

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Inorgánica



TESIS DOCTORAL

**Síntesis, caracterización y estudio de diversas fases en el
sistema RH-02-H₂O**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Emilio Morán Miguelez

Madrid, 2015

Emilio Morán Miguélez

TP
1982
168



* 5 3 0 9 8 5 9 1 6 3 *

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

X-03-04410P-2

SINTESIS, CARACTERIZACION Y ESTUDIO DE DIVERSAS FASES
EN EL SISTEMA RH-O₂-H₂O

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1982



BIBLIOTECA

Colección Tesis Doctorales. Nº

168/82

© Emilio Morán Miguélez

Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1982
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-24646-1982

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

SINTESIS, CARACTERIZACION Y ESTUDIO DE DIVERSAS FASES EN EL SISTEMA

$\text{Rh-O}_2\text{-H}_2\text{O}$

TESIS DOCTORAL

por

EMILIO MORAN MIGUELEZ

Madrid, 1981

El presente trabajo ha sido realizado en su mayor parte en los laboratorios del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid y en el Instituto de Química Inorgánica "Elhuyar", del CSIC, a cuyo Director, D. Enrique Gutiérrez Ríos, expreso mi más sincero agradecimiento.

Asimismo, quiero expresar mi agradecimiento al Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma de Madrid, donde disfruté de una plaza de Profesor Ayudante durante el periodo 1975-1978.

Al Gobierno Francés le debo la concesión de una beca, en el marco de las Acciones Integradas para el año 1980, lo que permitió la realización de una parte de este trabajo en el Laboratorio de Cristalografía del CNRS en Grenoble. En especial, agradecemos al Profesor J. C. Joubert su valiosa colaboración.

Al Profesor Miguel Angel Alario Franco, Director de esta Tesis, le quiero expresar mi gratitud y reconocimiento, por su interés continuo y asistencia durante la elaboración de la misma.

Mi reconocimiento también a todos los compañeros que, de muchas maneras, han contribuido a la realización de esta Tesis. Aún a riesgo de olvidar nombres, quisiera citar expresamente entre ellos a los Doctores María José Torralvo, Pilar Herrero y José González. Por último, queremos reconocer la valiosa colaboración, en distintos aspectos, de los Doctores J. Soria, A. Vegas, J. Sanz y C. Serna, así como de D. Luis Puebla, D. Alfonso García y la Sta. Dña. Carolina Hardisson.

INDICE

	página
- Introducción.....	7
- Capítulo I: Descomposición térmica de geles de óxido de rodio	12
- Capítulo II: Síntesis hidrotermal	64
- Capítulo III: Síntesis hidrotermal, caracterización y estudio de RhO_2 y RhOOH	101
- Capítulo IV: Oxidos mixtos de rodio y metales alcalinotérreos	176
- Capítulo V: Síntesis hidrotermal de hidrograna- tos	194
- Conclusiones	234

CAPITULO I: DESCOMPOSICION TERMICA DE GELES DE OXIDO DE RODIO.

	página
I.1. Introducción: el sistema rodio-oxígeno-agua.	13
I.2. Preparación de muestras.	17
I.3. Métodos de análisis utilizados:	18
I.3.1. Análisis térmico.	
I.3.2. Difracción de Rayos X.	
I.3.3. Microscopía electrónica y difracción de electrones.	
I.3.4. Adsorción de nitrógeno.	
I.4. Resultados y discusión.	20
I.4.1. Descomposición térmica.	
I.4.1.1. Termogramas.	21
I.4.1.2. Estequiometría de las muestras.	34
I.4.1.3. "Glow phenomenon".	35
I.4.1.4. Influencia de la atmósfera en la descomposición.	38
I.4.1.5. Influencia de la velocidad de calentamiento.	41
I.4.1.6. Reducción de Rh_2O_3 en atmósfera de hidrógeno.	43
I.4.2. Evolución de la textura porosa.	45
I.4.2.1. Isotermas de adsorción de nitrógeno.	
I.4.2.2. Determinación de superficies BET.	
I.4.2.3. Isotermas α_S .	
I.4.2.4. Evolución de la textura. Discusión.	59
I.5. Bibliografía.	62

CAPITULO II		SINTESIS HIDROTHERMAL	página
II.1.	Introducción		65
II.1.1.	Historia		
II.1.2.	Definición		66
II.1.3.	Parámetros que intervienen en un proceso de síntesis hidrotermal:		69
	a) Medio de reacción		
	b) Temperatura y gradiente de temperatura		72
	c) Presión y grado de llenado		73
	d) Otros		76
II.1.4.	Ejemplos de aplicación:		77
	a) Crecimiento de cuarzo		
	b) " de zafiro		
	c) " de granates		
	d) Reactividad de sistemas químicos		
II.1.5.	Síntesis hidrotermal a muy alta presión		81
II.1.6.	Disolventes no acuosos en alta presión		
II.1.7.	Ventajas e inconvenientes del método		82
II.2.	Autoclaves.		83
II.2.1.	Aleaciones		84
II.2.2.	Sistemas de cierre.		88
II.2.3.	Corrosión química en autoclaves		91
II.2.4.	Requisitos que debe reunir un autoclave.		92
II.3.	Parte experimental.		92
II.3.1.	Instalación		
II.3.2.	Modo de operar		97
II.4.	Bibliografía.		99

CAPITULO III: SINTESIS HIDROTERMAL, CARACTERIZACION Y ESTUDIO DE
 RhO_2 Y RhOOH .

	página
III.1. Introducción.	102
III.2. Síntesis hidrotérmal de RhO_2 y RhOOH	106
III.2.1. Rodio en disolución. Diagramas de fases.	
III.2.2. Influencia del potencial electroquímico del medio.	111
III.2.3. Influencia del pH.	116
III.2.4. Experiencias en medio clorhídrico: influencia de la concentración de cloruros.	119
III.2.5. Influencias de la presión y la temperatura.	120
III.2.6. Otros factores.	122
III.2.6.1. Reactividad de los diferentes óxidos.	
III.2.6.2. Cristalinidad de las muestras.	123
III.2.7. Naturaleza del proceso.	
III.3. Caracterización de las muestras.	127
III.3.1. Difracción de Rayos X.	
III.3.2. Microscopía electrónica.	132
III.3.3. Resonancia magnética nuclear.	135
III.4. Descomposición térmica.	138
III.4.1. Parte experimental.	
III.4.2. Resultados.	139
III.4.2.1. Descomposición de RhOOH en aire.	
III.4.2.2. Descomposición en vacío	144

	página
III.4.2.3. Reducción de RhO_2 en hidrógeno.	145
III.5. Reducción por vía hidrotermal de RhO_2	151
III.6. Síntesis de $\text{Cr}_{1-x}\text{Rh}_x\text{OOH}$.	152
III.7. Estudio por resonancia paramagnética de espín (RPE).	155
III.7.1. Parte experimental.	
III.7.2. Resultados.	156
III.7.3. Evolución de las señales de RPE en el curso de la descom posición $\text{RhOOH} \rightarrow \text{RhO}_2$.	159
III.8. Discusión de los resultados. No estequiometría en RhOOH .	164
III.9. Bibliografía.	174
CAPITULO IV. OXIDOS MIXTOS DE RODIO Y METALES ALCALINOTERREOS.	
IV.1. Introducción.	176
IV.2. Parte experimental.	179
IV.3. Sistemas Mg-Rh-O_2 y Ca-Rh-O_2 .	180
IV.3.1. Resultados.	
IV.3.2. Discusión.	
IV.4. Sistemas Sr-Rh-O_2 y Ba-Rh-O_2 .	185
IV.4.1. Resultados	
IV.4.2. Discusión.	
IV.5. Bibliografía.	193

CAPITULO V.

SINTESIS HIDROTERMAL DE HIDROGRANATES.

	página
V.1. Introducción	195
V.1.1. La estructura granate.	196
V.1.2. La estructura "hidrogranate"	199
V.2. Métodos de síntesis.	201
V.3. Resultados y discusión.	206
V.3.1. Hidrogranates $A_3B_2(OH)_{12}$, A=Ca, Sr, Ba, B=Fe, Cr, Rh, Al, Ga.	
V.3.2. Hidrogranates mixtos $Sr_3(Al_xFe_{1-x})_2(OH)_{12}$; $0 < x < 1$.	214
V.3.3. Descomposición térmica de hidrogranates.	220
V.4. Bibliografía.	232

INTRODUCCION

INTRODUCCION

La nobleza o baja reactividad de los metales denominados "de la mena del platino" para con los restantes elementos químicos, y en particular para con los elementos más electronegativos (1), implica necesariamente una menor variedad en la formación de compuestos químicos por parte de estos metales. Sin embargo, su menor reactividad confiere a los mismos unas características particularmente atractivas en base a posibles aplicaciones en entornos agresivos. Así, platino y oro son ciertamente los metales más utilizados en la fabricación de instrumentos de laboratorio del tipo de crisoles, navecillas, etc., utilizables simultáneamente a temperaturas elevadas y en condiciones oxidantes o nitrurantes.

No obstante, los metales nobles poseen una química interesante y en gran medida poco desarrollada. Por paradójico que resulte, dicho menor desarrollo se refiere más bien a los compuestos más simples, por ejemplo a los compuestos binarios del tipo metal-oxígeno, (M-O) o ternarios metal-oxígeno-agua (M-O-H₂O) o, metal-oxígeno-metal (M-O-M), siendo en cambio muy abundantes los complejos y organometálicos conocidos de dichos elementos en sus diferentes estados de oxidación (2, 3).

En el caso del rodio, que constituye el elemento central de este trabajo, la diferencia de información existente entre las especies químicas de uno y otro tipo, es probablemente mayor que en los demás miembros de la mena. Se conocen literalmente cientos de complejos de rodio, sobre todo rodio (III) (2, 5), así como multitud de organometálicos de dicho elemento (4) -lo que en buena medida se debe, de una parte, a las interesantes propiedades catalíticas en procesos homogéneos (6), y de otra al empeño con que WILKINSON se ha ocupado de este interesante tema (7)-, mientras que se conocen poco y mal las diferentes especies que forman rodio y oxígeno. A pesar de ello, el rodio se utiliza hoy día frecuentemente como catalizador de oxidación en procesos del tipo $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 = \text{CO}_2$ (8), que prevengan la contaminación atmosférica.

ca procedente de vehículos automóviles y, en general de procesos de combustión imperfecta de productos carbonados.

También se utilizan los metales de la mena del platino en procesos de metanación en las plantas de fabricación de amoníaco, para eliminar el monóxido de carbono en el gas de entrada, evitando así el envenenamiento del catalizador específico (9). Dicha heterocatálisis implica, necesariamente, la formación de especies oxigenadas de rodio, lo que naturalmente refuerza el interés que un estudio del diagrama de fases rodio-oxígeno posee en sí mismo.

Precisamente por su nobleza, el oxígeno reacciona sólo lentamente con el rodio, y ello a temperaturas bastante elevadas -del orden de 800 a 1000°, formándose un óxido muy compacto que dificulta grandemente la oxidación ulterior (10). Dicho óxido, por otra parte corresponde al rodio en un estado formal de oxidación (III), y de ahí que para obtener un óxido superior de este metal fuera necesario, hasta ahora, la utilización de elevadas presiones de oxígeno, juntamente con elevadas temperaturas (11, 12), lo que, dicho sea incidentalmente, entraña importantes riesgos.

La presencia simultánea de agua entre los productos de los procesos arriba mencionados, nos ha llevado a estudiar en cierto detalle el sistema rodio-oxígeno-agua y ello tanto en lo que se refiere a los geles amorfos -productos de partida casi inevitables para la preparación de óxidos de elevada área superficial- como por lo que concierne al oxihidróxido cristalino.

La preparación de este último material sólo había sido descrita hasta ahora en una ocasión (13), y se refería a un método de síntesis hidrotermal a muy altas presiones (80.000 Kg/cm²), y consecuentemente fuera del alcance de la mayoría de los laboratorios. Por nuestra parte, hemos encontrado condiciones mucho más simples, y que aún dentro del rango de presiones altas, son unas 50 veces menores. Por otra parte, también por medio de síntesis hidrotermal y así mismo a presiones moderadas, hemos estudiado las condiciones de preparación del dióxido de rodio.

Los procesos de interconversión entre dióxido y oxihidróxido han ocupado también nuestra atención y, utilizando la técnica experimental de síntesis hidrotermal que hemos construido y puesto a punto en el laboratorio, hemos estudiado por último una familia de oxihidróxidos mixtos del tipo $M_3M'_2(OH)_{12}$ en la que M' es un metal trivalente y M un metal alcalinotérreo. Estos interesantes compuestos poseen estructura cúbica y aparecen comunmente citados como "hidrogranates" en la bibliografía, dado que poseen ciertas analogías con dichos minerales.

Estos compuestos producen, en su descomposición térmica, diversos óxidos mixtos $M_3M'O_6$, pudiendo así mismo en algunos casos, formarse los hidrogranates por hidrólisis de estos últimos. Todo ello nos ha llevado a estudiar los correspondientes óxidos mixtos de rodio, en su mayoría desconocidos hasta el momento. Este último punto, sin embargo, es bastante complejo, y la caracterización satisfactoria de dichos óxidos mixtos merece un estudio más detallado.

BIBLIOGRAFIA

- (1) F.A.COTTON and G.WILKINSON. Advanced Inorganic Chemistry. 3rd. Ed., pgs 990-1000, Interscience Publishers. New York. 1972.
- (2) Idíd. Pags 1017-1029.
- (3) S.E.LIVINGSTONE, in Comprehensive Inorganic Chemistry. Vol. 3, Chap. 43, BAILAR et al. eds, Pergamon Press. 1973.
- (4) Ibíd. pags. 1236-1253.
- (5) W.P.GRIFFITH. The Chemistry of rare platinum metals. Interscience Publishers. New York. 1967.
- (6) A.LEVI, G.MODERNA and G.SCORRANO, Chemm. Comm., 6 (1975).
- (7) J.A.OSBORN, F.H.JARDINE, J.F.YOUNG and G.WILKINSON, In.Chem. Ser (A), 1711 (1966).
- (8) D.J.C.YATES, J. Catalysis, 8, 348 (1967).
- (9) Handbook of metal catalyst. I. C. I., WOLF Scientific Books, Chap. 6, 1970.
- (10) A.WOLD., J. ARNOTT and W.CROFT, Inorg. Chem., 5, 972 (1963).
- (11) O.MULLER and R.ROY, J. Less Common Metals, 16, 129 (1968).
- (12) R.D.SHANNON, Sol. St. Comm., 6, 139 (1968).
- (13) J.CHENAVAS, J.C.JOUBERT, J.J.CAPPONI et M.MAREZIO, J. Sol. St. Chem., 6, 1, (1973).

CAPITULO I

DESCOMPOSICION TERMICA DE
GELES DE OXIDO DE RODIO.

I.1. INTRODUCCION; EL SISTEMA RODIO-OXIGENO-AGUA.

Dentro de este sistema se han descrito en la bibliografía un número relativamente grande de óxidos, hidróxidos, óxidos hidratados, etc., en los que el metal se encuentra en diversos estados de oxidación (1,2,3). Sin embargo estos compuestos no han sido bien caracterizados en gran parte de los casos. De todas las fases descritas, tan sólo cinco de ellas son cristalinas: el sesquióxido Rh_2O_3 , que presenta tres formas polimórficas (4,5,6), el oxihidróxido $RhOOH$ (13) y el dióxido RhO_2 (11,12). Al efectuar un estudio de la bibliografía existente referente al tema hemos encontrado descritas las especies que enumeramos a continuación en orden creciente de sus estados de oxidación.

Rh(I) y Rh(II): Sólo se encuentran descritos los óxidos Rh_2O y RhO , obtenidos por WOHLER y MULLER (14) por descomposición térmica del sesquióxido. Es éste, según dichos autores, el único medio de obtención, no pudiendo obtenerse directamente a partir del metal y oxígeno, ya que procesos de sinterización en el rodio harían muy lenta la cinética de las correspondientes reacciones. Sin embargo la existencia real de estos óxidos como fases sólidas es dudosa, ya que otros autores, N.G. SCHMAHL y E. MINZL (15) no pudieron ratificar dichos resultados al efectuar la misma descomposición; debe tratarse por tanto de otros óxidos con una cierta cantidad de rodio metal. No obstante, se ha demostrado la existencia de RhO en fase gaseosa (16).

Rh(III): De todos los estados de oxidación posibles para el rodio, es éste el más estable, dando origen a un mayor número de compuestos; la causa estriba en ser un ión d^6 de la segunda serie de transición, diamagnético y para el que resultan muy favorables entornos octaédricos. El óxido correspondiente Rh_2O_3 es un caso único entre los sesquióxidos con estructura corindón ($\alpha-Al_2O_3$), ya que además de esta fase hexagonal denominada $\alpha-Rh_2O_3$ se conocen hasta el momento dos polimorfos adicionales: $\beta-Rh_2O_3$ y $\gamma-Rh_2O_3$,

cuya estructura también está relacionada con la del corindón. Esta particularidad ha suscitado en la última década un creciente interés por este óxido desde el punto de vista estructural. Por otra parte, se trata del compuesto de rodio más utilizado en catálisis heterogénea. La forma corindón se obtiene por descomposición de una gran variedad de compuestos, fundamentalmente sales; la forma ortorrómbica, β - Rh_2O_3 , también llamada de alta temperatura, se obtiene por oxidación del metal en atmósfera de aire u oxígeno (4), y la forma γ - Rh_2O_3 es conocida como la forma alta presión del sesquióxido de rodio porque fue sintetizada por primera vez en 1970 por SHANNON y PREWITT a 65 Kbars y 1200-1500°C (5), aunque más recientemente POEPPELMEIER y ANSELL han sintetizado monocristales de dicho material a presión ordinaria por transporte químico con HCl(g) (9).

En el trabajo publicado por J.W.M. BIESTERBOS y J. HORNSTRA (7), se describe la estructura cristalina de la fase γ determinada por el método del polvo, y se muestran las interesantes relaciones estructurales entre las tres formas conocidas del sesquióxido; más recientemente, en el estudio por microscopía electrónica y difracción de electrones llevado a cabo por P. HERRERO sobre estas fases (8), se pone de manifiesto la posibilidad de intercrecimientos entre las tres estructuras, con desorden estructural a lo largo del eje c, mostrando además como puede obtenerse γ - Rh_2O_3 en condiciones de presión menos drásticas que las empleadas por SHANNON. Las tres fases del sesquióxido de rodio tienen un color oscuro que va del gris al negro.

Se ha descrito así mismo la existencia del óxido pentahidratado $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, obtenido con dicha estequiometría aproximada al añadir lentamente disolución concentrada de álcali a una disolución de rodio(III), y que probablemente corresponde a un producto de igual color y características citado en numerosas patentes comerciales como hidróxido de rodio Rh(OH)_3 ; se trata de un material amorfo a los rayos X y de color amarillo.

Por último, y siempre dentro del estado de oxidación(III),

ha sido obtenido por CHENAVAS un oxihidróxido $RhOOH$ a partir del sesquióxido sometido a $600^{\circ}C$ y 80 kilobars en disolución alcalina (13). Se trata de un producto rojo, cristalino, con estructura tipo $InOOH$, que es una deformación ortorrómbica de la estructura tipo rutilo.

Rh(IV): Por oxidación anódica, seguida de adición de álcali, se obtiene un óxido hidratado a partir de soluciones de rodio(III). Su fórmula parece ser $RhO_2 \cdot 2H_2O$ y se trata de un material amorfo a los rayos X, de color verde, que se reduce al sesquióxido por pérdida de agua y de oxígeno al intentar su deshidratación (1). Incluso cabe la posibilidad de que se trate de un peróxido de rodio(III), ya que los análisis de oxígeno arrojan resultados variables (2). Sin embargo, la existencia del óxido anhidro RhO_2 en fase gaseosa a alta temperatura fue demostrada por métodos de transpiración hace ya bastante tiempo, e incluso evaluada su energía de disociación. En fase sólida, este óxido ha sido preparado independientemente por SHANNON (11) y MULLER y ROY (12), a altas presiones de oxígeno, tratándose de un producto negro, anhidro, muy insoluble, tanto en álcalis como en ácidos, incluida el agua regia, y con estructura cristalina tipo rutilo. Se ha efectuado algún trabajo que menciona la formación de este material a presión atmosférica, por ejemplo por descomposición térmica de nitratos (7, 10), pero no se dan demasiados detalles del proceso.

Rh(VI): Por lo que se refiere a este estado de oxidación, se han citado en la bibliografía el trióxido de rodio RhO_3 y diversos oxihidratos (1), obtenidos en condiciones oxidantes muy enérgicas, pero la existencia de dichos materiales como productos definidos parece muy incierta, ya que al manipular las muestras se pierde oxígeno, quedando el rodio en un estado de oxidación formal intermedio entre (II) y (III).

Por último, se han propuesto ciertos óxidos volátiles a alta temperatura, con fórmulas tales como Rh_2O_7 (17), Rh_xO_2 (18), etc., pero que no han tenido una ulterior confirmación experimen

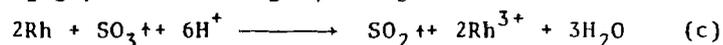
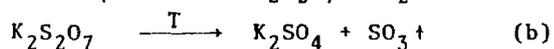
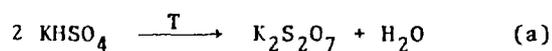
tal.

