G., et al., Zh. Prikl. Spektrosk. 23(3), 398-404, (1975).
- 519.- Dean, J. A., Flame Photometry; McGraw-Hill, New York, (1960).
- 520.- Smith, B. L., Contemp. Phys., 10, 305, (1969).

- 521.- Smith, B. L., *ibid.*, 11, 125, (1970).
- 522.- White, G. K., *Experimental Techniques in Low Temperature Phys.*, Clarendon Press, Oxford, (1968).
- 523.- Bell, R. L., *J. Tenn. Med. Ass.*, 66(3), 231-2; (4), 344-5, (1973).
- 524.- Forsyth, J. M., *Develop. Laser Technol., Semin, Depth.*, - *Proc. 1969. (Pub. 1970)*, 41-7. *Soc. Photo. Opt. Instrument Eng.*; Redondo Beach, Calif.
- 525.- Kroshkin, N. I., et al.; *Prib. Tekh. Eksp.*, (5), 72-4, - (1973).
- 526.- Ragone, S. E., K., Finelli, At. *Absorption Newslett*, 10(6), 126-7, (1971).
- 527.- Goodman, Phillip, *Amer. Lab.*, 3(11), 37-8, 42-5, (1971).
- 528.- Tolgyessy, J., et al., *Jad. Energ.*, 20(2), 60-1, (1974).
- 529.- Parsa, B., S. S., Markowitz, *Anal. Chem.*, 46, 186-9, (1974).
- 530.- Makarov, M. S., et al., *Neftegazov, Geol. Geofiz.*, (11), - 33-5, (1970).
- 531.- Grigoyan, V. A., *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Chern. Met.* (7), 60-2, (1973).
- 532.- Nicolaon, G., et al., *J. Colloid Interface Sci.*, 34(4), - 534-44, (1970).
- 533.- Lasa, J., E., Bros, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 18(4), 825-38, (1973).
- 534.- Villalobos, R., et al., *Anal. Instrum.*, 8, VI-3, 1-6, - (1970).
- 535.- Gabrilyantes, G. A., et al., *Neftegazov, Geol. Geofiz.*, (3), 21-4, (1971).
- 536.- Pencheva, E. N., et al., *Yubileen Geol. Sb.*, 441-5, (1968).
- 537.- Tyminskii, V. G., *Geokhimiya*, (1), 107-10, (1971).
- 538.- Olah, G. A., J., Shen, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 3582, (1973).
- 539.- Srinivasan, B., et al., *Econ. Geol.*, 67, 592-6, (1972).
- 540.- Balek, V., *Vesmir*, 50(9), 278-82, (1971).
- 541.- Clouter, M. J., *Sci. Intr.*, 5, 1099-109, (1972).
- 542.- Laverick, C., *Cryogenics*, 11(6), 442-50, (1971).
- 543.- Von der Decken, C. B., et al., *Atomwirt, Atomtech.*, 15(8-9), 468-72, (1971).
- 544.- Ward, H., *Chem. Brit.*, 8(1), 12-15, (1972).