A la vista del anterior esbozo sobre el actual estado de conocimientos dentro del sistema rodio -oxígeno-agua, queda patente la escasez de datos definitivamente establecidos, y por tanto la necesidad de profundizar en su estudio, dada la importancia - que estos materiales pueden presentar tanto desde el punto de vista catalítico, como en otras posibles aplicaciones, electroquímicas por ejemplo. No hay que olvidar además que, como se verá más adelante, estos materiales pueden ser una fuente de rodio muy finamente dividido, y que este metal, soportado o no, es objeto de numerosas aplicaciones. Sobre la base de estas ideas, el presente capítulo se centra en la preparación del gel amorfo pentahidratado $Rh_2O_3 \cdot 5H_2O$, su caracterización por diversos métodos y el estudio de su descomposición térmica en diferentes condiciones. Por otra parte, dada la aplicación de este tipo de materiales a la catálisis heterogénea, y puesto que no se conocen datos publicados al respecto, hemos creído conveniente realizar un estudio sobre la evolución de la textura porosa de este producto en el curso de su descomposición.

I.2. PREPARACION DE MUESTRAS.

El producto de partida fue rodio metálico finamente dividido (200 mallas), suministrado en unos casos por ROC/RIC (USA), - con una pureza del 99,9% y en otros casos por Metales Preciosos, S.A.; éste era de pureza inferior, pero suficiente para nuestras necesidades. La oxidación se realizó por fusión muy prolongada - con bisulfato potásico MERCK, de pureza analítica, realizándose el proceso en crisol de porcelana.

Las reacciones que tienen lugar en este proceso son:



Es necesario emplear para esta fusión un gran exceso de bisulfato, quedando el rodio como sulfato $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$, de color amarillo. El producto obtenido se disolvió en agua caliente, se filtró y, también en caliente, se le fue añadiendo muy lentamente - disolución de hidróxido potásico hasta precipitación completa - del gel. Este, es de color amarillo y tiene carácter anfótero, - redisolviéndose a pH alcalino, por lo que durante la adición de álcali ha de controlarse cuidadosamente el pH. La precipitación es completa a un pH comprendido entre 5,5 y 7,5. El producto, con características de gel, tiene una cantidad variable de agua en su composición:



El producto así obtenido fue lavado cuidadosamente repetidas veces hasta total ausencia de iones K^+ y SO_4^{2-} , de modo que - los ensayos sobre las aguas de lavado, con hexanitrocobaltato sódico para el ión potásico, y con cloruro de bario para el sulfato, fueron negativos. Los sucesivos lavados se realizaron con - agua caliente, a fin de lograr un mayor rendimiento en la opera-

ción, dado el carácter coloidal del material. Por último se procedió al secado de estos geles en estufa, a temperaturas en torno a 100°C durante varias horas. Aunque todas las muestras preparadas tal y como aquí se describe tenían una composición aproximada de $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, dependiendo de las circunstancias de preparación, presentaban ciertas diferencias en cuanto a textura, color, etc.

1.3. METODOS DE ANALISIS UTILIZADOS.

1.3.1. Análisis Térmico.

Todos los experimentos de descomposición térmica se han llevado a cabo en un equipo Termoanalizador METTLER T 1, realizándose las experiencias en aire, vacío (10^{-6} Torr), o en atmósferas dinámicas de oxígeno, hidrógeno, nitrógeno y nitrógeno saturado de vapor de agua. La velocidad de calentamiento generalmente utilizada fue de 10°C/minuto y se utilizó alúmina calcinada a 1200°C como material de referencia. Los termopares utilizados fueron de Pt/Pt-Rh 10%, tanto en la muestra como en el material de referencia. En este tipo de aparatos, los análisis TG, TGD y ATD son simultáneos. En las experiencias realizadas con atmósfera dinámica de gases, el flujo utilizado fue de 1,24 litros por hora, siendo necesaria en estos casos una purga previa del sistema por evacuación. El nitrógeno utilizado fue burbujeado a través de pirogalol, con el fin de eliminar el oxígeno presente, siendo posteriormente desecado. En el caso de trabajo con atmósfera saturada de vapor de agua fue necesario un dispositivo especial que la misma casa METTLER suministra.

Con el fin de lograr una mayor precisión en las medidas, ha sido necesario realizar "blancos" antes de cada experiencia, es decir, registrar el termograma obtenido al calentar una sustancia inerte en las mismas condiciones de la experiencia. El termograma real se obtiene por diferencia entre el termograma registrado en cada caso y el blanco correspondiente. Con este método

se consiguen eliminar los errores de empuje inherentes a las balanzas monoplato cuando son sometidas a calentamiento a diferentes temperaturas. Asimismo fueron necesarios calibrados previos del aparato, que se efectuaron por descomposición de oxalato cálcico monohidratado, que constituye un excelente patrón en análisis térmico.

I.3.2. Difracción de Rayos X.

Se ha seguido la técnica de Debye-Scherrer, utilizándose una cámara PHILLIPS PW1051 con radiación K_{α} de molibdeno filtrada con zirconio. Los tiempos de exposición fueron de cinco horas y las muestras se colocaron en capilares de vidrio Lyndeman de 0,3 y 0,5 mm de diámetro. Es necesario emplear una radiación de baja longitud de onda y por tanto más penetrante, como es el caso de la K_{α} del molibdeno, ya que si no se dispone de monocromador, en muestras conteniendo rodio el efecto de fluorescencia es considerable.

I.3.3. Microscopía electrónica y difracción de electrones.

Se utilizó un microscopio electrónico de alta resolución SIEMENS ELMISKOP 102, cuya tensión de aceleración puede tomar seis valores entre 20 y 125 KW; la tensión utilizada ha sido de 100KW.

Previamente a la observación microscópica y una vez trituradas las muestras, fueron dispersadas en n-butanol, depositándose una gota de dicha suspensión sobre una rejilla portaobjetos. Dichas rejillas están recubiertas de una película de polivinilformol, sobre la que se ha depositado una película de carbón como soporte mediante la utilización de un evaporador, siguiendo la técnica habitual. Una vez evaporado el alcohol la rejilla queda dispuesta para la observación.

Para conocer la constante del aparato, con el fin de medir distancias interplanares, se han utilizado MoO_3 o bien $TlCl$

como patrones internos.

I.3.4. Adsorción de nitrógeno.

La adsorción de gases es uno de los métodos más utilizados para el estudio de la superficie de los sólidos. De entre los procedimientos habituales hemos escogido el método volumétrico, que consiste en esencia en hacer llegar al sólido, previa evacuación y cuando se encuentra a temperatura constante, una cantidad determinada de gas, midiéndose la cantidad de gas no adsorbida por la muestra una vez que se ha alcanzado el equilibrio.

El aparato utilizado, consta de: un sistema de vacío, un sistema de adsorción, recipientes para el almacenamiento de los gases y termómetros de gases para medir la temperatura del baño donde está el portamuestras. Este aparato fue diseñado por A.MATA ARJONA y M.A. ALARIO-FRANCO (23), y con diversas modificaciones ha sido muy utilizado posteriormente (20,24,25). En los trabajos citados aparece una descripción detallada tanto de la teoría como del modo de operar, por lo que creemos innecesario profundizar más en ello.

Las experiencias de adsorción se realizaron con diferentes muestras obtenidas por tratamiento de un gel de composición nominal $Rh_2O_3 \cdot 5H_2O$ en vacío (10^{-3} torr) a temperaturas comprendidas entre 110 y 800°C durante periodos acumulativos de dos horas. En todas las experiencias se utilizó nitrógeno a 77 K como adsorbato, y en la determinación del volumen muerto y del volumen de rampa, helio a temperatura ambiente.

I.4. RESULTADOS Y DISCUSION.

I.4.1. Descomposición térmica.

I.4.1.1. Termogramas

En la figura I aparece el termograma obtenido en la descomposición térmica de un gel amorfo de composición $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Entre 100 y 600°C aproximadamente, la curva termogravimétrica muestra una pérdida continua de masa, no habiéndose podido detectar materiales con composición definida en este intervalo de temperaturas. Sin embargo, a 600°C se obtiene un material cuya composición nominal es $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, por lo que la pérdida de masa observada a temperaturas inferiores debe corresponder a la pérdida de cuatro moléculas de agua por mol. Puede observarse en la línea de ATD la presencia de dos efectos endotérmicos en ese margen de temperaturas, que se corresponden con dos mínimos en la curva termogravimétrica diferencial, lo que parece indicar que son dos, en realidad, los procesos de deshidratación que tienen lugar: hasta unos 200°C se trataría de una deshidratación propiamente dicha mientras que hacia los 350°C tendría lugar posiblemente una deshidroxilación; vendría a apoyar esta hipótesis el cambio de color que a esta última temperatura experimenta la muestra, pasando del amarillo inicial al negro que se mantiene hasta la formación de rodio metálico, cambio que puede ser debido a una diferente coordinación en torno al rodio(III). Todas las muestras sometidas a calefacción a temperaturas inferiores a 700°C resultaron ser amorfas a los Rayos X, persistiendo dicho carácter amorfo incluso para algunas muestras que fueron sometidas a 600°C y 80 kilobares en un aparato de alta presión tipo BELT.

Entre 700 y 800°C se observa una rápida pérdida de peso en la curva TG, que viene acompañada por un marcado efecto exotérmico en la curva termodiferencial y un mínimo en la curva TGD hacia 750°C. La pérdida de peso corresponde a la pérdida de una molécula de agua por parte del gel monohidratado y los análisis por difracción de rayos X indican que ha tenido lugar la cristalización del óxido anhidro bajo la forma hexagonal $\alpha\text{-Rh}_2\text{O}_3$.

Por último, si se prosigue la calefacción, entre 1000 y 1200°C se observa una pérdida de peso en la línea TG, que viene acompañada por un marcado efecto endotérmico en la curva ATD y

de un mínimo correspondiente en la curva termogravimétrica diferencial hacia 1100°C. Dicha pérdida de peso corresponde a la pérdida total de oxígeno por parte del óxido anhidro con la consiguiente formación del metal, tal y como prueban los datos obtenidos por difracción de Rayos X. Los espaciados reticulares obtenidos por éste método para muestras calentadas por encima de 750°C aparecen en las Tablas I-1 y I-2, mostrando una buena concordancia entre los valores experimentales y los encontrados en la bibliografía. Cabría añadir que en las condiciones de trabajo empleadas nunca aparece la forma ortorrómbica del sesquióxido de rodio β -Rh₂O₃, tal y como debería ocurrir de acuerdo con ARNOTT y WOLD (4), que sitúan la transición de fase hexagonal-ortorrómbico a 750°C, aunque cabe añadir que dichos autores califican tal transición de lenta.

Se han obtenido asimismo los termogramas correspondientes a la descomposición térmica de este gel en vacío, nitrógeno y oxígeno. Estos termogramas son análogos al anteriormente descrito, no presentando otras diferencias que las atribuibles a las diferentes presiones parciales de los distintos gases sobre la muestra; en las Tablas I.3, I.4 y I.5 quedan recogidos algunos de los datos que se obtienen a partir de dichos termogramas.

Se ha aplicado por otra parte la microscopía electrónica a la observación de la morfología de estas muestras y al estudio de su cristalinidad. Dicho estudio indica que los geles de óxido de rodio pentahidratado presentan en general la morfología típica de los geles amorfos, con tamaño de partícula muy pequeño, de unos 300 Å (figura 2), encontrándose dispersos en su interior una pequeña cantidad de microcristales (figura 3). Los aglomerados de partículas son muy difíciles de separar, incluso por dispersión con ultrasonido y resultan amorfos a la difracción de electrones. Sin embargo, después de un cierto tiempo de irradiación con el haz electrónico, los diagramas de difracción presentan los anillos típicos de un material policristalino (figura 4), que resulta ser rodio metálico. Algunos microcristales encontrados poseían morfología hexagonal, con ángulos de 60°, dando lu-

gar a buenos diagramas de difracción que no ha sido posible interpretar; estos cristales se descomponen también por irradiación prolongada (figura 5) dando asimismo lugar a anillos de difracción correspondientes a rodio metálico policristalino.

En el caso de los geles con menor cantidad de agua, la morfología que presentan es muy parecida (figura 6), aunque en este caso los anillos de difracción observables después de un cierto tiempo corresponden a α -Rh₂O₃ y rodio metálico (figura 7). El gel anhidro, ya cristalizado presenta también un aspecto similar (figura 8), y los espaciados reticulares medidos a partir de los correspondientes diagramas se encuentran recogidos en la Tabla I-6, pudiendo observarse que la concordancia con los valores bibliográficos es aceptable.

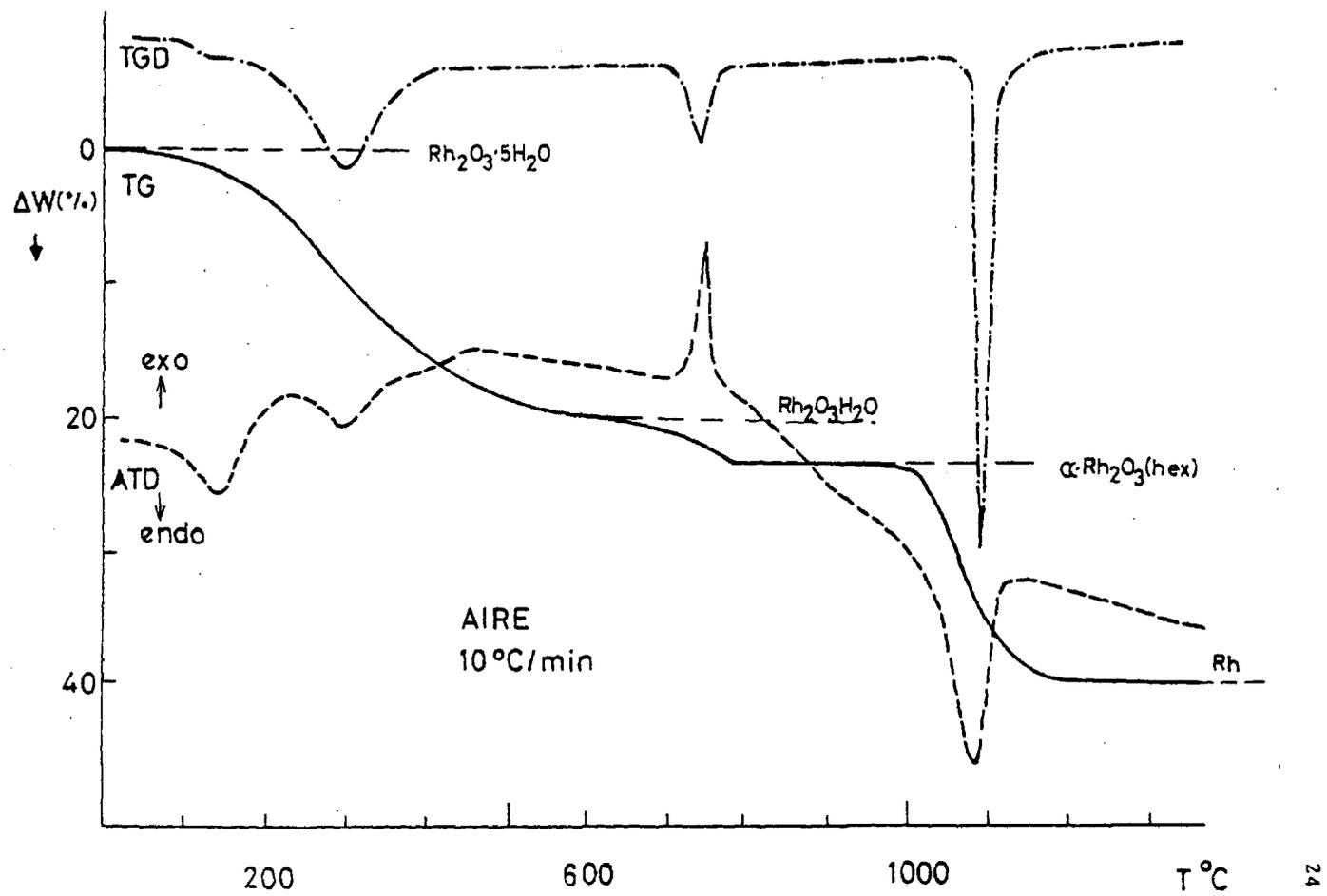


FIGURA 1. Descomposición térmica de $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ al aire.

TABLA I.1

Espaciados reticulares d obtenidos por difracción de Rayos X en -
muestras de $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ calentadas a temperaturas entre 750 y -
1000°C al aire.

experimental		$\alpha \text{Rh}_2\text{O}_3$ (bibliografía)		
d (Å)	I	d (Å)	I	hkl
3.76	FF	3.74	FF	012
2.75	FFF	2.73	FFF	104
2.57	FFF	2.56	FFF	110
2.30	FF	2.30	F	006
2.13	F	2.11	D	202
1.88	FF	1.87	FF	024
1.73	FF	1.72	FF	116
1.51	FF	1.51	FF	214
1.32	D	1.32	D	1010, 119
1.29	D	1.28	D	220, 217
1.26	D	1.25	D	036
1.17	F	1.16	F	134
1.13	F	1.12	F	226
1.07	F	1.07	FF	2110
0.97	F	0.97	FF	324

FFF = línea muy intensa

FF = línea intensa

F = línea poco intensa

D = línea muy poco intensa

fase corindón

Grupo espacial $R\bar{3}C$

$a = 5,127$ (1) Å

$c = 13,853$ (4) Å

J.M.D. Coey. (1970).

TABLA I.2

Espaciados reticulares d obtenidos por difracción de Rayos X en muestras de $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ calentadas al aire a temperaturas superiores a 1200°C .

experimental		Rh (bibliografía)		
d (Å)	I	d (Å)	I	hkl
2.18	FFF	2.19	FFF	111
1.90	FF	1.90	FF	200
1.34	FF	1.34	FF	220
1.14	FF	1.14	FF	311
1.09	F	1.10	F	222
0.95	D	0.95	D	400
0.87	FF	0.87	FF	331
0.85	FF	0.85	F	420
0.78	F	--		

Cúbico

Grupo espacial $\text{O}_\text{H}^3 - \text{F}_{\text{m}3\text{m}}$

$a = 3.8031 \text{ \AA}$

Swanson and Fuyat (1953).

TABLA I.3

Descomposición de $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ en aire. Velocidad de calentamiento $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

T ($^\circ\text{C}$)	T _{pico}	efecto ATD	Δ_{exptal}	Δ_{calc}	Producto
500 - 200	90	endot.	4.1	--	$\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
200 - 600	280	"	21.3	20.9	$\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
600 - 800	750	exot.	6.6	6	$\alpha\text{-Rh}_2\text{O}_3$
800 - 1200	1130	endot.	19.2	18.9	Rh

Δ = pérdida de peso (en %)

TABLA I.4

Descomposición de $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ en vacío ($\sim 10^{-6}$ Torr). Velocidad de calentamiento $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

T $^\circ\text{C}$	T _{pico}	efecto ATD	$\Delta_{\text{exptal}}\%$	$\Delta_{\text{calc}}\%$	producto
100 - 500	330	endot.	22.0	20.9	$\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
500 - 800	720	exot.	6.4	6.7	$\alpha\text{-Rh}_2\text{O}_3$
800 - 1000	960	endot.	19.1	18.9	Rh

TABLA I.5

Descomposición de $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en N_2 saturado de H_2O (v) velocidad de calentamiento $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

T	T _{pico}	efecto ATD	$\Delta_{\text{exptal}}\%$	$\Delta_{\text{calc}}\%$	producto
50 - 200	80	endot.	5.0	--	--
200 - 350	280	endot.	16.1	15.7	$\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
350 - 800	700	exot.	11.9	12.4	$\alpha\text{-Rh}_2\text{O}_3$

TABLA 1.6

Espaciados reticulares d (observados por difracción de electrones en geles de composición $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Rh (bibl.)	n = 5	n = 2	n = 0	$\alpha\text{-Rh}_2\text{O}_3$	(bibl)
--	--	3.72	3.69	3.68	
--	--	2.74	2.76	2.73	
--	--	2.58	2.56	2.56	
--	--	2.25	2.29	2.31	
2.19	2.19	2.19	--	--	
--	--	2.09	2.13	2.11	
1.91	1.88	1.89	1.90	1.87	
--	--	1.72	1.72	1.72	
--	--	1.50	1.49	1.48	
1.34	1.35	1.36	--	--	
--	--	--	1.33	1.32	
--	--	--	--	1.28	
--	--	--	--	1.25	
--	--	1.18	1.18	1.18	
1.14	1.15	--	--	--	



Fig. 2. Microfotografía correspondiente al gel de composición $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Aumentos totales 187.500 x

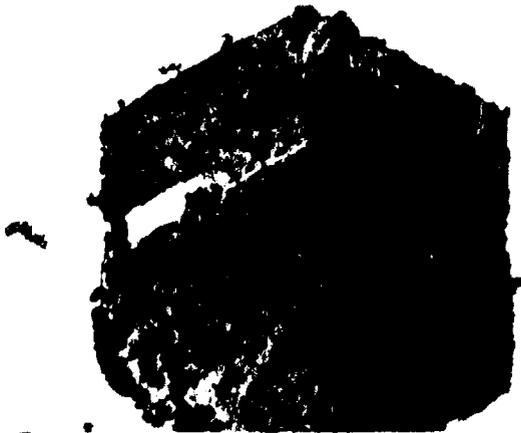


Fig. 3. Microcristales hexagonales presentes en el gel $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Aumentos totales 80.000 x



Fig. 4. Descomposición de los cristales hexagonales por efecto del haz electrónico. 80.000 x Aumentos totales

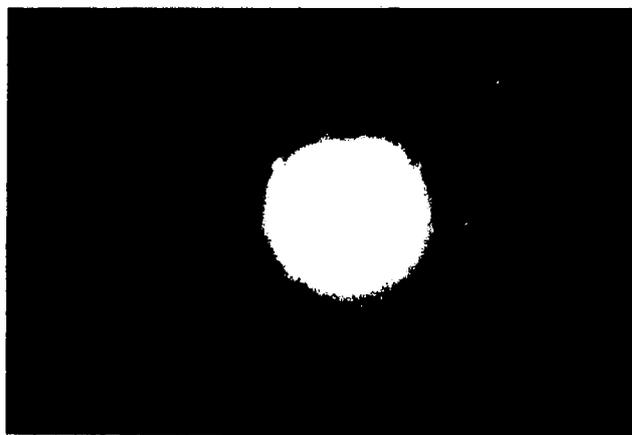


Fig. 5. Diagrama de difracción de electrones, mostrando anillos que corresponden a rodio metálico - policristalino, producto de la descomposición anterior.



Fig. 6. Microfotografía correspondiente a un material de composición $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n < 5$
Aumentos totales 187.500 x

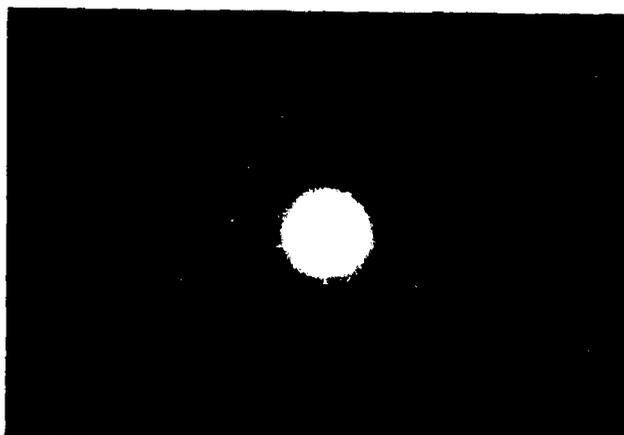


Fig. 7. Anillos de difracción de la muestra anterior, correspondientes a Rh y $\alpha\text{-Rh}_2\text{O}_3$.



Fig. 8. Microfotografía correspondiente
a un gel de α .Rh₂O₃.
Aumentos totales 187.500 x

I.4.1.2. Estequiometría de las muestras.

Aunque la composición $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ para el gel de partida parece la más adecuada, conforme a lo encontrado en la bibliografía (1), es de notar que dicha composición sólo se alcanza en condiciones de preparación muy determinadas. Efectivamente, la cantidad de agua depende en cierta medida de la temperatura de secado del gel una vez precipitado; así, las muestras que fueron secadas durante unas horas a temperaturas en torno a 100° o durante algunos días a 90°C , con posterior mantenimiento en desecador, son las únicas cuya composición está muy cercana a la antes apuntada; por el contrario muestras secadas a temperaturas mayores ($\sim 120^\circ$) tienen una menor cantidad de agua, y muestras secadas a temperatura ambiente retienen hasta un 5% de exceso sobre la estequiometría señalada. Por otra parte estas muestras experimentan un notable aumento de peso si permanecen cierto tiempo en contacto con atmósfera húmeda. Se ha observado experimentalmente que un vacío de 10^{-6} torr puede extraer este agua débilmente ligada, ya que los termogramas obtenidos en vacío (figura 9), o en otros gases (lo que requiere una previa purga a vacío del sistema) son los únicos que muestran tramos netamente horizontales en las curvas TG a temperaturas menores de 150°C . Esta extracción mejora con una calefacción suave.

Es posible asimismo aislar un material de composición próxima a la del gel monohidratado $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, por calefacción en distintas atmósferas del pentahidrato hasta unos 500°C , de color negro y amorfo a los rayos X, pudiendo comprobarse que el producto resulta estable hasta unos 600°C , ya que en los termogramas obtenidos al descomponer este producto al aire no se registra pérdida de peso alguna hasta esas temperaturas, siendo el resto del termograma a partir de 600°C idéntico al que para el pentahidrato se muestra en la figura 1.

Teniendo en cuenta que la estequiometría $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ resulta equivalente a la del oxihidróxido RhOOH , se pensó que podría obtenerse éste último al someter a alta presión al monohidrato. Sin -

embargo tales experimentos, que se llevaron a cabo en un aparato BELT, bajo una presión de 80 kilobares y 600°C de temperatura, no condujeron a la cristalización del gel, que siguió siendo amorfo y de color negro (el oxihidróxido es rojo).

Por último diremos que cuando la descomposición se efectúa en corriente de nitrógeno saturado de vapor de agua, es posible - obtener a partir del pentahidrato un material cuya estequiometría es aproximadamente $Rh_2O_3 \cdot 2H_2O$, habiéndonos inducido a pensar en - tal posibilidad la aparición de un escalón en la curva TG entre - 300-350° en esas condiciones. Sin embargo tal estequiometría parece dudosa y no hemos encontrado una explicación plenamente satisfactoria al fenómeno observado, dado que dicho producto es, asimismo, amorfo a los rayos X y a los electrones.

I.4.1.3. "Glow phenomenon"

En todos los diagramas de análisis térmico efectuados, aparece, entre 600 y 800°C, un escalón TG, acompañado del correspondiente pico TGD. La pérdida de peso concuerda con la correspondiente a la pérdida de una molécula de agua por mol y aparece al mismo tiempo en la línea ATD un pico exotérmico, cuyo máximo se presenta a unos 750°C. El carácter exotérmico de dicho pico sería difícil de explicar hablando solo en términos de deshidratación, ya que estos procesos son normalmente endotérmicos.

En otros geles, tales como el del óxido de zirconio (20) o el de cromo (21) ocurre algo similar, aplicándose a procesos exotérmicos de este tipo la denominación de "glow", ya que se libera gran cantidad de energía en un corto espacio de tiempo con incandescencia de la muestra en esas condiciones ("glow" es el término inglés equivalente a incandescente). Es necesario además, para que la muestra llegue a la incandescencia, que el material sea de baja conductividad térmica, teniendo lugar un lento intercambio térmico con el entorno. Esta segunda condición suele darse en los óxidos.

En nuestro caso, como lo demuestran los datos de difracción, el gel hidratado es amorfo a los Rayos X, mientras que el sesquióxido resultante es cristalino. La transformación que tiene lugar es pues del tipo desorden-orden, en las que una sustancia con orden sólo a corta distancia se transforma, en otra con orden a larga distancia. La energía liberada provendría en gran medida de la energía reticular de la especie cristalina que se forma.

Este fenómeno del "glow" es mucho más apreciable si la descomposición se efectúa a una velocidad de calentamiento mayor: 25°/min, (figura 11), lo que se discutirá más adelante, en el apartado I.4.1.5.

Por otra parte, en los termogramas obtenidos en vacío, la línea TG muestra una pequeña alteración a la temperatura del "glow": hay una pequeña ganancia de peso y un aumento simultáneo en la línea que marca la presión (figura 9). Dado que con el vacío de trabajo (10^{-6} torr) no son posibles ganancias de peso apreciables, la única explicación plausible es que la rápida deshidratación del material provoca, por puro efecto mecánico de reacción un empuje sobre la muestra que se traduce en una aparente ganancia de peso, cesando tal aumento en cuanto ha conluido la emisión del gas. Todo ello nos confirma en la idea de que este proceso, en el que se pierden restos de agua existentes en el material, cristalizando el mismo, es un proceso rápido. Ambos fenómenos -deshidratación y cristalización- están estrechamente ligados, no habiendo podido separarlos experimentalmente; así, un calentamiento prolongado a 700°C, temperatura próxima a la del proceso pero menor que ella, no provoca ni la pérdida total del agua ni la cristalización del gel amorfo. No se ha podido obtener un sesquióxido amorfo y anhidro, ni inversamente se ha logrado cristalizar el monohidrato. Esta cantidad de agua, estequiométricamente próxima a una molécula por mol, fuertemente ligada, parece jugar un papel decisivo en la cristalización del material.

Por otra parte, puesto que ARNOTT y WOLD (4) sitúan sobre los 750° la transición hexagonal-ortorrómbico para el sesquióxido

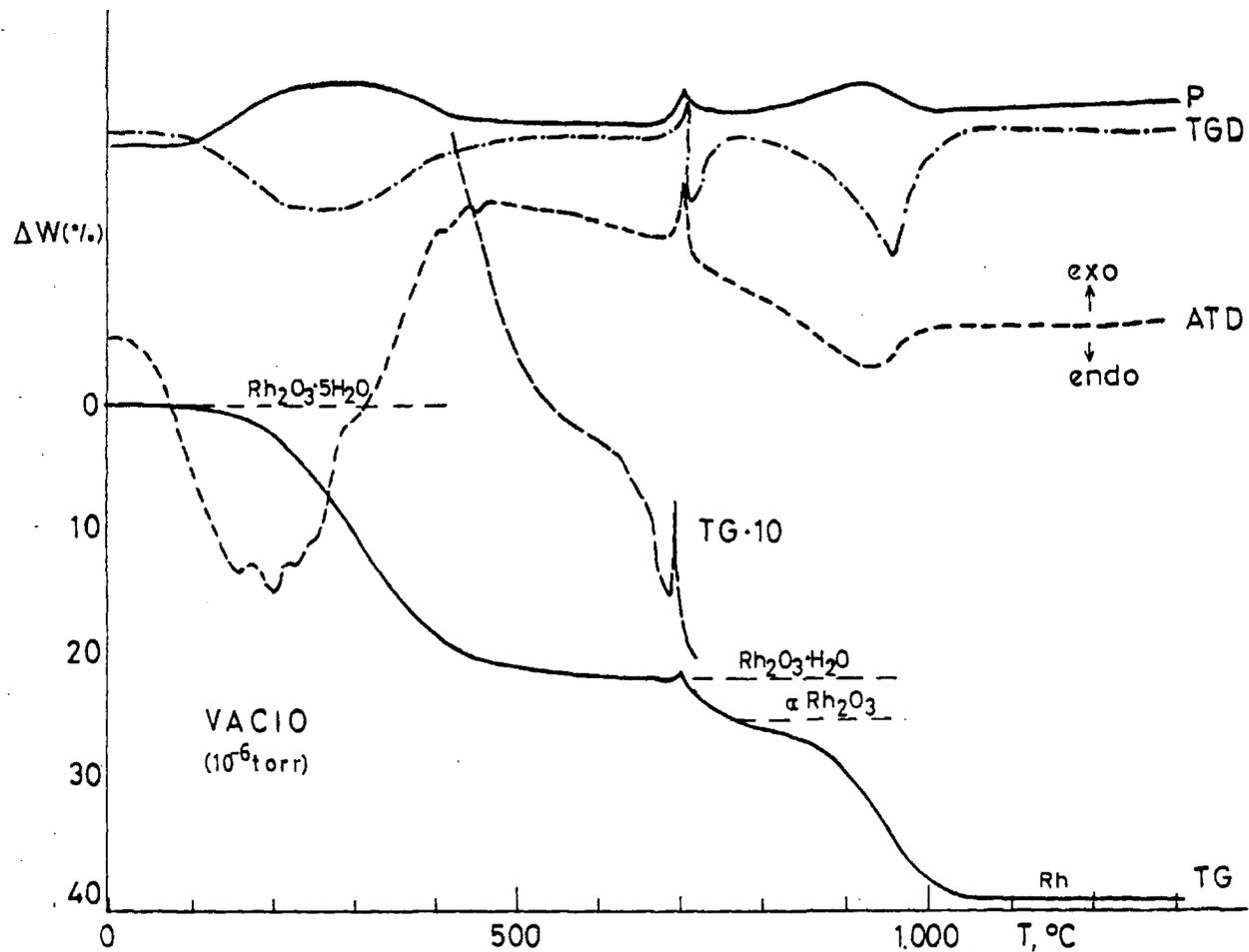


FIGURA 9. Descomposición de geles de $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en vacío (10^{-6} Torr).

de rodio, cabría la posibilidad de que el pico exotérmico observado correspondiese a dicha transición, dada la coincidencia de temperaturas. Los datos de difracción de rayos X indican sin embargo que tal transición, que los autores indicados califican de lenta, no ha tenido lugar, obteniéndose siempre en esta deshidratación - el sesquióxido hexagonal como fase final.

I.4.1.4. Influencia de la atmósfera en la descomposición.

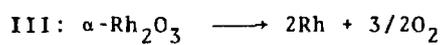
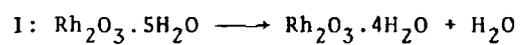
Los termogramas obtenidos en aire, vacío, oxígeno, nitrógeno o nitrógeno saturado de vapor de agua no presentan entre sí grandes diferencias, y las que hay son explicables siempre desde el punto de vista del entorno. Por lo que se refiere a las temperaturas a las que tienen lugar los diferentes procesos, en la Tabla I-7 quedan consignadas, habiendo tomado como temperatura de un proceso determinado la que corresponde al máximo o mínimo que aparece en la curva ATD o bien la temperatura correspondiente al pico TGD que señala el punto de inflexión de la curva termoponderal. Normalmente ambos picos son coincidentes para un mismo proceso.

Por lo que se refiere al primer proceso, de simple deshidratación, puede observarse que en vacío tiene lugar a una temperatura algo menor que en las demás condiciones, como era de esperar ya que se trata de un proceso sólido \longrightarrow sólido + gas. Sin embargo, para el proceso II la temperatura se mantiene relativamente constante, ya que no se trata tan sólo de un proceso de pérdida de agua, sino que lo fundamental es la cristalización del material. Por último, por lo que se refiere al proceso III, de pérdida de oxígeno por parte del óxido, en vacío tiene lugar a una temperatura sensiblemente inferior, ya que, como antes, se trata de un proceso sólido \longrightarrow sólido + gas. Por otra parte, en nitrógeno la temperatura resulta intermedia entre las observadas en vacío y en aire, y en atmósfera de oxígeno puro tal proceso no se observa ni siquiera a 1300°, máxima temperatura de trabajo alcanzada.

TABLA I.7

Temperaturas correspondientes a los máximos o mínimos de ATD en el tratamiento térmico de $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a $10^\circ/\text{min.}$ bajo diferentes atmósferas.

Atmosf.	Proc.		
	I	II	III
vacío	200	700	960
aire	300	750	1130
N_2	300	740	1060
O_2	230	735	--
$\text{H}_2\text{O}(\text{v})$	300	700	--



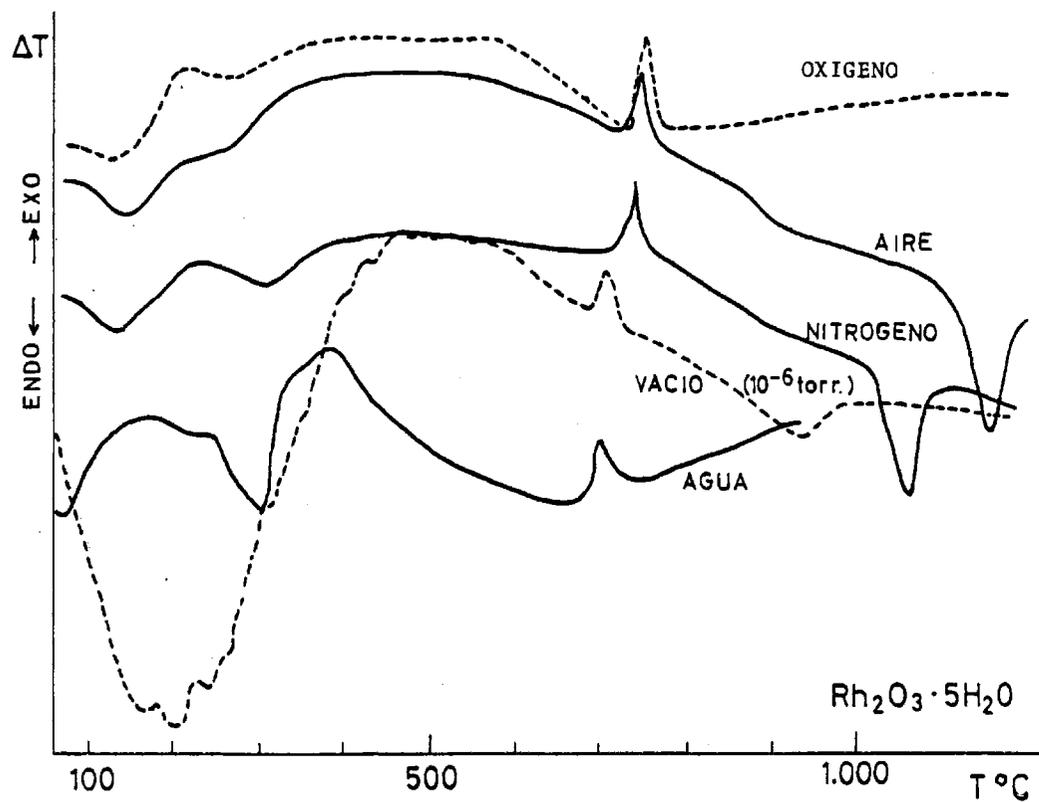


FIGURA 10. Diagramas de ATD en la descomposición de $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en diferentes atmósferas.

Así mismo puede observarse en las curvas termogravimétricas efectuadas en vacío que el óxido comienza ya a descomponerse a 900°C en esas condiciones, lo que se manifiesta por un ligero descenso en la curva TG, mientras que en las diferentes atmósferas ensayadas resulta estable hasta 1000°C al menos.

La influencia de la atmósfera circundante no sólo se refleja en la temperatura de descomposición sino también en la forma de los picos ATD. Como ejemplo puede tomarse el pico ATD correspondiente a la descomposición óxido \rightarrow metal en vacío y en aire. Puede verse que mientras en vacío aparece una banda, en aire el pico está mucho mejor definido, pudiendo atribuirse tal efecto a que el óxido empieza a descomponerse ligeramente incluso a la temperatura de formación en esas condiciones: 700°C (Figuras 1 y 9). Por su parte, el pico endotérmico correspondiente al primer proceso de deshidratación es también una banda mucho más ancha en vacío que en aire y de forma más irregular; ello puede deberse a que, en vacío, la energía calorífica sólo puede disiparse por radiación, mientras que en aire u otras atmósferas lo hace por convección fundamentalmente; esto tiene como consecuencia que las diferencias de temperatura muestra-referencia sean más permanentes en vacío, cualquiera que sea su causa. Asimismo la línea base ATD, que sólo en condiciones ideales es horizontal, se desvía de ésta mucho más en vacío que en aire.

I.4.1.5. Influencia de la velocidad de calentamiento.

Se ha efectuado la descomposición del gel pentahidratado en aire a una mayor velocidad de calentamiento: 25°/min. Si se compara la forma de los termogramas con relación a los análogos obtenidos a 10°/min puede verse que la definición de los escalones termogravimétricos es menor, ya que no hay tiempo suficiente para alcanzar las composiciones antes señaladas; es peor asimismo la definición en general de los picos ATD. Sin embargo, y esto es notable, la influencia sobre el pico ATD correspondiente al "glow" es marcadísima, obteniéndose un pico muy bien definido e intenso.