- 545.- Stein, L., US Patent 3,660,300; 2 May. 1972, Appl. 43,690, 05 (Jun. 1970).
- 546.- Appelman, E. H., Inorg. Chem., 10(9), 1681, (1971).
- 547.- Schneer-Erdey, A., et al., Magy. Kem. Foly., 77(2), 97, - (1971).
- 548.- Schneer-Erdey, A., K., Kozmutza, Acta Chim. (Budapest), 69(1), 9, (1971).
- 549.- Sokolov, D. N., et al., USSR 443,310 (Cl.G 01n), 15 Sept. 1974, Appl. 1,879,453, 5 Feb. (1973).
- 550.- Wilson, J.L., J. Fluorine Chem., 5(1), 13, (1975).
- 551.- Yang, N. Ch., et al., J. Org. Chem., 35(12), 4020, (1970).
- 552.- Zupan, M., A., Pollak, Chem. Comm., (22), 845, (1973).
- 553.- Hyman, H. H., et al., J. Am. Chem. Soc., 92(22), 6498, - (1970).
- 554.- Mackenzie, D. R., J., Fajer, US Patent 3,833,581 (Cl. 260-250k); (07 cd), 3 Sept. 1974, Appl. 105,591, 23 Jul. (1971).
- 555.- Shaw, M. J., Avail. Univ. Microfilms, Ann Arbor, Mich., - Order No. 70-23, 791; Diss. Abstr. Int. B, 31(6), 3280 - (1970).
- 556.- Zupan, M., A., Pollak, J. Org. Chem., 39(17), 2646, (1974).
- 557.- Anand, S. P., et al., ibid., 40(6), 807, (1975).
- 558.- Zupan, M., A., Pollak, Tetrahedron Lett., (12), 1015, - (1974).
- 559.- Yurasova, T. I., Zh. Obshch. Khim., 44(4), 956, (1974).
- 560.- Podkhaluzin, A. T., M. P., Nazarova, Zh. Org. Khim., 11(7), 1568, (1975).
- 561.- Nikolenko, L. N., et al., USSR 362,816 (Cl.C07c), 20 Dec. 1972, Appl. 3 Dec. (1970).
- 562.- Kleimenov, V. A., et al., USSR 447,415 (Cl.C08F), 25 Oct. 1974; Appl. 1,924,605. Appl. 18 May. (1973).
- 563.- Auh, E. R., et al., Appl. Phys. Lett., 27(7), 413, (1975).
- 564.- Kreuger, R. H., et al., Talanta, 18(1), 116, (1971).
- 565.- Sze, R. C., P. B., Scott, J. Appl. Phys., 47, 5492, (1976).
- 566.- Stein, L., Nature, 243, 30, (1973); Radioisotope Report, 9, 52, (1973).
- 567.- Liebman, J. F., Nature, 244, 84, (1973).

- 568.- Malm, J. G., et al., Chem. Rev., 65, 199, (1965).
- 569.- Holloway, J. H., Educ. Chem., 10(4), 140, (1973).
- 570.- Moody, G. J., J. Chem. Educ., 51, 628, (1974).
- 571.- Mellor, D. P., Chem., 41(10), 16, (1969).
- 572.- Neiding, A. B., V. B., Sokolov, Usp. Khim., 43(12), 2146-94, (1974).
- 573.- Falconer, W. E., Noble Gases Symp., 1973, CONF-730915.
- 574.- McKinley, C., cfr. 573, pp. 391-404.
- 575.- Huheey, J. E., Educ. Annu. Chem. Teach. Symp., 1st. (1970), 97-110.
- 576.- Seppelt, K., Annu. Rep. Inorg. Gen. Synth. 1975 (Pub. 1976), 4, 1-7.
- 577.- Seppelt, K., ibid., 1973 (Pub. 1974), 2, 122-4.
- 578.- Horsthouse, M. B., Mol. Struct. Difr. Methods, 3, 484, - (1975).
- 579.- Ohlweiler, O. A., Rev. Quím. Ind. (Rio de Janeiro), 4 (478), 11-14, (1972).
- 580.- Dove, M. F. A., Inorg. Chem. Main-Group Elements, 3, 495, - (1976).
- 581.- Dove, M. F. A., ibid., 1, 412-19, (1973).
- 582.- Legasov, V. A., B. B., Chaivanov, Khim. Zhzn. (2), 28-35, (1976)
- 583.- Legasov, V. A., Vestn. Akad. Nauk SSSR, (12), 3-16, (1976).
- 584.- Ogrin, T., et al., J. Chem. Eng. Data, 17, 418, (1972).
- 585.- Johnson, G. K., et al., J. Chem. Thermodyn., 4, 879, (1972).
- 586.- Kudchadker, S. A., A. R. Kudchader, Proc. Indian Acad. Sci., 73 A, 261, (1971).
- 587.- Jones, G.R., et al., J. Chem. Phys., 53, 1605, (1970).
- 588.- Neiding, A. B., Usp. Khim., 34, 969, (1965).
- 589.- Nagarajan, G., Acta Phys. Pol., 29, 831, (1966).