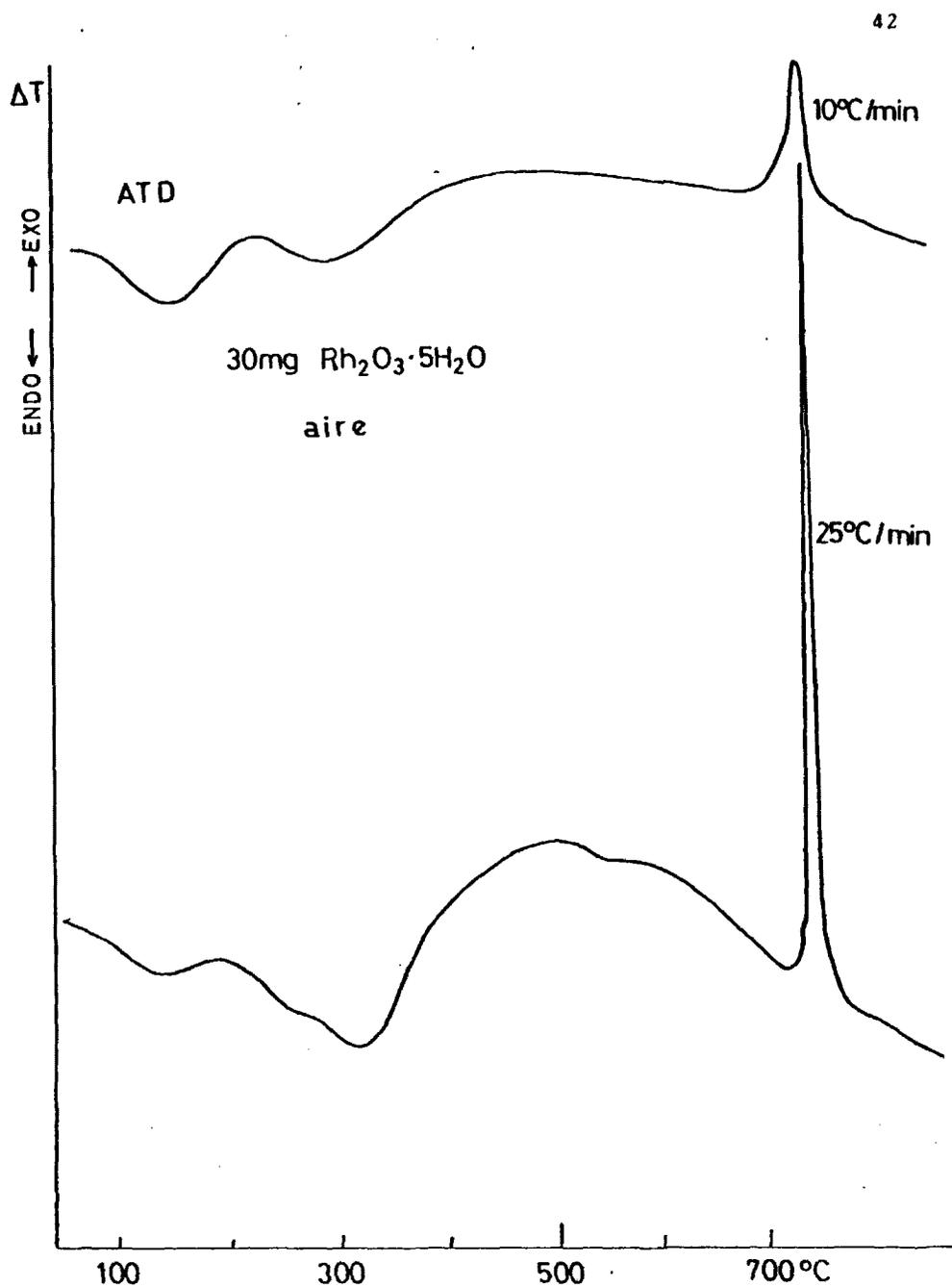


FIGURA 11. Influencia de la velocidad de calentamiento en el proceso $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{amorfo}) \rightarrow \text{Rh}_2\text{O}_3(\text{hex.})$

Esto corresponde a una mayor diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia, es decir una mayor "incandescencia" del material que puede deberse a una mayor velocidad del proceso.

Por otra parte en cuanto a la velocidad de los procesos, si se considera la curva derivada TGD como una indicación de la velocidad de los mismos, puede verse que en este caso están mucho mejor definidos los picos TGD y son mayores. La conclusión es, como es de esperar: a una mayor velocidad de calentamiento corresponde una mayor velocidad del proceso considerado.

I.4.1.6. Reducción de Rh_2O_3 en atmósfera de hidrógeno.

En la figura 12 se muestra el termograma que se obtiene al calentar una muestra de sesquióxido de rodio en atmósfera de hidrógeno, con un flujo de 0.9 litros por hora y a una velocidad de calentamiento de 10° por minuto. Puede apreciarse que a unos $120^\circ C$ tiene lugar una brusca pérdida de peso conduciendo a la formación del metal, fenómeno que viene acompañado de un fuerte pico exotérmico en la gráfica de ATD.

Es notable en esta descomposición la baja temperatura a que ésta tiene lugar, contrariamente a lo que sucede en otros óxidos de metales de transición, síntoma del carácter "noble" del rodio, manifestándose también este fenómeno en otras reducciones que hemos ensayado (véase el apartado III-4.2.3 del capítulo III). Por otra parte, teniendo en cuenta que el rodio metal es muy buen catalizador de reacciones de hidrogenación, que suelen tener lugar mediante la fijación previa de moléculas H_2 y ruptura consiguiente del enlace H-H, produciendo en consecuencia hidrógeno nascente, muy activo, es probable que aquí ocurra algo similar, con formación de agua a partir del oxígeno del óxido.

En este mismo sentido, aunque con un agente reductor diferente, están las reducciones, siempre a rodio metal, que tienen lugar al someter al haz electrónico diversas muestras de los geles estudiados (figuras 5 y 7).

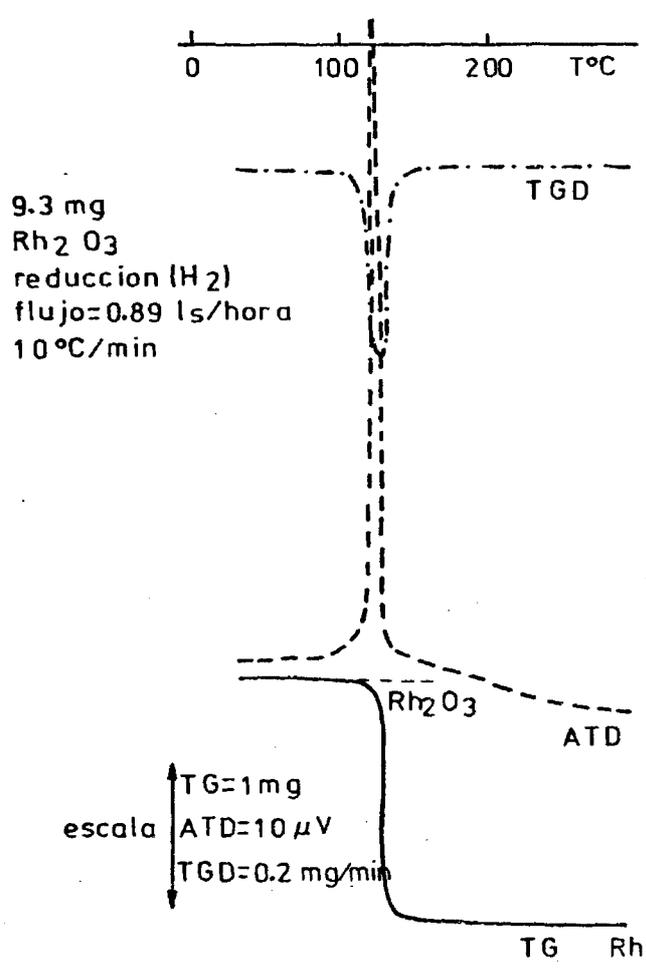


FIGURA 12. Reducción de Rh_2O_3 en atmósfera de hidrógeno.

I.4.2. Evolución de la textura porosa en el curso de la descomposición.

I.4.2.1. Isotermas de adsorción de nitrógeno.

En las figuras 13,14,15 y 16 se presentan las isotermas de adsorción de nitrógeno a la temperatura de 77 K que se han obtenido para muestras tratadas a vacío a temperaturas de 110, 275, 400, 600 y 700°C respectivamente. En ordenadas se ha representado la cantidad de gas adsorbido en cm^3 (c. n.) por gramo de muestra, y en abscisas las presiones de equilibrio relativas P/P_0 , donde P_0 es la correspondiente presión de saturación.

I.4.2.2. Determinación de superficies BET.

A partir de los datos de adsorción hemos calculado el área BET de cada una de las muestras, habiéndose representado en la figura 17 las isotermas correspondientes. En todos los casos se tomó como valor del área ocupada por una molécula de N_2 en la fase adsorbida $16,2\text{\AA}^2$ (26). El método de cálculo es el habitual en estos casos (27).

Por otra parte, en la figura 18 se ha representado la variación del área BET con la temperatura de tratamiento.

I.4.2.3. Isotermas α_s .

En las figuras 19, 20 y 21 se encuentran representadas las isotermas α_s correspondientes a cada una de las muestras. Se ha utilizado como material estándar no poroso alúmina "Degusa C", de una superficie específica de $111 \text{ m}^2/\text{Gr.}$, estando basada la elección de este material de referencia tanto en la ausencia de microporos como en la similitud de su superficie específica con la de nuestros geles. En el cálculo del volumen de microporos se ha tomado para el nitrógeno la densidad del líquido a 77 K (0.8081 gr/cm^3), y los resultados obtenidos figuran, junto con los de

otras magnitudes texturales en la tabla I-8. En la tabla I-9 se encuentran los datos de adsorción correspondientes al patrón junto con los valores de α_s para cada presión relativa.

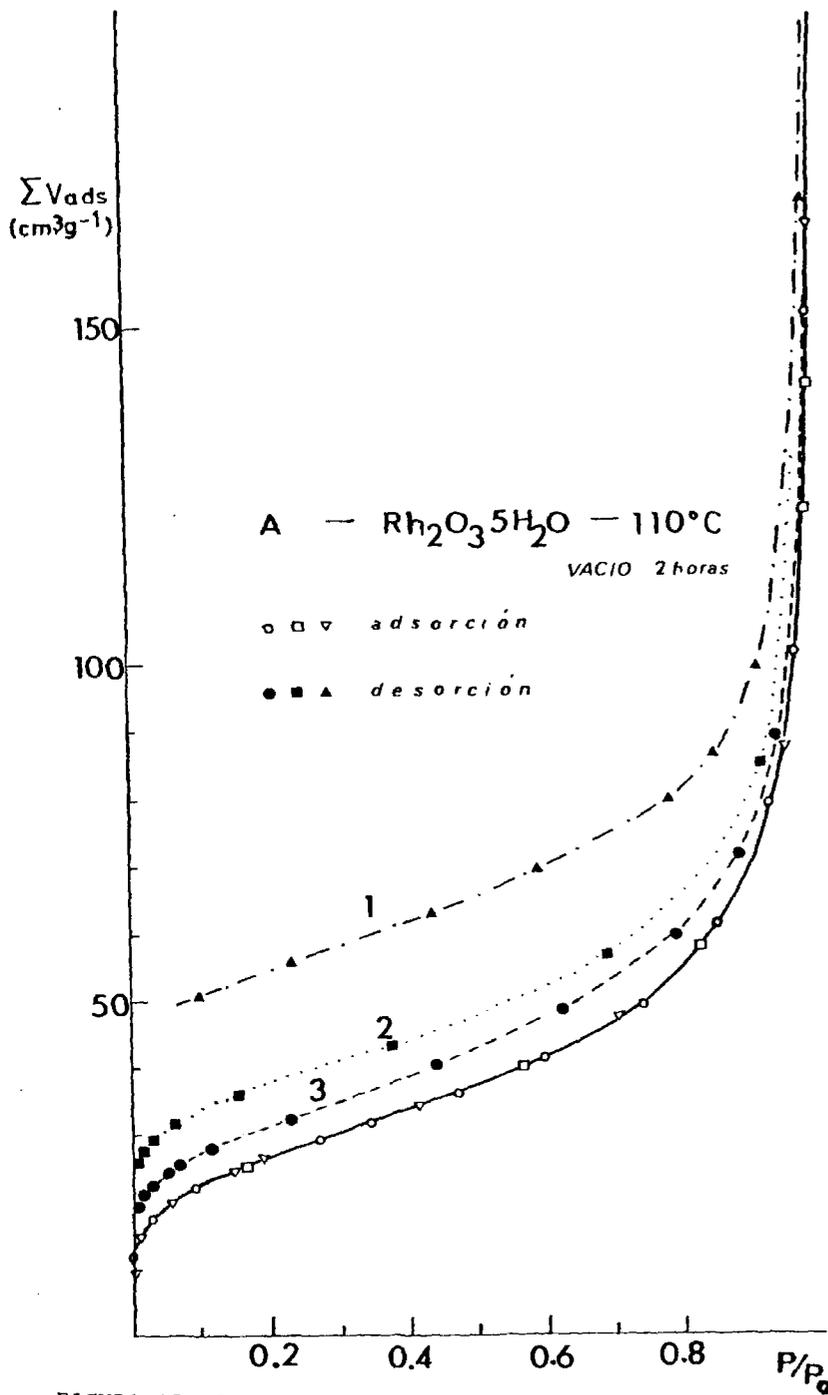


FIGURA 13. Isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K, de un gel $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ tratado a vacío a 110°C .

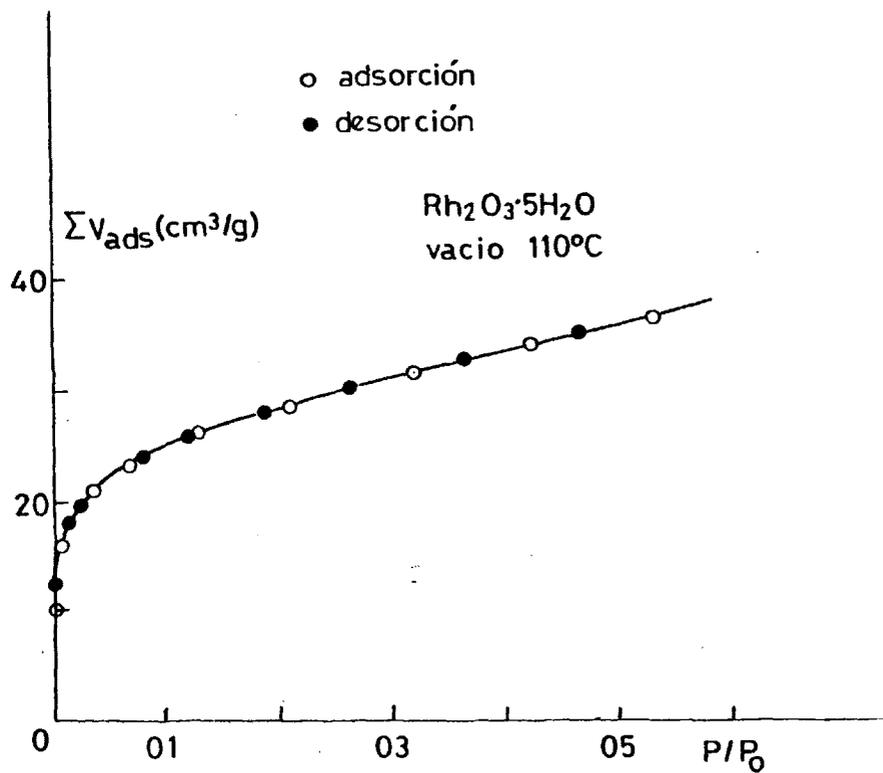


FIGURA 14. Isotherma de adsorción de N_2 (77K), de $Rh_2O_3 \cdot 5H_2O$, reversible, a presiones relativas < 0.7 .

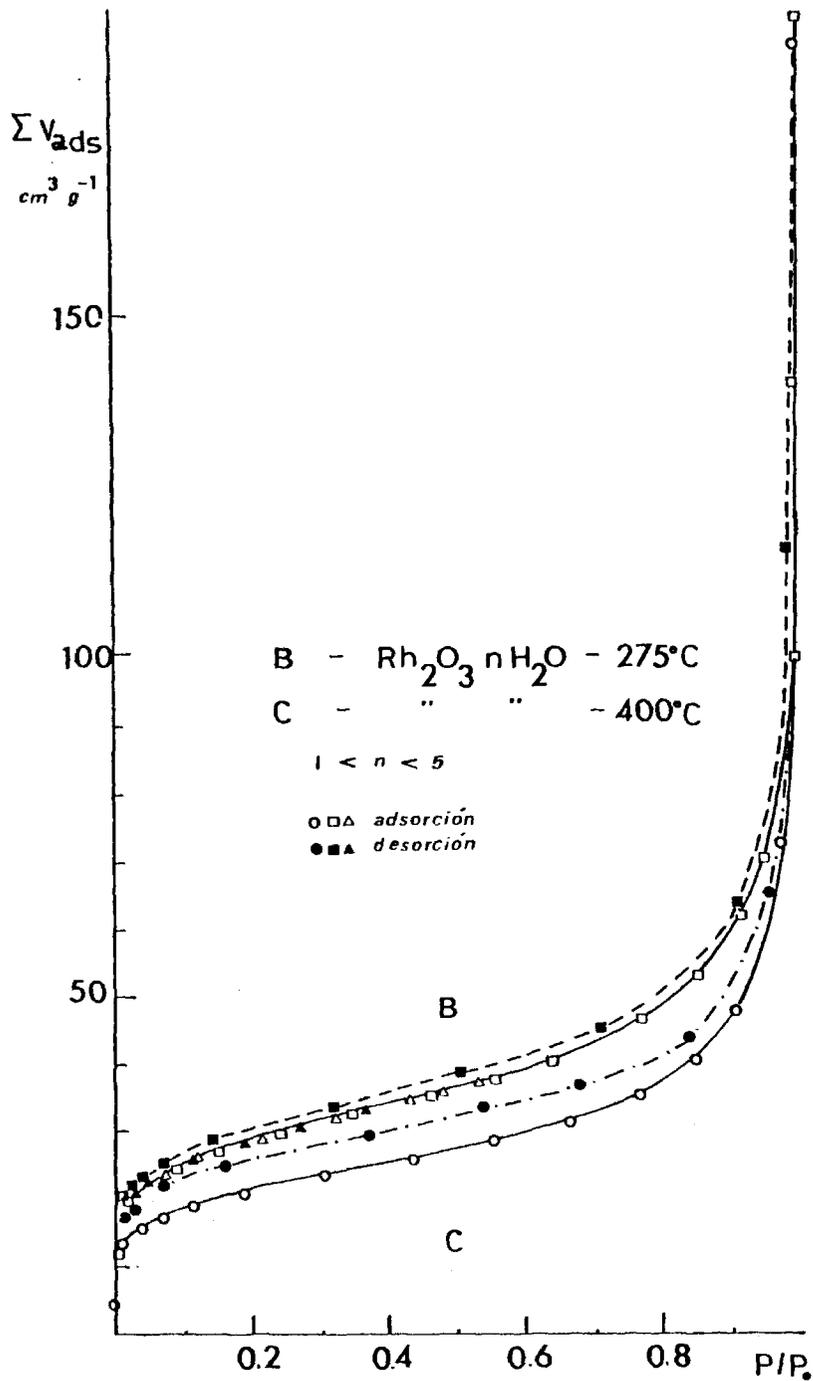


FIGURA 15. Isothermas de adsorción de N_2 (77K) de muestras de $Rh_2O_3 \cdot 5H_2O$ tratadas en vacío a 275 y 400°C, respectivamente.

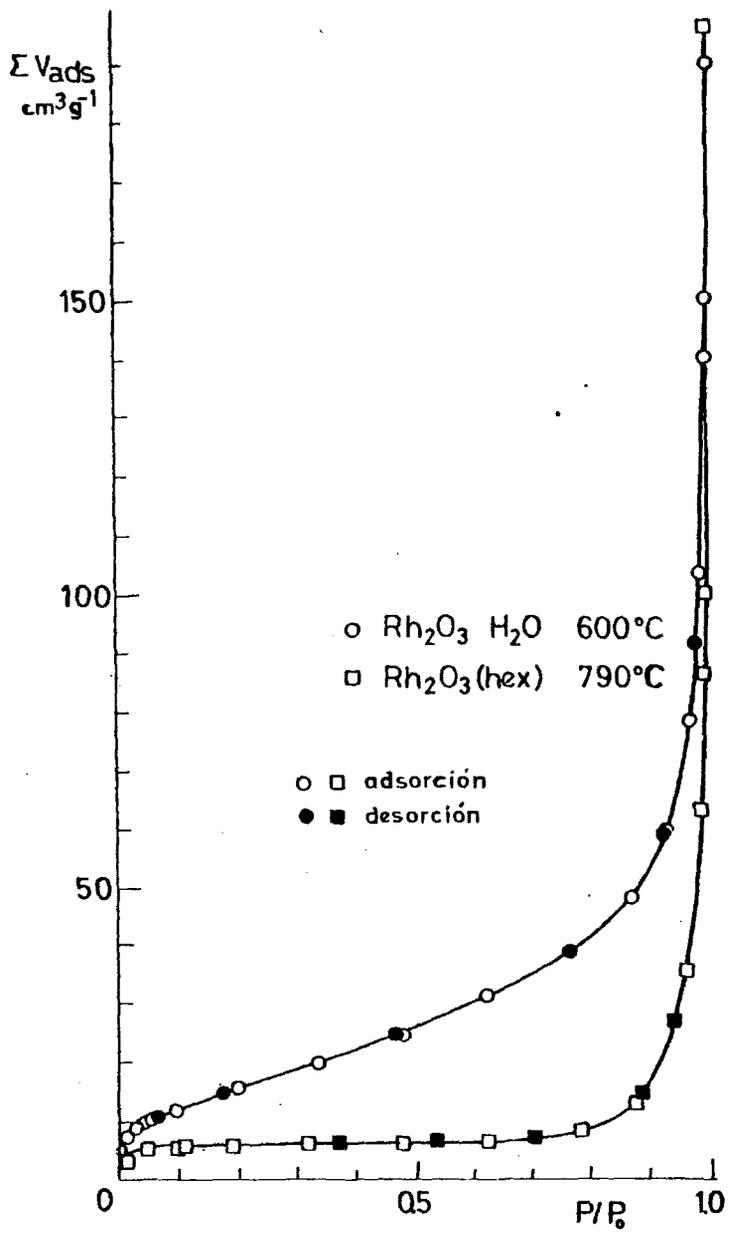


FIGURA 16. Isothermas de adsorción de N_2 (77K) de muestras de $Rh_2O_3 \cdot 5H_2O$, tratadas a 600 y 790 °C, respectivamente.

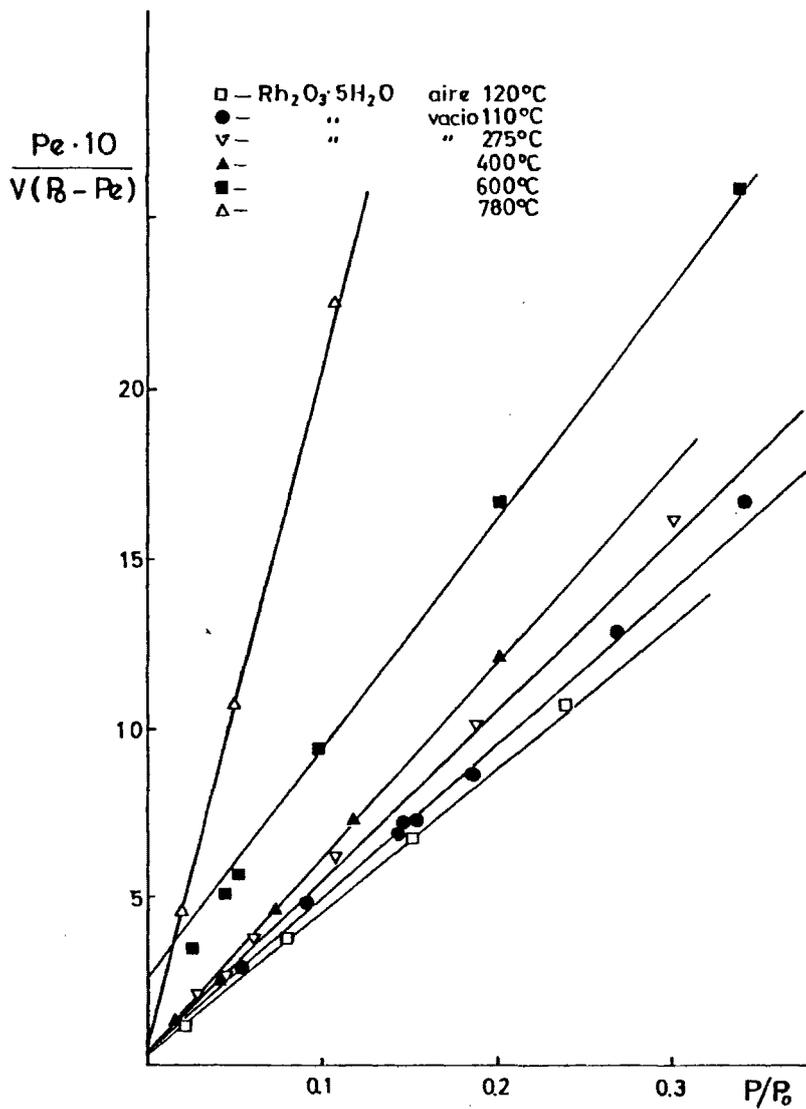


FIGURA 17. Isothermas BET de las diferentes muestras.

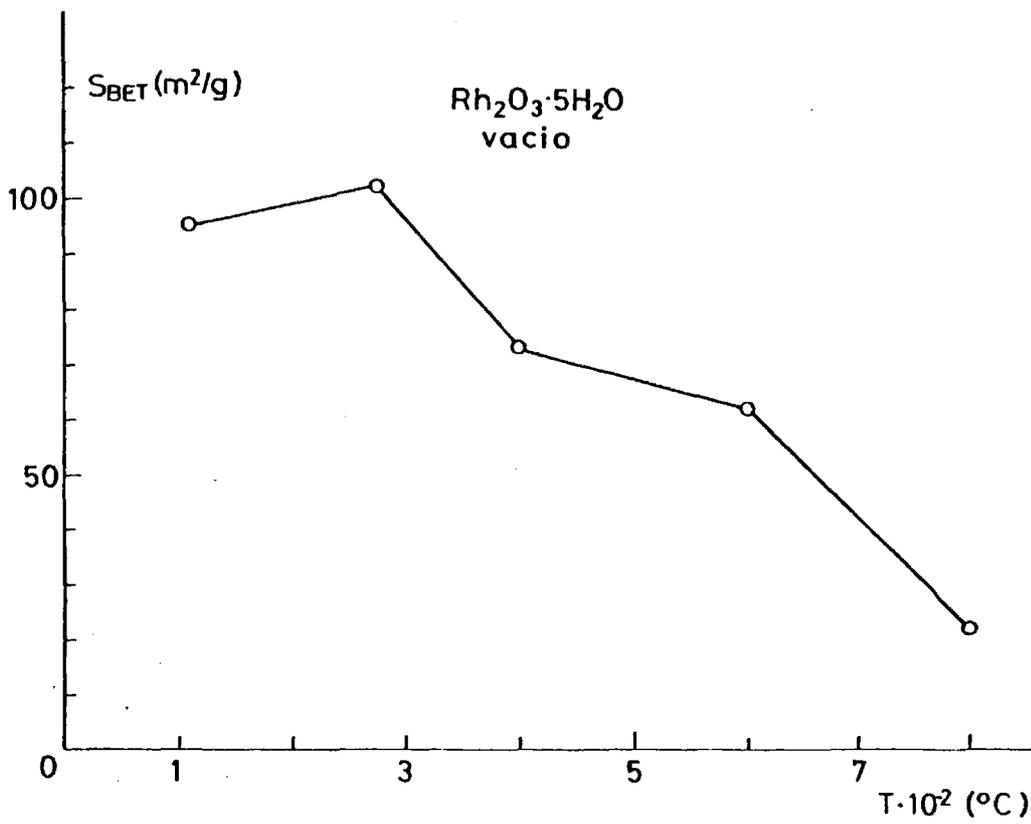


FIGURA 18. Evolución del área BET en el curso de la descomposición térmica.

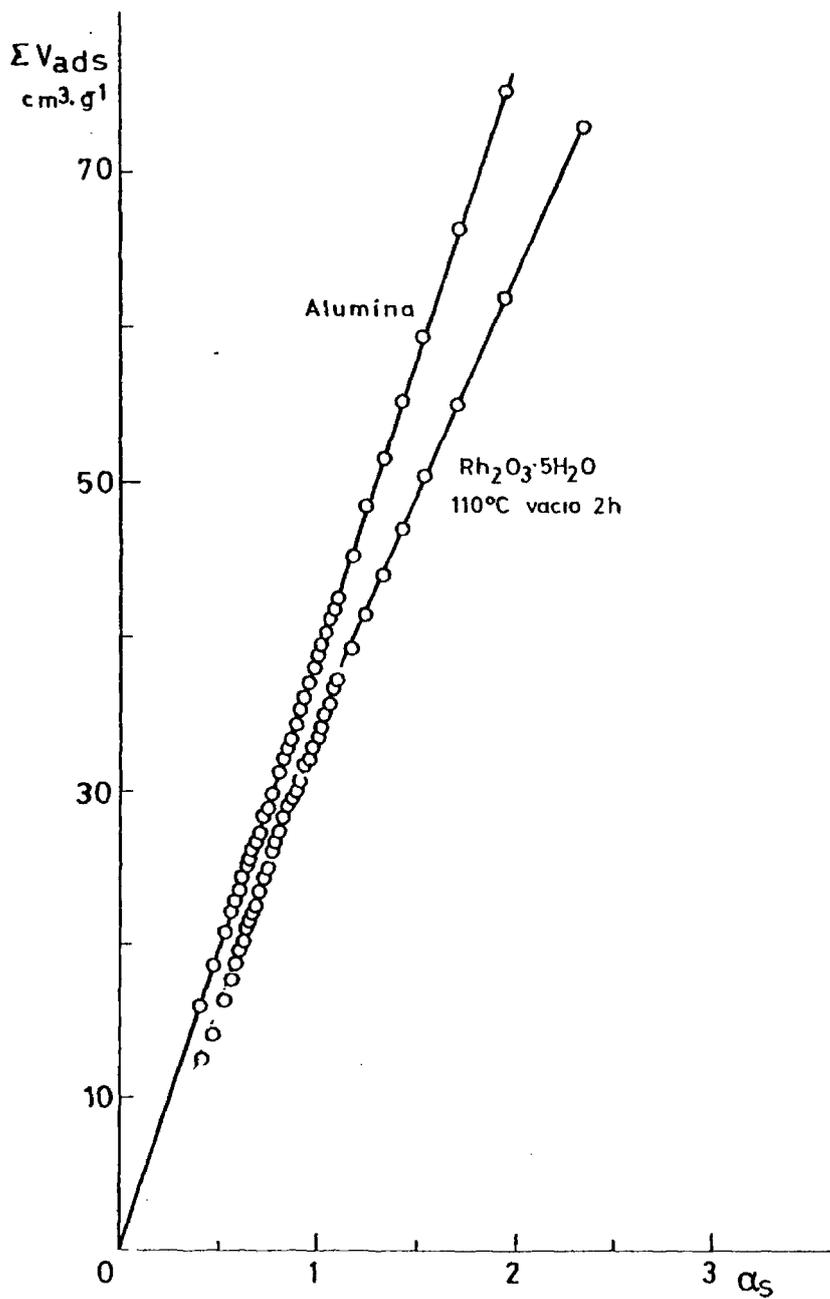


FIGURA 19

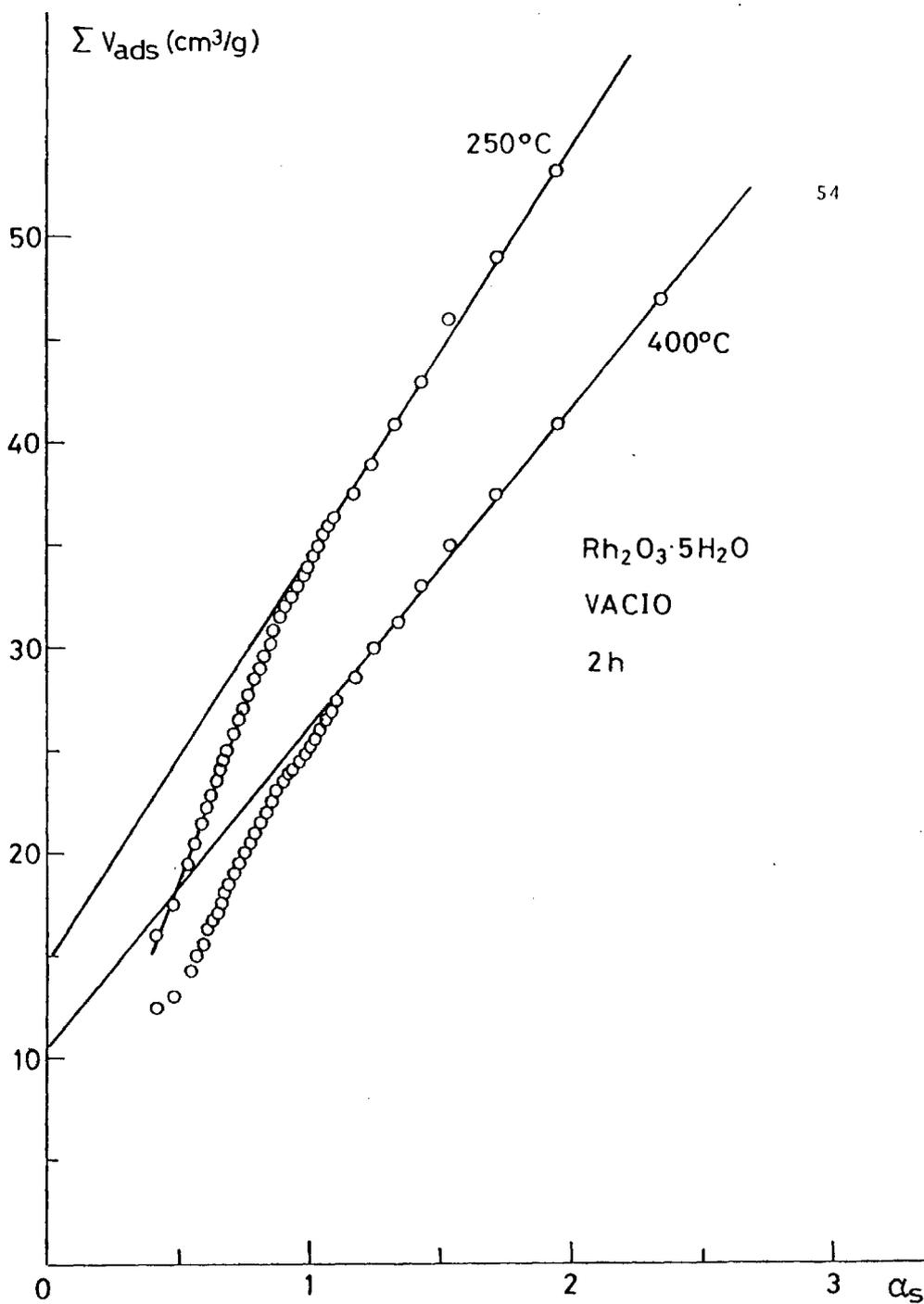


FIGURA 20

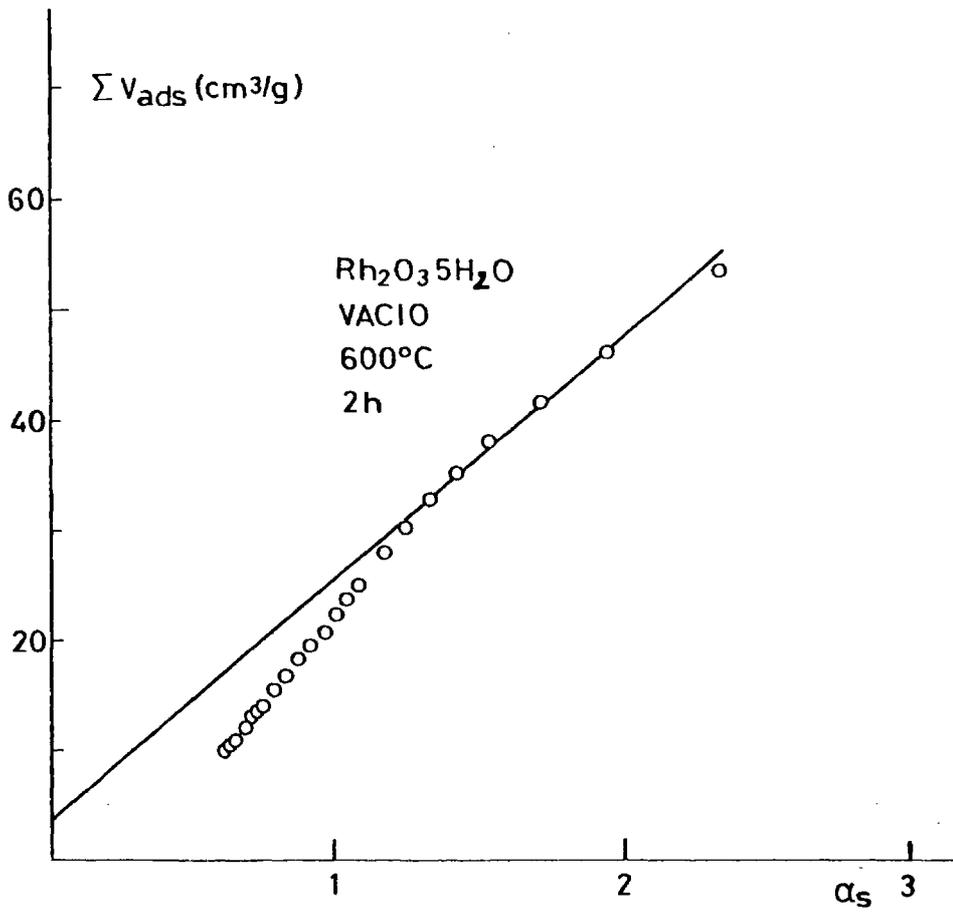


FIGURA 21

TABLA I-8

Muestra	Temperatura de tratamiento (°C)	Vm (cm ³ /g)	S _{BET} (m ² /g)	V _{oas} (cm ² /g)	Sex (m ² /g)
A	110	21.9	95	0.01	82
B	275	23.4	102	0.02	78
C	400	16.8	73	0.016	58
D	600	14.2	62	0.007	61
E	790	5.0	22	--	--

Parámetros texturales correspondientes a cada una de las muestras.

Composición	Rh ₂ O ₃ .5H ₂ O		,	muestra	A
"	Rh ₂ O ₃ .nH ₂ O	1<n<5	,	"	B
"	Rh ₂ O ₃ .nH ₂ O	"	,	"	C
"	Rh ₂ O ₃ .H ₂ O		,	"	D
"	α.Rh ₂ O ₃		,	"	E

TABLA I.9

Adsorción de nitrógeno a 77 K en alúmina Degussa "C" ($S_{\text{BET}} = 111 \text{ m}^2/\text{gr}$) (76).

P/Po	vads (cm^3/gr)	α_s
0,05	16,16	0,42
0,01	18,65	0,48
0,02	20,89	0,54
0,03	22,13	0,57
0,04	22,87	0,59
0,05	23,62	0,61
0,06	24,37	0,63
0,07	25,11	0,65
0,08	25,61	0,66
0,09	26,11	0,68
0,10	26,60	0,69
0,12	27,35	0,71
0,14	28,34	0,73
0,16	29,09	0,75
0,18	29,84	0,77
0,20	30,58	0,79
0,22	31,33	0,81
0,24	32,07	0,83
0,26	32,82	0,85
0,28	33,57	0,87
0,30	34,31	0,89
0,32	35,31	0,91
0,34	36,05	0,93
0,36	37,05	0,96

TABLA I.9 (Cont.)

P/Po	vads (cm ³ /gr)	α_s
0,38	37,79	0,98
0,40	38,79	1,00
0,42	39,53	1,02
0,44	40,28	1,04
0,46	41,03	1,06
0,48	41,77	1,08
0,50	42,52	1,10
0,55	45,25	1,17
0,60	47,99	1,24
0,65	51,47	1,33
0,70	55,20	1,42
0,75	59,42	1,53
0,80	66,39	1,71
0,85	75,34	1,94
0,90	90,75	2,34
0,95	144,21	3,72

I.4.2.4. Evolución de la textura. Discusión.

La isoterma de adsorción de nitrógeno, correspondiente al material calentado a 110°C, de composición $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, es semejante a las del tipo IV de la clasificación de BDDT, y presenta un bucle de histéresis semejante al tipo B de la clasificación de De Boer, aunque en este caso dicho bucle se extiende en todo el rango de presiones relativas. Este tipo de fenómeno, del que existen algunos antecedentes en la bibliografía ha sido encontrado también en el caso del dióxido de zirconio (19, 20) y su anchura parece ser función tanto de la cantidad adsorbida a $P/P_0=1$ como de la presión final alcanzada en la rama de adsorción. Este bucle de histéresis se presenta también en las isotermas correspondientes al material tratado a 275 y 400°C (figura 14), pero no aparece cuando la adsorción se realiza tan sólo hasta presiones relativas $P/P_0=0,5$, siendo en este caso las isotermas perfectamente reversibles (figura 15).

Resultados análogos se han encontrado en otras ocasiones, como en el caso de la adsorción en grafito (22), o en otros sólidos con estructura laminar, en los que se ha podido relacionar la presencia de histéresis con la estructura del sólido. En todo caso, el fenómeno de histéresis a baja presión se relaciona generalmente con la penetración del adsorbato en la estructura interna del sólido (27).

En el caso de los geles de óxido de rodio, el fenómeno de histéresis observado podría estar relacionado con un sistema complejo de poros difícilmente accesibles a las moléculas de nitrógeno y que sólo se llenarían a presiones relativas altas, quedando éstas en parte retenidas durante el proceso de desorción. Es preciso señalar en este sentido que en estas isotermas el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio para presiones relativas mayores de 0.9 es muy grande, lo que indica un proceso de difusión lenta probablemente a través de dichos poros.

De los resultados obtenidos para los parámetros texturales

(Tabla I-8), se deduce un aumento en la superficie BET cuando se aumenta la temperatura de tratamiento de la muestra de 110 a 275°C. Dicho incremento parece deberse al aumento del volumen de microporos que tiene lugar en esas condiciones, y teniendo en cuenta que a esa temperatura tiene lugar una deshidratación parcial de la muestra, como indican los datos del análisis térmico, cabrían dos posibilidades para explicar el aumento del volumen de microporos: la producción de los mismos por la salida de moléculas de agua, o simplemente el vaciado de poros ya existentes. Dado que la superficie externa apenas varía en este proceso, nos inclinamos preferentemente por la segunda posibilidad, ya que la formación de nuevos poros en el curso de la descomposición debería traducirse en una variación de la superficie externa.

Para temperaturas de tratamiento superiores, se produce una disminución tanto de la superficie externa como del volumen de microporos y área BET, tal y como puede constatarse en la Tabla I-8. Probablemente dicha disminución sea debida a la soldadura entre partículas.

Cuando la temperatura del tratamiento es de 600°C, en cuyo caso la composición de la muestra se aproxima a la del gel monohidratado $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, tiene lugar un cambio en la forma de la isoterma, que se hace muy semejante a las del tipo II de la clasificación BDDT, y el volumen de microporos de la muestra se hace muy pequeño. En este caso en la representación BET correspondiente se observa linealidad para valores de P/P_0 comprendidos entre 0.10 y 0.34, tal y como suele ocurrir en materiales no porosos, mientras que en los casos anteriores la zona lineal se extendería sólo hasta presiones relativas de 0.15. Puede deducirse por tanto de todo ello la eliminación de los poros de pequeño radio, por lo que también desaparece el fenómeno de histéresis que se observaba en las isotermas correspondientes a muestras tratadas a temperaturas inferiores. Es preciso indicar además que, en este caso, la aplicación del método α_s , empleando alúmina "Degusa" como patrón, da lugar a representaciones lineales

tan sólo en un estrecho margen (figura 21); en este punto cabe recordar la necesidad de emplear patrones cuyas propiedades químicas y de textura sean análogas a las de la muestra estudiada. Este patrón, que para los casos anteriores resultaba válido, parece dejar de serlo en este caso en que la textura ha cambiado ya considerablemente.

Por último, cuando la temperatura de tratamiento es de 790°C, es decir después del "glow" que evidenciaba el ATD, tiene lugar la cristalización del material en la forma corindón Rh_2O_3 . En la figura 16 queda representada la isoterma de adsorción correspondiente al mismo y puede observarse que la muestra cristalizada presenta una isoterma de forma bastante diferente de las anteriores. Pasa a ser del tipo I de la clasificación de BDDT, y al mismo tiempo se produce una disminución importante del área BET, que alcanza tan sólo 22 m²/gr, probablemente debido en su mayoría a poros muy pequeños.

I.5. BIBLIOGRAFIA

- (1) GMELIN. Handbuch 64, 45-64.(1964).
- (2) GRIFFITH,W.-P., "The Chemistry of rare platinum metals" Ed. Interscience Publishers; 314, (1967).
- (3) LIVINGSTONE,S.E., "The platinum metals", in "Comprehensive Inorganic Chemistry", J.C. Bailar et al. eds. Pergamon Press, Oxford (1973).
- (4) WOLD,A., ARNOTT, J. y CROFT,W., Inorg. Chem. 5, 972 (1963).
- (5) SHANNON,R.D. y PREWITT,C.T., J. Solid State Chem. 2 134 (1970).
- (6) COEY,J.M.D., Acta Cryst. B26, 1876 (1970).
- (7) BIESTERBOS, J.W.M. y HORNSTRA, J., J. Less-Common Metals, 30, 121 (1973).
- (8) HERRERO,P., "Sintesis a altas presiones y temperaturas de óxidos en el sistema $Ru-Rh-O_2$ ". Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid. (1979).
- (9) POEPELMIER, K.R. y ANSELL, G.B.; J. Crystal Growth. En prensa. 1981.
- (10) LAGINESTRA,A. et Al., Gaz. Chim. Ital., 103, 963 (1973).
- (11) SHANNON,R.D., Sol. St. Comm. 6, 139 (1968).
- (12) MULLER,O. y ROY,R., J. Less Comm. Metals, 16, 129 (1968).
- (13) CHENAVAS, J., JOUBERT, J.C., CAPPONI, J.J. y MAREZIO, M., J. Sol. St. Chem. 6, 1 (1973).
- (14) WOHLER,L, y MULLER,W., Z. Anorg. Chem., 149 (1925).
- (15) SCHMAHL,N.G. y MINZL,E., Z. Physik. Chem. N.F., 41, 78 (1964).
- (16) NORMAN,J.H., STALEY,H.G. y BELL,W.E.; J. Phys. Chem., 68, 662 (1964).
- (17) TSEFT,A.L., Akad. Nank. Kaz. SSR 8, 40 (1963).

- (18) SCHIAFER, H. y HEITLAND, H.J.; Zeit. Anorg. und allgem. Chem. 304 249 (1960).
- (19) BAILEY, A., CADENHEAD, D.A., DAVIES, D.H., EVERETT, D.H. y MILES, A.J., Trans. Faraday Soc. 67, 231 (1971).
- (20) TORRALVO, M.J. "Microporosidad en geles de óxido de zirconio". Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. 1976.
- (21) ALARIO-FRANCO, M.A., FENERTY, J. y SING, K.S.W., Reactivity of solids. 7 327, (1972). J.S. Anderson et al., eds. Chapman and Hall. London (1973).
- (22) VAN OLPHEN, H., J. Colloid Sci. 20, 822 (1965).
- (23) ALARIO-FRANCO, M.A., Tesis. Universidad Complutense. Madrid. 1970.
- (24) SAEZ PUCHE, E., "Textura de CrO_2 y CrOOH y mecanismo de reducción $\text{CrO}_2 \rightarrow \text{CrOOH}$ ". Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. 1979.
- (25) GONZALEZ CALBET, J.M., "Textura porosa de la akaganeita sintética". Tesis Doctoral. Universidad Complutense. Madrid. 1979.
- (26) EMMETT, P.H. y BRUNAUER, S., J. Am. Chem. Soc., 59, 1553 (1937).
- (27) BRUNAUER, S., EMMETT, P.H. y TELLER, E.T., An. Chim. Soc. 60, 309 (1938).
- (28) EVERETT, D.H., en "The Solid-Gas Interface", E.A. Flord ed. Vol. II. Cap. 36. Marcel Dekker, New York. (1967).

CAPITULO II

SINTESIS HIDROTERMAL

II.1. INTRODUCCION.

II.1.1. Historia.

Ya en el siglo pasado algunos geólogos constataron que ciertos minerales podrían considerarse formados a partir de soluciones acuosas sobrecalentadas y sometidas a presión en el seno de la corteza terrestre; a este tipo de procesos geológicos los denominaron "hidrotermales" y de los minerales así formados se dice que tienen un origen hidrotermal. Una vez establecida la hipótesis básica, su lógica consecuencia fue repetir en el laboratorio estas condiciones a fin de confirmar las teorías sobre la génesis de dichos minerales. Así por ejemplo, entre las primeras experiencias en este sentido están los intentos por parte de DE SENARMONT (1851) y G. SPEZIA (1905) para tratar de obtener cristales de gran tamaño en el sistema $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, logrando producir algunos monocristales de cuarzo. Más adelante, el descubrimiento de piezoelectricidad en el cuarzo y sus aplicaciones técnicas, de enorme importancia económica, hicieron que numerosos investigadores centraran su atención sobre los problemas relacionados con su síntesis y propiedades, trascendiéndose ya los límites de la geología para entrar también en los de la química y la física; gran parte del actual conocimiento sobre la teoría y la práctica de la síntesis hidrotermal están fundamentados en dichos estudios.

Sin embargo, aunque el fundamento de la técnica es sencillo, el tipo de soportes materiales que la experimentación requiere no es nada simple, ya que deben ser susceptibles de resistir la acción combinada de agua, presión y calor, por lo que a pesar de su temprano descubrimiento se trata de un terreno de investigación relativamente poco explorado.

Actualmente, la tecnología de aleaciones especialmente resistentes conjuntamente a altas presiones y altas temperaturas, ofrece al químico la posibilidad de realizar en el laboratorio este tipo de experiencias, en las que la utilización de un paráme-

tro poco estudiado hasta el momento -la presión- está ampliando - enormemente el campo de la química preparativa en el estado sólido. Ejemplos de lo expuesto son la síntesis de nuevas fases "densas" de compuestos ya conocidos, la síntesis y crecimiento de cristales de variedades alotrópicas estables sólo a temperaturas relativamente bajas cuando se trabaja a presiones ordinarias, como es el caso del cuarzo, hoy sintetizado por este método a escala industrial, el dopado uniforme de cristales, etc.

Sin perder nunca de vista que se opera en una disolución acuosa, quizá el éxito de la técnica radique en que bajo la influencia de la presión, con sólo un moderado aumento de la temperatura se consigue aumentar drásticamente el poder de disolución del agua, o dicho de un modo más riguroso, la constante de ionización del agua sufre un gran aumento, pasando del conocido valor $K_w = 10^{-14}$ a temperatura ambiente al de 10^{-9} a 600°C (2), lo que favorece considerablemente la hidrólisis de los reactivos. El papel de la presión evidentemente es el del mantenimiento del disolvente en estado líquido por encima de su punto de ebullición. Una ventaja adicional del método es que el agua en esas condiciones es un fluido supercrítico, de débil viscosidad (3), contrariamente a lo que ocurre con la mayor parte de los fluidos, cuya temperatura de solidificación baja muy rápidamente al aumentar la presión.

II.1.2. Definición.

Podríamos pues concluir esta introducción englobando con J. MULLER (4) bajo la denominación genérica de "Síntesis Hidrotermal" a todo proceso consistente en elevar la presión y la temperatura de una disolución acuosa a fin de aumentar así su capacidad de disolución y hacer reaccionar más rápida y cuantitativamente los componentes de un sistema.

Como ejemplo de lo que acabamos de exponer, en la Tabla II-1 se presentan las solubilidades bajo presión a temperaturas

elevadas de ciertos materiales refractarios, prácticamente "insolubles" -si se acepta este término tan relativo- en condiciones "normales" (5). Puede observarse que todos ellos se disuelven en las condiciones especificadas de forma ya apreciable, siendo el de la sílice uno de los más favorables. Desgraciadamente son muy pocos los compuestos para los que se hayan llevado a cabo estudios de solubilidad en estas condiciones, por lo que se dispone de un número muy escaso de datos en este sentido. Serían de desear un mayor número de experiencias de solubilidad ya que se aumentaría en gran medida la aplicación del método hidrotermal al crecimiento cristalino.

TABLA I I-1

Solubilidad (ppm) de algunos compuestos inorgánicos en H₂O a 500°C y 1030 bars.

COMPUESTOS	Solubilidad (ppm)	Compuestos	Solubilidad (ppm)
CaO ₂	0.2	CaCO ₃	120
Al ₂ O ₃	1.8		
SnO ₂	3.0	ZnS (blenda)	204
Nb ₂ O ₅	28.0		
Ta ₂ O ₅	30		
Fe ₂ O ₃	90		
BeO	120		
SiO ₂	2.600		
GeO ₂	8.700		
CaSO ₄	20		
BaSO ₄	40		
PbSO ₄	110		

Tomado de Franck (5). Grado de llenado 54%

11.1.3. Parámetros que intervienen en un proceso de síntesis hidrotermal.

Son muchos los factores que intervienen en un proceso de síntesis hidrotermal, precisamente ésta es una de las mayores dificultades que se presenta por lo que respecta a la reproducibilidad de las experiencias. Aunque más adelante, en el capítulo III haremos un estudio de la influencia de cada uno de estos factores aplicados a los casos concretos que allí nos ocupan, citaremos aquí los más importantes: medio de reacción, temperatura y presión aplicadas, gradiente de temperatura y tiempo de reacción, entre otros.

a) Influencia del medio de reacción:

Dos son en principio los aspectos del medio que nos interesan: por una parte su papel como disolvente y por otra parte su actividad química.

La elección de un disolvente adecuado es algo de la mayor importancia, ya que aunque las condiciones hidrotermales acrecientan mucho la capacidad de disolución del agua pura, a veces ésta no resulta bastante alta; en estos casos se suele añadir lo que se conoce como un "mineralizante", término que alude de nuevo al origen geológico de esta técnica y que se aplica a ciertas sustancias, generalmente alcalinas, que aumentan la actividad iónica y poder de disolución del medio. Ejemplos de mineralizantes muy comunes son K_2CO_3 , KOH, Na_2CO_3 , NaOH, NH_4Cl , etc., aunque de todos modos el agua pura sigue siendo el disolvente más utilizado. Tal vez convenga añadir que se han realizado también interesantes experiencias en medio ácido (9).

A su vez, el problema de la búsqueda de un disolvente adecuado es diferente dependiendo del objetivo de la síntesis, ya sea la consecución de una reacción química difícil o imposible por otros medios, el crecimiento de monocristales de un material

conocido o bien ambas cosas a la vez. En el caso aplicado al crecimiento cristalino el mejor método para la elección del medio - hidrotermal es el de la pérdida de peso: se pesa un cristal del material a crecer y se introduce (mejor se suspende) en un pequeño autoclave conteniendo una cantidad conocida del disolvente es cogido. Hay que llevar el autoclave a la presión y temperatura - deseada y esperar un tiempo suficientemente largo como para que la disolución se sature, "congelando" a continuación el sistema por inmersión en un líquido frío, por ejemplo nitrógeno líquido. Una vez pesado de nuevo el cristal extraído, la pérdida de peso consiguiente permite obtener la solubilidad del material en las condiciones experimentales utilizadas, solubilidad que puede expresarse por ejemplo en gramos por litro de disolución. Quizás - el mayor inconveniente que presenta el método señalado radica en la gran cantidad de trabajo experimental a realizar antes de disponer de suficiente cantidad de datos como para poder elegir con seguridad disolvente y condiciones óptimas de crecimiento. En - realidad, lo ideal sería disponer de las curvas de solubilidad - del material en los diferentes medios, y esto sólo es posible en algunos casos estudiados desde hace mucho tiempo como el del cuarzo.

De todos modos, antes de comenzar el trabajo experimental, conviene consultar las revisiones de equilibrios de fases y colecciones de diagramas disponibles en la bibliografía (6).

En la figura 1 se representa a título de ejemplo la variación de la solubilidad del cuarzo con la temperatura para una - cierta carga conocida del autoclave. Puede observarse que para un cierto grado de llenado -y por tanto para una cierta presión interna en el autoclave, ya que ambos datos están relacionados entre sí, como veremos posteriormente-, la solubilidad aumenta con la temperatura como era de esperar, si bien hay ciertas irregularidades entre 300 y 375°C en algunos casos.

En cuanto a la naturaleza química del medio de reacción -

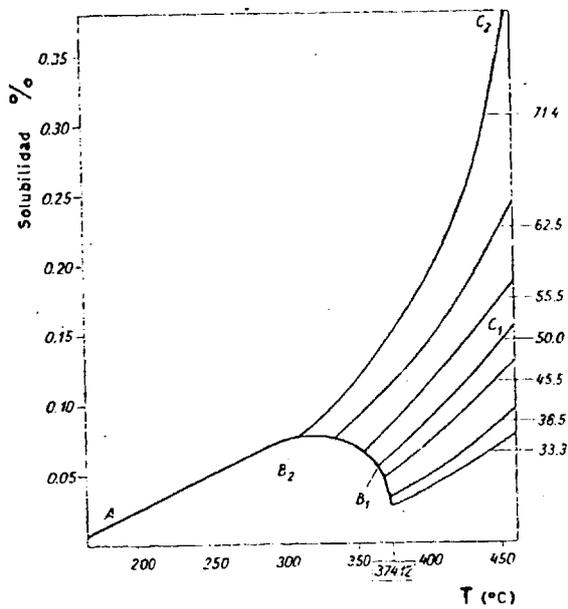


FIGURA 1. Solubilidad del cuarzo a diferentes temperaturas y grados de llenado.

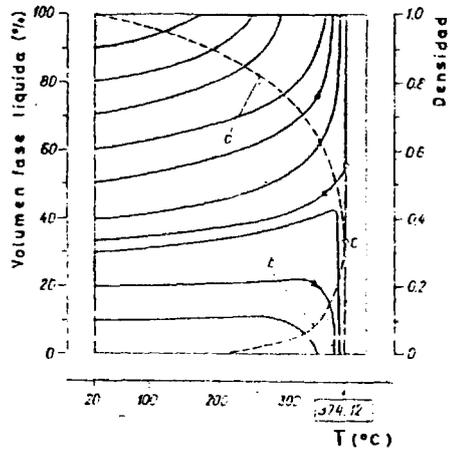


FIGURA 2. Volumen de la fase líquida (agua) en función de la temperatura y grado de llenado.

son dos en primera instancia los parámetros que más nos interesan: pH y potencial electroquímico E, y el interés radica en que, en muchas reacciones que transcurren por vía hidrotermal, el papel del disolvente puede entenderse como de "agente disgregante", y en la química ordinaria suelen ser ácidos, bases o bien oxidantes fuertes quienes cumplen tal función. Existen además otras reacciones en las que el medio juega el papel de reactivo, interviniendo directamente en la reacción. Desgraciadamente no se dispone de métodos adecuados para la evaluación del potencial y el pH "in situ": no hay métodos directos de medida, dado lo hermético del autoclave; posibles métodos indirectos, como la introducción de "indicadores" en el recinto, no han sido aún desarrollados y los problemas que desde el punto de vista de la termodinámica plantea un tratamiento teórico de la cuestión son ciertamente difíciles. Así pues, por el momento se trabaja de un modo empírico, apoyándose desde luego en los datos en condiciones ambientales de que se disponga sobre el sistema a abordar, sabiendo que deben sufrir importantes variaciones en las condiciones de trabajo.

b) Influencia de la temperatura y gradiente de temperatura.

La función de la temperatura, junto con la presión, es la de proporcionar una solubilización apreciable de los reactivos, con cristalización de la fase o fases buscadas a una velocidad conveniente. El rango de temperaturas utilizado normalmente en síntesis hidrotermal suele estar entre 150 y 800°C, y generalmente la velocidad de reacción y de crecimiento cristalino aumentan con la temperatura, aunque hay que prever la posibilidad de reacciones de descomposición.

En un autoclave de síntesis hidrotermal pueden delimitarse dos zonas diferenciadas: zona de disolución T_1 y zona de cristalización T_2 . Normalmente $T_1 > T_2$, aunque hay casos de solubilidad inversa, es decir de cristalización en la zona más caliente. Entendemos por gradiente de temperatura el existente entre ambas zonas, correspondiendo una mayor velocidad de crecimiento de crista

les a un mayor gradiente de temperatura. Si se quiere controlar bien dicho gradiente, es necesario utilizar un horno con varias secciones independientes, de modo que se puedan programar y controlar las diferentes temperaturas. De todos modos es necesario tener en cuenta las corrientes de convección que se generan, por lo que suele introducirse una rejilla (baffle) separando ambas zonas (figura 4). En la práctica suele aprovecharse el gradiente natural que se crea entre la parte inferior del autoclave, más introducida en el horno, y la parte superior.

c) Influencia de la presión y grado de llenado.

En la síntesis hidrotermal ordinaria se utilizan corrientemente valores de la presión comprendidos entre 100 y 5000 bars. El papel de la presión es doble: por una parte se emplean presiones tales que el disolvente permanezca líquido, y por otra parte se favorece la cristalización de fases "densas", es decir aquellas en las que el índice de coordinación de los cationes sea grande. Por otra parte sólo el empleo de la presión permite evitar los procesos de descomposición que tendrían lugar en su ausencia.

Aunque la realización controlada de experiencias de síntesis hidrotermal requiere una instalación más compleja, con la utilización de manómetros y válvulas de cierre especiales, lo cierto es que éstas pueden efectuarse con sólo un autoclave cuya estanqueidad sea satisfactoria. Por otra parte, aunque suelen utilizarse cápsulas de metal noble conteniendo los reactivos, en otras ocasiones se utilizan ampollas de cuarzo que son rígidas y no deformables por la presión externa. En estos dos casos, es decir la utilización de autoclaves aislados o la utilización de ampollas rígidas conteniendo los reactivos, es muy importante determinar el grado de llenado.

Entendidos por grado de llenado o "carga" del recipiente el porcentaje del volumen total que ocupa el líquido, medido -

tal porcentaje a temperatura ambiente. Es éste un factor ligado a la presión, y en la figura 2 se representa el volumen de la fase líquida para agua calentada a diferentes temperaturas en sistema cerrado, en función del grado de llenado del recipiente que la contenga (12). Puede apreciarse que hay dos tipos de curvas, siendo un 32,8% el grado de llenado que las separa. Puede verse también que hasta ese 32,6% a temperaturas próximas a la temperatura crítica del agua (374,12°C) el volumen del líquido desaparece, lo que significa que a esas temperaturas sólo existe fase vapor. Por el contrario para grados de llenados superiores el volumen del líquido (o densidad relativa) crece rápidamente al acercarnos a la temperatura crítica, hasta alcanzar un 100% (o densidad relativa 1), lo que significa que sólo existe la fase líquida sobrecalentada. Naturalmente que al alcanzarse la temperatura crítica toda la mezcla de disolución pasa al estado gaseoso.

Naturalmente esto se traduce en una variación de la presión con la temperatura en función del autoclave: en la figura 3 se representa tal variación. La línea de trazo más grueso representa al equilibrio líquido-gas hasta la temperatura crítica. Por encima del 32,6% de carga el sistema se hace ya de una sola fase incluso por debajo de la temperatura crítica, explicando esto por qué se separan las curvas T-P de la curva de trazo grueso. Los puntos de divergencia corresponden a los puntos en que las curvas de la figura 2 intersectan el eje superior (densidad relativa 1).

Este diagrama es de gran interés práctico, ya que permite estimar qué carga debe tener un autoclave para alcanzar una cierta presión interna a una temperatura dada. Es asimismo importante en el caso de utilizar ampollas de cuarzo a fin de estimar la presión en el interior de la ampolla, de modo que ésta no estalle debido a la forma en que se realiza el cierre (las ampollas de cuarzo soportan muy bien presiones externas considerables, pero explotan fácilmente por una sobrepresión interna -

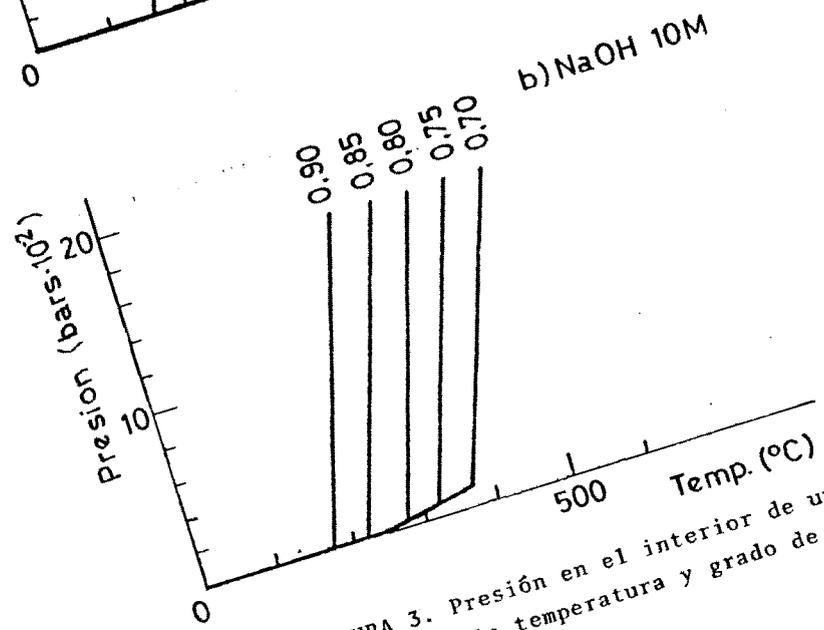
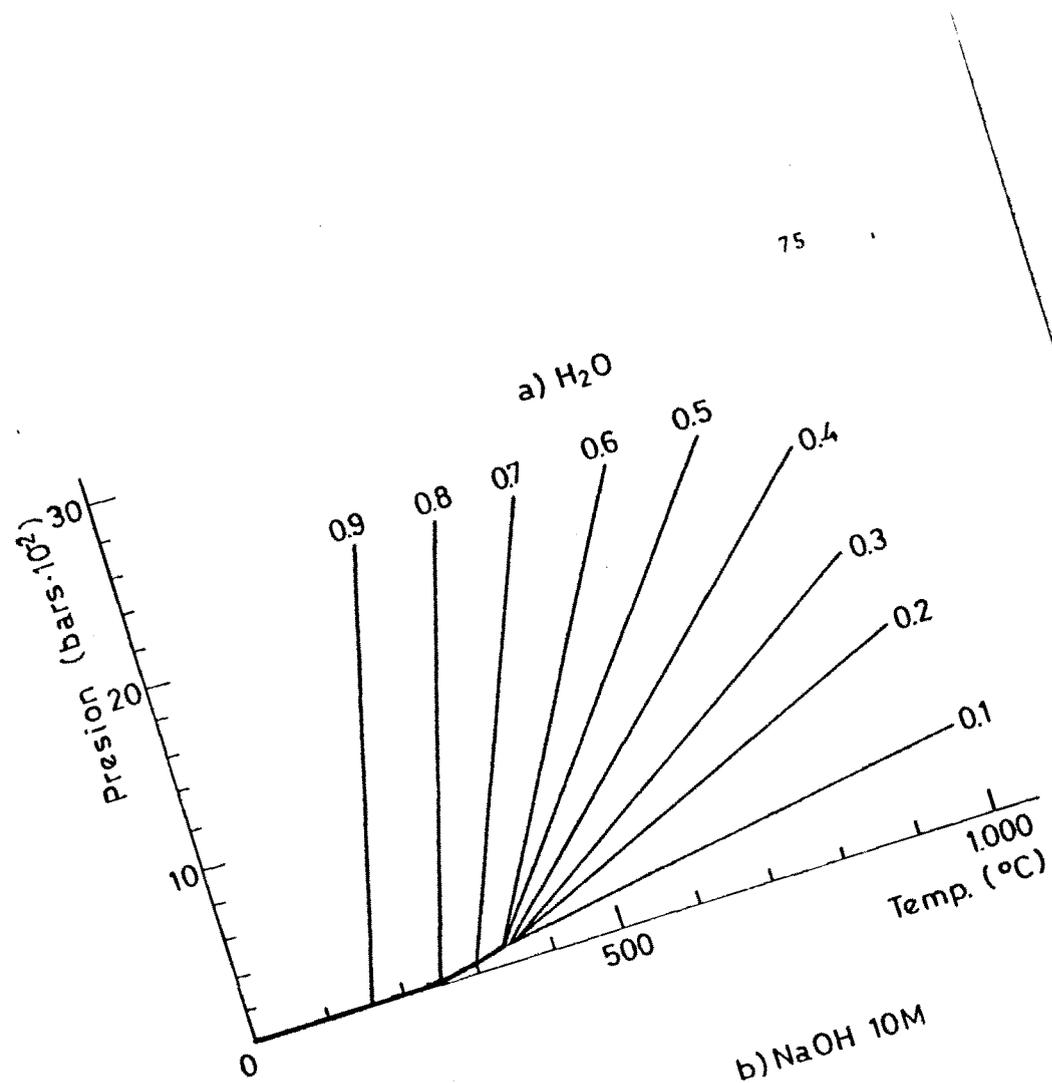


FIGURA 3. Presión en el interior de un autoclave, en función de la temperatura y grado de llenado.

de pocas atmósferas). También es de importancia aún en el caso de utilizar ampollas flexibles como las de tubo de oro o platino, ya que un grado de llenado que genere una presión interna acorde con la externamente aplicada impedirá grandes deformaciones de las ampollas, permitiendo posibles reutilizaciones. En la práctica un 65% de llenado suele ser una medida conveniente.

Por último diremos que al igual que ocurría con los diagramas de solubilidad bajo presión, sería muy conveniente disponer del diagrama de fases P-T en un sistema dado para elegir las condiciones óptimas de presión y de temperatura. El problema que se plantea es el mismo que entonces: escasez de datos y laboriosidad del proceso de obtención de dichos diagramas, así que la mayor parte de las veces se opera en base a criterios químicos sobre las fases buscadas, conocimientos previos del sistema, la intuición o simplemente el azar.

d) Otros factores.

Hay una serie de factores adicionales que influyen en el desarrollo de una experiencia hidrotermal. Como era de esperar el tiempo de reacción es importante, correspondiendo en general reacciones más completas y productos mejor cristalizados a un mayor tiempo de reacción. De todos modos no es una regla que deba aplicarse independientemente de los factores ya expuestos; así por ejemplo un producto cuya cristalización sea muy deficiente o una reacción de rendimiento excesivamente bajo es difícil que mejoren sólo con un mayor tiempo de permanencia.

Es asimismo de cierta influencia el programa térmico seguido: velocidad de calentamiento, pero sobre todo la de enfriamiento. Así un descenso lento y programado de la temperatura, el enfriamiento por "congelación", etc., pueden dar lugar a resultados muy diferentes en cuanto productos, cristalinidad de muestras, orden o desorden de las mismas, etc.

Por último, en las experiencias tendentes a la conse

cución de monocristales en que hay que introducir un germen cristalino, la orientación de dicho germen, la pureza del mismo, la ausencia o presencia de defectos, etc., condicionan en gran medida la velocidad de crecimiento, calidad de los cristales obtenidos, etc.

II.1.4. Ejemplos de aplicación

En la Tabla II-2 se resumen las condiciones de síntesis y crecimiento de algunos cristales por vía hidrotermal. De entre ellos destacan por motivos diversos cuarzo, zafiro y ciertos granates.

a) cuarzo.

El crecimiento de cuarzo constituye el ejemplo típico de cristalización por síntesis hidrotermal a escala industrial (14,15,16). Se trata asimismo de la síntesis en que se emplean autoclaves de mayores dimensiones y es la que ha permitido un conocimiento más profundo del papel que juegan los diferentes parámetros que intervienen en el crecimiento de cristales por este método. Es un caso asimismo interesante por lo que respecta a la temperatura de síntesis: por encima de 870°C la variedad estable de SiO₂ es la tridimita, que al enfriar se transforma en cuarzo pero de un modo extraordinariamente lento; por otra parte la variedad cuarzo como tal sólo es estable hasta 575°C, por lo que no son utilizables otros métodos usuales de crecimiento cristalino, a partir del sólido fundido o a partir del vapor. Tampoco son utilizables métodos de disolución a temperaturas más bajas ya que no se conoce un disolvente que sea satisfactorio en esas condiciones. Como se ve pues se trata de un caso en que el método hidrotermal es idóneo.

En la figura 4 se presenta un dispositivo hidrotermal típico en crecimiento de cristales de un material de este tipo: cuarzo troceado o sílice, es decir el "nutriente", se coloca

en la parte inferior, más caliente, y los gérmenes se suspenden en la parte superior; como medio se usan soluciones alcalinas, por ejemplo NaOH al 10%. En el curso de la experiencia la disolución saturada que se forma en la zona inferior asciende por corrientes de convección hacia la zona fría donde se sobresatura, cristalizando en consecuencia sobre los gérmenes allí dispuestos. Un interesante indicador de la calidad de los cristales obtenidos es que no se oscurecen a los rayos X, contrastando con el germen de cuarzo natural a partir del que se han crecido.

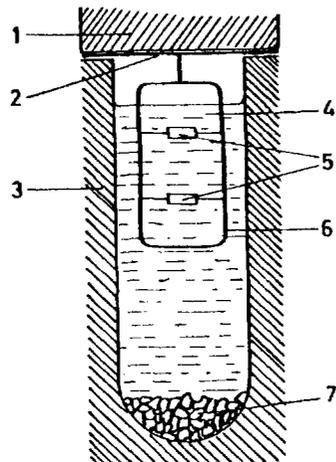
b) Zafiro

El segundo material importante crecido por este método fué el zafiro (α Al_2O_3 , corindón) (17). Es necesario emplear temperaturas superiores a 400°C a causa del proceso parásito: $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{400^\circ} 2 \text{AlOOH}$ (diáspora), que tiene lugar a las presiones de trabajo, siendo necesario en este caso la utilización de ampollas soldadas. De todos modos el hecho de poder lograr fácilmente zafiro o rubí (dopando con cromo) por el método CZOCHRALSKI ha disminuido el interés en su crecimiento por esta técnica, que sigue siendo aconsejable si se necesita muy alta perfección en los cristales.

c) Granates

El mayor interés en el crecimiento de estos compuestos (véase el capítulo V) se suscitó a partir del descubrimiento de ciertos granates ferrimagnéticos, como el granate de hierro e ytrio $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG) (18). Pueden crearse cristales cuyas propiedades magnéticas y de transmisión en el IR sean idénticas a las de los mejores cristales crecidos por métodos de flujo. Se han publicado asimismo una serie de interesantes trabajos sobre crecimiento por heteroepitaxia (19).

d) Reactividad de sistemas químicos.



- (1) Cierre
- (2) Junta
- (3) Cuerpo del autoclave
- (4) Zona de crecimiento
- (5) Gérmenes monocristalinos
- (6) Rejilla
- (7) Zona de disolución

FIGURA 4. Crecimiento de cuarzo por vía hidrotermal.

TABLA II.2 Condiciones típicas de crecimiento hidrotermal de algunos cristales.

Cristal	Disolución acuosa	Zona crecim.	Zona disol.	grado de llenado	Presión
SiO ₂	NaOH 1M o Na ₂ CO ₃	360	400	0.8	
Al ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃ 1M	405	435	0.8	
Fe ₃ O ₄	0.5M NH ₄ Cl	515	530	0.8	
NiFe ₂ O ₄	0.5M NH ₄ Cl	475	-	0.7	
ZnO	1M NaOH	400	410	0.8	
ZnS					
ZnSe, ZnTe	1 - 20M NaOH	350	390	0.8	
CdSe, CdTe					
CdS	1M S ₂ Na	350	-	0.6	
PbS	O(NH ₄) ₂ Sn				
HgS					
CdS, PbS, HgS	HCl o HBr	430	410	2400 atmf.	
Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	50% NaOH	370	420	200 atmf.	
Y ₃ Ga ₅ O ₁₂	1M NaOH	360	400	1500 atmf.	
Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	50% NaOH	370	420	200 atmf.	
	3M Na ₂ CO ₃	685-765	420	1330 atmf.	
	20M KOH	370	420	1330 atmf.	
Y ₃ Ga ₅ O ₁₂	1M NaOH	360	400	1500 atmf.	

II.1.5. Síntesis hidrotermal a muy alta presión.

Se trata de una extrapolación de la síntesis hidrotermal clásica (20), trabajando a presiones entre 20 y 80 kilobars y temperaturas máximas de 1000°C. Se utilizan aparatos capaces de generar tales presiones como el tipo BELT por ejemplo, muy distintos en su concepción de los que para presiones menores aquí se describen. Tan extraordinarias presiones tienen por consecuencia la síntesis de fases densas normalmente metaestables a presiones inferiores. Es importante el hecho de utilizar soluciones acuosas ya que en esas condiciones la mayor parte de los fluidos son sólidos y por tanto inutilizables.

II.1.6. Disolventes no acuosos en alta presión

Hasta el momento es muy poco el trabajo realizado con disolventes no acuosos en el crecimiento de materiales inorgánicos bajo presión, por lo que las posibilidades potenciales del método son grandes. En general los principios básicos de la química en NH_3 , SO_2 o HF líquidos, por citar algunos ejemplos, son los mismos que rigen para la química en disolución acuosa, aunque la complicación experimental es muchísimo mayor. Ejemplos de estas síntesis son el crecimiento de monocristales de selenio en NH_3 supercrítico (8), el uso de HCl o HBr supercríticos en la preparación de algunos haluros de selenio y oro (9) o de telurio y oro (10), o el crecimiento de cristales de algunos sulfuros en H_2S supercrítico (11).

Tampoco hay que olvidar las posibilidades de los disolventes orgánicos sometidos bajo presión, aunque este campo es cuasi virgen y las dificultades experimentales deben ser grandes (por ejemplo al someter ciertos disolventes orgánicos a presión y temperatura podrían ocurrir ciertas reacciones como polimerización).

II.1.7. Ventajas e inconvenientes del método

Las principales ventajas que el método presenta provienen de la utilización de temperaturas relativamente bajas, intermedias entre las de los métodos que emplean soluciones acuosas a temperaturas ordinarias y las de los métodos que necesitan la fusión del material, siendo por tanto posible el crecimiento de variedades alotrópicas estables sólo a baja temperatura (como es el caso del cuarzo ya estudiado) o hacer crecer compuestos con bajas temperaturas de descomposición, casos en los que otras técnicas se revelan inútiles (ej. casos del CrO_2 , VO_2 , etc) o sustancias con alta presión de vapor cerca de sus puntos de fusión (ej. ZnO) o que cristalizan mal por formación de vidrios (ej. silicatos cuya cristalización suele ser lenta a causa de su alta viscosidad). Asimismo permite el dopado uniforme de cristales, la obtención de cristales muy puros, etc.

Una ventaja adicional es la posibilidad que el método ofrece a menudo de actuar sobre el potencial redox del medio, pudiéndose a veces controlar los diferentes estados de oxidación de un catión dado, por lo que es un potente medio para la investigación y síntesis de nuevas fases únicas conteniendo cationes en estados de oxidación distintos.

En cuanto a los principales inconvenientes nacen fundamentalmente de la falta de accesibilidad al interior del autoclave durante su funcionamiento: falta de visibilidad y falta de control de potencial y pH in situ. Se han hecho algunos intentos de lograr visibilidad (21) utilizando ventanas transparentes de monocristales de zafiro, pero hasta el momento el método no se ha desarrollado. Y naturalmente, la necesidad de utilizar autoclaves y aleaciones especiales junto con un cierto riesgo que hace necesaria la adopción de medidas de seguridad, figuran también entre las desventajas que el método hidrotermal presenta.

II. AUTCLAVES

No vamos a entrar en detalles sobre la gran variedad de diseños que, con diferentes finalidades, se han realizado hasta la fecha sobre autoclaves destinados a procesos de síntesis hidrotérmal. El lector interesado encontrará una aceptable revisión en el capítulo escrito por ROOYMANS (22) que figura en el tratado que sobre nuevas técnicas preparativas en química inorgánica ha editado HAGENMULLER, y que aunque data de 1970 es aún vigente. Otra excelente revisión sobre el tema puede encontrarse en el libro que a la teoría y a la práctica de la síntesis hidrotérmal dedica LOBACHEV (23). Por último y ya que estos autoclaves son objeto de fabricación industrial, hay que señalar que los diferentes fabricantes del material necesario para trabajar a alta presión editan numerosos folletos explicativos con profusión de detalles prácticos sobre el tema.

Sin embargo, y dado que de todo el equipo utilizado en este tipo de experiencias tan sólo el autoclave junto con el horno resulta indispensable, creemos conveniente una breve presentación de los tipos de autoclaves más comúnmente utilizados así como de los principales problemas que presentan.

Un autoclave del tipo que hemos utilizado comprende de dos partes que plantean en general problemas tecnológicos diferentes: cuerpo y sistema de cierre. En cuanto al cuerpo del autoclave es decir, el recinto donde tendrán lugar las reacciones químicas a estudiar, el problema fundamental es el de la resistencia mecánica del material a alta temperatura (500 a 1000°C), mientras que el problema del sistema de cierre se limita a la estanqueidad del conjunto. Obviamente, nos estamos refiriendo a autoclave en los que el sistema de cierre queda situado en el exterior del horno, con lo que la temperatura no sobrepasa los 400°C, siendo fácil encontrar aceros que soporten a esta temperatura las presiones experimentales.

II.2.1. Aleaciones

En las condiciones a que debe ser sometido no es aconsejable fabricar el cuerpo del autoclave en aceros especiales, ya que aunque éstos poseen unas excelentes características mecánicas a temperatura ambiente, su calidad disminuye drásticamente por encima de 500°C. Son preferibles ciertas aleaciones - refractarias a base de níquel, que presentan además la ventaja de ser más resistentes a la ruptura después de un cierto tiempo de empleo (envejecimiento). En el sistema de cierre sin embargo pueden emplearse aceros inoxidable al ser inferiores a 500° - las temperaturas alcanzadas. En la Tabla II-3 se re producimos la composición, características mecánicas y condiciones de utilización de algunas aleaciones, aunque en la práctica las casas fabricantes editan diagramas de utilización de los diferentes autoclaves en función del material, tipo de cierre, - etc., empleados; en ellas se especifica asimismo la "vida" de un autoclave, lógicamente menor si las condiciones de trabajo - son más drásticas.

TABLA II-3. Composición nominal de algunas aleaciones refractarias y acero inoxidable.
 B = Componente básico.

Aleación (norma ARNOR)	C	Fe	Hn	Cr	Co	Mo	W	Ti	Al	Ni
Inconel 600 (NC 15 Fe)	0.15	<10	1	15.5	B	--	-	--	--	B
AT6W 2A (NC20KDTA)	0.15	< 4	0.20	18/20	15/20	3/5	-	2.7/3.2	2.7/3.2	B
AT6W4 (NCK18TDA)	0.07	--	--	15	15	3	1.5	5	2.5	B
Nicrai D* (Z12CNS25-20)	<0.25	B	<2	24/26						19/21

* contiene además Si(<2), S(<0.03) y P(<0.04)

TABLA II-3. Características mecánicas de aceros y aleaciones.

Alea- ción (Norma AFNOR)	T(°C)	20	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
Nicral D (Z12CNS25-20)	A	28.5	20.3	-	17.5	-	15.3	-	12.7	-	5.1
	B	61	56.1	-	57.1	-	46.9	-	17.8	-	7.1
NS30 (Ugine)	A	26	-	-	17.5	-	16	-	-	-	-
	B	60	-	-	50.5	-	46.5	-	-	-	-
Inconel 600 (NC15Fe)	A	25	-	21	21	20	19	15.3	9.8	5.2	-
	B	62	-	62	61	59	51	33	15.8	9	-
	C	47	-	46	49	47	43	43	53	90	-
ATGW4 (NCK18TDA)	A	93	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	B	123	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ATGW2A (NC20KDTA)	A	91	-	-	-	-	-	82	70	47	20
	B	131	-	-	-	-	-	118	86	55	25
	C	17	-	-	-	-	-	15	20	20	22

A = Resistencia a un 0,2% de tracción de alargamiento (Kg/mm²).

B = " a ruptura.

C = % de alargamiento que provoca la ruptura.

TABLA II-3 (Cont.) Características mecánicas de aleación.

Aleación	Condi- ciones	Presión que provoca la ruptura (Kg/mm ²)							
		650°C		700°C		800°C		900°C	
		100h ^a	100h	100h ^a	100h	100h ^a	100h	100h ^a	100h
Inconel 600		--	--	11	8	5.5	3.8	--	--
AT6W 2A		96	80	75	55	39	27	20.5	13.5
AT6W 4		--	--	88	66	48	36	26.5	19

Sistemas de cierre.

La elección del sistema de cierre depende fundamentalmente de la presión de trabajo y del diámetro interno del autoclave. Son varios los tipos disponibles:

- a) El cierre cono sobre cono (fig. 5) es conveniente para presiones de algunos kilobares y diámetros internos pequeños (unos 15 mm). La base del pistón es un cono de 58° de ángulo, siendo 60° el de la boca cónica del cuerpo del autoclave, con lo que al acoplar bajo presión ambas piezas se consigue una estanqueidad perfecta. Es el sistema que hemos adoptado por su gran facilidad de manejo.
- b) El sistema de junta cónica es adecuado para recintos relativamente grandes sometidos a presiones no muy altas (fig. 6).
- c) El sistema tipo Bridgmann (fig. 7) resulta el más adecuado si se quiere trabajar con grandes autoclaves y altas presiones. En este sistema se dispone de diversas juntas metálicas de diferentes durezas y de menor sección que la de un pistón de forma especial y en contacto con el cuerpo del autoclave. Como consecuencia de esta geometría, la presión sobre las juntas será siempre mayor que la del interior del autoclave, por lo que éstas se aplastan, en el curso de la experiencia, asegurando la perfecta estanqueidad del conjunto. El sistema es muy eficaz pero poco manejable.

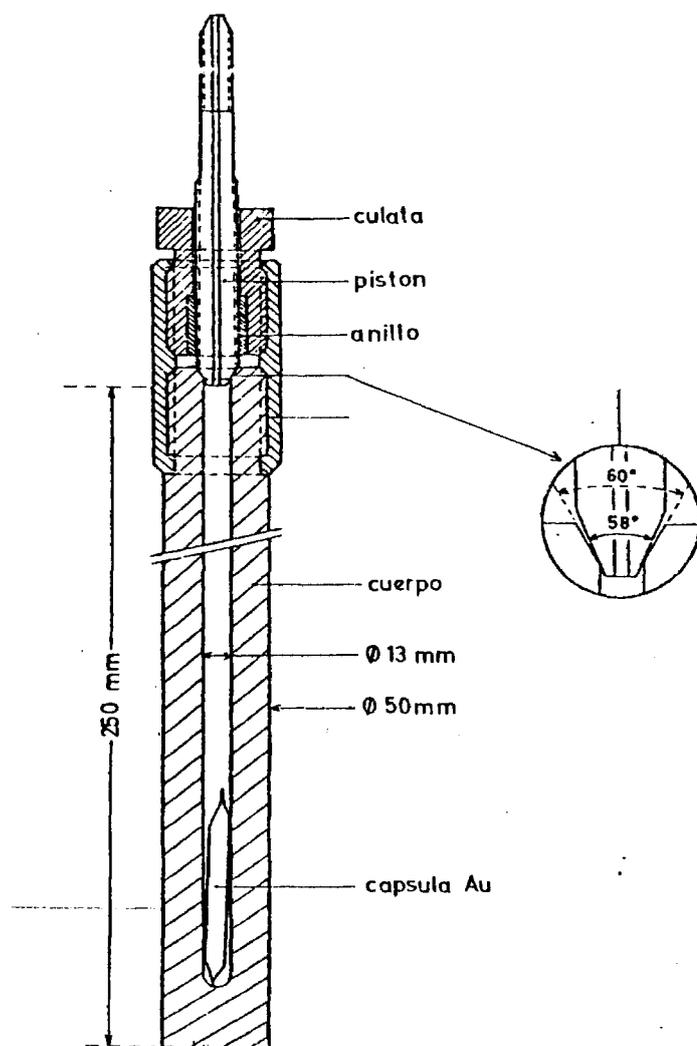


FIGURA 5. Esquema de un autoclave. Cierre tipo "cono sobre cono" (detalle).

FIGURA 6.
Sistema de cierre
tipo "junta cónica".

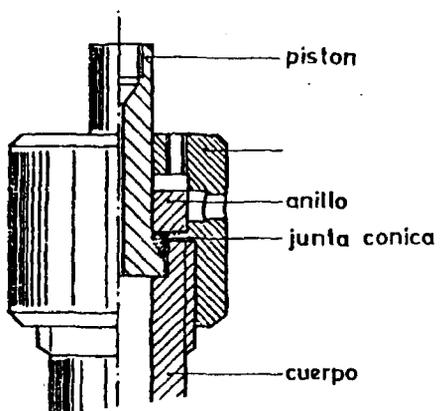
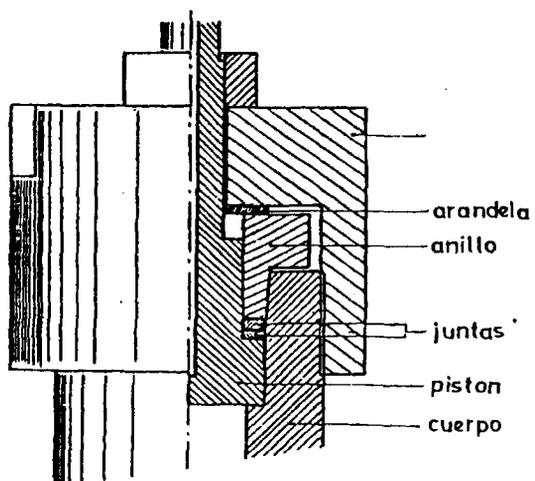


FIGURA 7.
Sistema de cierre
tipo "Bridgmann".



II.2.3. Corrosión química en autoclaves

Aunque desde el punto de vista de sus propiedades mecánicas las aleaciones refractarias metálicas han sido muy bien estudiadas, no sucede lo mismo en cuanto a la acción sobre ellas de diversos agentes químicos. Nace esta ignorancia del hecho de que en la mayoría de las aplicaciones de que son objeto el entorno a que se someten es relativamente neutro. En la síntesis hidrotermal sin embargo, el pH utilizado puede ser muy ácido o muy básico, por lo que el potencial redox puede variar enormemente. Así pues, es necesario proteger el autoclave de la corrosión por el medio, ya que incluso el agua calentada bajo presión se convierte en un poderoso disolvente y agente oxidante. El método ideal de trabajo consiste en forrar el interior del autoclave con lo que se denomina una "camisa" de metal noble, que no es otra cosa que un tubo delgado de oro o plata que por presión se ha hecho adherir a las paredes del autoclave, adaptando asimismo una lámina del mismo material al sistema de cierre. Sin embargo, dado el precio que tal sistema supone, suele trabajarse con tubos de metal noble, oro o platino, conteniendo los reactivos y cuyos extremos han sido cerrados por soldadura. A pesar de todo hay que decir que siempre existe el riesgo de una ruptura del tubo de metal noble o de una soldadura deficiente. Otras veces puede ser conveniente utilizar "camisas" de teflón, aunque en ese caso ha de trabajarse necesariamente por debajo de 300°C.

Hay casos sin embargo en que el autoclave se pasa, como sucede por ejemplo en el caso de síntesis realizadas en acero de bajo contenido en carbono en un medio debilmente básico de NaOH; la formación de "acmita" $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 4\text{SiO}_2$ produce una capa que protege las paredes del autoclave. Desgraciadamente tales casos no son muy frecuentes, y el problema de la corrosión subsiste. Este problema es muy importante ya que, en definitiva, la duración del autoclave está mucho más limitada por el ataque

químico que por el envejecimiento de la aleación en que haya sido fabricado.

II.2.4. Requisitos que debe reunir un autoclave

A modo de resumen de lo anteriormente expuesto, - diremos que el autoclave ideal para experimentos de este tipo de berfa:

- ser inatacable por ácidos, bases y agentes oxidantes.
- ser de la dureza suficiente como para resistir las altas presiones que se generarán en su interior.
- ser de la suficiente longitud como para que exista un apreciable gradiente de temperatura entre sus extremos.
- tener el suficiente diámetro interno como para que permita el crecimiento de grandes cristales si ello fuera posible.
- ser de fácil montaje y desmontaje.

II.3. PARTE EXPERIMENTAL

II.3.1. Instalación

En el aparato que hemos instalado, que aparece en la fotografía de la figura 8 y cuyo esquema se muestra en la figura 9, la idea básica es que temperatura y presión sean independientes, a fin de poder escoger a voluntad un punto determinado del diagrama P-T.

Aunque en realidad la presión es generada en el interior del autoclave por la calefacción del horno, no pueden alcanzarse valores muy altos de la presión si no se comprime previamente el agua en su interior; para ello es necesario un intensificador de presión, que necesita para su funcionamiento de gas a presión, normalmente aire o nitrógeno, y que en esencia no es

sino una bomba hidráulica. Este sistema permite comprimir agua a temperatura ambiente hasta presiones de unos 2000 bars. La presión se conoce en cada momento mediante un manómetro adecuado y la podemos suponer constante en todo el sistema.

Los autoclaves una vez llenos con agua inicialmente comprimida, son sometidos a calentamiento mediante unos hornos cuya altura es regulable. Cada horno permite alcanzar unos 800°C en el exterior del autoclave y, dado que el sistema debe estar hermeticamente cerrado, la presión de trabajo se consigue por la simple calefacción del autoclave en esas condiciones. Así mismo, y a fin de evitar que pueda estallar el autoclave por alcanzarse una presión excesiva por calefacción incontrolada del horno, por ejemplo, se ha instalado una pastilla de seguridad consistente en un "disco de ruptura" de inconel, del que se conoce la presión máxima que soporta, y que evidentemente debe ser mayor que la de trabajo pero menor que la presión límite soportada por el autoclave.

El control de la temperatura del horno se realiza por medio de un termopar situado a la altura de la base del autoclave y protegido de todo contacto metálico por una funda cerámica apropiada. La selección de la temperatura de trabajo se realiza mediante un programador de temperatura, que es esencialmente un puente de Wheatstone, y que se encarga de adecuar la calefacción del horno con la señal recibida del termopar y la temperatura previamente programada. El gradiente de temperatura apropiado se consigue regulando la altura del horno, previo calibrado.

Un elemento muy importante en toda la instalación son las válvulas de cierre a alta presión de diversas geometrías según la necesidad, uno de cuyos esquemas se presenta en la Figura 10. Asimismo tubos y conexiones son especiales, con un diámetro interior muy pequeño, mismo tipo de aleaciones refractarias y mismo tipo de conexiones "cono sobre cono".

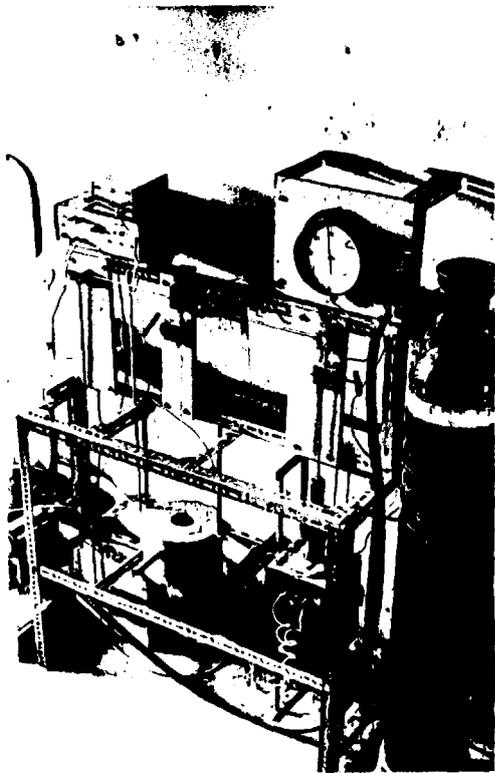


FIGURA 8. Fotografía de la instalación.

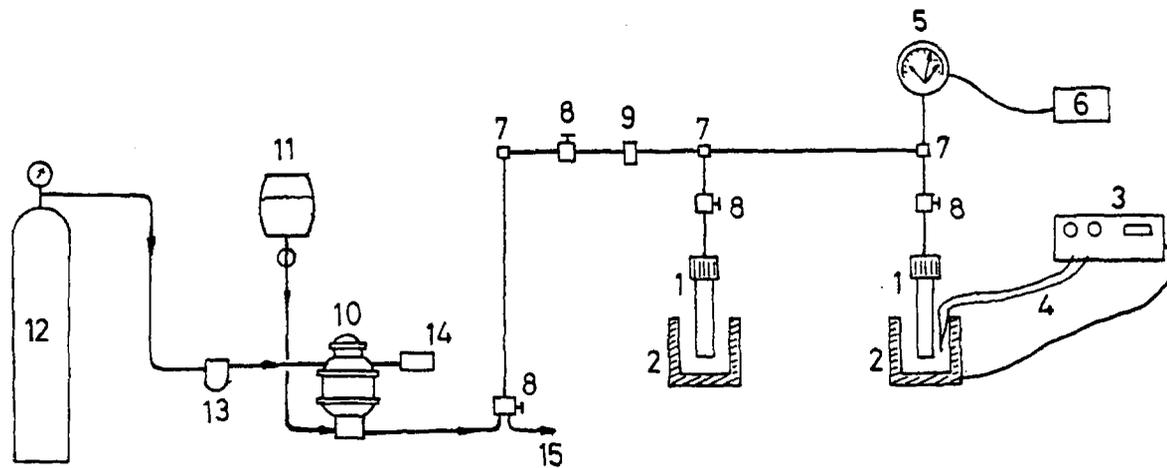


FIGURA 9. Esquema de la instalación.

- | | |
|------------------------------|---------------------------|
| (1) Autoclave | (7) Distribuidores |
| (2) Hornos | (8) Válvulas |
| (3) Regulador de temperatura | (9) Pastilla de seguridad |
| (4) Termopar de control | (10) Compresor |
| (5) Manómetro | (11) Depósito de agua |
| (6) Relé de presión | (12) Gas a presión |

Por último, se ha instalado un contacto eléctrico sobre el manómetro que hace cortar la calefacción del horno al alcanzarse la presión deseada, lo que constituye una doble seguridad, junto con el disco de ruptura, previniendo una eventual ruptura del autoclave. Tal sistema sin embargo, presenta muchos problemas, ya que por una parte, aún cortada la corriente, la inercia del horno hace alcanzar valores mayores de la presión que el tope establecido por el relé, y por otra parte, si no se supervisa constantemente el funcionamiento, una vez en marcha la experiencia, se corre el riesgo de no trabajar a la temperatura programada, sino a una inferior, por haberse cortado la calefacción al alcanzarse la presión de trabajo. Esto se evita con un sistema de purgas automáticas de la instalación mediante una electroválvula, que se abre cuando se sobrepasa la presión deseada, pero sin cortar la calefacción del horno. Tal sistema es sin embargo muy costoso y no ha sido posible instalarlo por el momento. Existen también otra serie de mejoras sobre la instalación presentada, tales como hornos de inclinación regulable a voluntad (algo muy interesante en crecimiento de cristales); programadores de temperatura para un ascenso o descenso lento de la misma; termopares soldados en el sistema de cierre, para conocer realmente los gradientes internos de temperatura, etc., estando previsto en el futuro su instalación.

Los autoclaves utilizados han sido suministrados por la casa AUTOCLAVE ENGINEERS INC. (U.S.A.), así como las válvulas, tubos, conexiones y discos de ruptura.

El manómetro, de la casa ASHCROFT INC. permite medir presiones entre 100 y 3500 bars, con una precisión de 50 bars y el intensificador de presión fue fabricado por la SC HYDRAULIC ENGINEERING CORP., siendo un modelo 10-600, con capacidad para proporcionar presiones de hasta 3000 bars en frío.

El controlador de temperatura y los termopares de cromel-alumel han sido suministrados por CONTROLES DIGITALES S.A. (Madrid) y el relé de presión ha sido puesto a punto por el Sr. Bravo, de la sección electrónica del taller mecánico de esta Facultad.

11.3.2. Modo de operar

El primer problema a resolver una vez escogidas las condiciones de presión, temperatura, medio, etc., es la elección de ampollas adecuadas, ya que por el momento no se dispone de autoclaves forrados en metal noble. Si el pH es ácido y en el proceso no va a producirse ningún gas en cantidades grandes, resultan adecuadas las ampollas de cuarzo. En este caso hay que estimar qué grado de llenado resulta adecuado para la presión y temperatura dadas, dato que se obtiene a partir de las curvas de la figura 3; se trata de conseguir un equilibrio entre presión interna en la ampolla y presión en el autoclave, ya que las ampollas de cuarzo de grosor habitual explotan a presiones internas de unas 6 atmósferas, mientras que resisten bien presiones externas de 1000 a 2000 atmósferas sin implotar. Este problema no se plantea en el caso de utilizar ampollas de metal noble, oro o platino, ya que el material es flexible, aunque su utilización es algo a evitar, dado su precio. Utilizar metales nobles permite emplear prácticamente todos los valores de potencial y de pH, si bien el oro no es adecuado en el caso de soluciones ácidas oxidantes, ya que se disuelve para recristalizar en la zona fría (9). Una vez llena la ampolla, se procede a su cierre mediante soldadura adecuada, arco o soplete, siendo normalmente necesario refrigerar las ampollas durante la operación, ya que el calentamiento que tiene lugar impide la soldadura por desprendimiento de gases, ebullición del medio de reacción, etc. Una vez cerradas las ampollas, conviene pesarlas y meterlas en una estufa a unos 110°C; si la pesada después de media hora en el interior de la estufa es coincidente con la primera quiere decir que la soldadura es estanca. Suele emplearse también con este fin la observación visual: lupa, binocular, etc.

Una vez colocada la ampolla en el autoclave y acoplado éste en la instalación se procede a la introducción de agua a presión, siendo 200 bars una presión inicial aceptable en

la mayoría de los casos. En el caso de utilizar ampollas de cuarzo conviene acidular ligeramente el agua del autoclave, por ejemplo con unas gotas de ácido acético o 1 c.c. de metanol, ya que el cuarzo resulta atacado en medio neutro o básico. Hecho todo lo anterior se inicia el programa de calentamiento, hasta alcanzar las condiciones P-T deseadas, dejando el sistema en dichas condiciones por un cierto tiempo. El enfriamiento suele hacerse por simple desconexión del horno, aunque existen más posibilidades (descenso programado, "congelación", etc.). Una vez finalizado el enfriamiento sólo resta extraer la ampolla, abrirla y sacar el producto de reacción que se lava con el disolvente adecuado y se seca para proceder posteriormente a su análisis e identificación.

II.4. BIBLIOGRAFIA

- (1) R.A.LAUDISE y J.W.NILSEN, *Sol. St. Phys.* 12, 149 (1961).
- (2) E.U.FRANCK, *Zeit. Physik. Chem.* 8, 192 (1956).
- (3) R.A.HORN, Aqueous solutions under extrem conditions, in "Water and aqueous solutions". J.Willey and sons, editors, New York (1972).
- (4) J.MULLER. Thèse d'état. Grenoble (1977).
- (5) E.U.FRANCK, *Angew. Chem.* 73, 309 (1961).
- (6) *Phase Diagrams for Ceramists*, ed. by E.M.LEVIN, C.R.ROBBINS and H.F.Mc MUNDIE, Amer. Ceram. Soc., Columbus, Ohio (1964).
- (7) I.TARJAN and M.MATRAI, *Laboratory Manual on Crystal Growth*. Ed. by Akademiai Kiadó, Budapest (1972), pág. 164.
- (8) J.P.BALASCIO, W.B.WHITE and R.ROY, *Mater. Res. Bull.*, 2, 913 (1967).
- (9) A.RABENAU, H.RAU and G.ROSESTEIN, *J. Less-Common Metals*, 21, 395 (1970).
- (10) *Ibid.*, *Monatsh. Chem.* 102, 1425 (1971).
- (11) A.C.WALKER and E.BUHLER. *Ind. Eng. Chem.*, 42, 1369 (1971).
- (12) Ref. (7), pág. 159.
- (13) G.C.KENNEDY and P.N. LA MORI, *J. Geophys. Res.*, 67, 851 (1962)
- (14) R.A.LAUDISE and R.A.SULLIVAN, *Chem. Eng. Prog.*, 55, 55, (1959)
- (15) N.C.LIAS, Ms.E.E.GOUDENSKI, E.D.DOLB and R.A.LAUDISE, *J. Crystal Growth*, 18, 1, (1973).
- (16) R.A.LAUDISE. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 81, 562 (1959).
- (17) R.A.LAUDISE and A.A.BALLMAN, *J.Amer. Chem. Soc.*, 80, 2655 - (1958).
- (18) C.D.KOLB, D.L.WOOD, E.G.SPENCER and R.A.LAUDISE, *J. Appl. - Phys.*, 38, 1027 (1967).
- (19) B.FERRAND, These d'état. Grenoble (1975).
- (20) J.J.CAPPONI, Thèse d'état, Grenoble (1973).
- (21) V.N.TURLAKOV, G.M.SAFRONOV, G.V.KLESHEV and A.V.SIMONOV, *Inorgan. Mater.*, 6, 1216 (1970).

- (22) J.M.ROOYMANS, High pressure techniques in preparative chemistry, in "Preparative methods in solid state chemistry" ed. by P.HAGENMULLER, Academic Press, New York and London (1972).
- (23) A.N.LOBACHEV, "Crystallization processes under hydrothermal conditions", Studies in Soviet Science. Plenum Press. New York (1973).
- (24) O.F.TUTTLE, Bull. Geol. Soc. Amer., 60, 1727 (1949).
- (25) R.A.LAUDISE in "Crystal growth: an introduction", ed. by P. HARTMAN, North-Holland Publishers Company, American Elsevier New York (1973).

CAPITULO III

SINTESIS HIDROTERMAL, CARACTERIZACION
Y ESTUDIO DE RhO_2 Y RhOOH .

III.1. INTRODUCCION.

Los oxihidróxidos de los metales de transición forman una interesante serie de compuestos, descubiertos hace relativamente poco tiempo y que con la fórmula general $MOOH$, pueden presentarse cristalizados en diferentes formas polimórficas. (1).

De entre ellas, cuatro variedades son las más abundantes: las formas "bohémica" (2), tipo " $NaHF_2$ " (3), tipo " $InOOH$ " (4,5) y la forma "diásporo" (6). Las dos primeras están constituidas por capas bidimensionales de octaedros, que se unen entre sí por enlaces de hidrógeno. Por el contrario, en las dos últimas formas mencionadas, el motivo fundamental de la estructura son cadenas de octaedros, simples o dobles, respectivamente, formadas por compartición de aristas. Estas cadenas infinitas, se dirigen según el eje c de las respectivas estructuras, y las diferentes cadenas se unen entre sí por compartición de vértices. Como consecuencia de ello, existen en estas estructuras túneles infinitos, paralelos al eje c , estableciéndose los enlaces de hidrógeno en dichos túneles. Naturalmente, las dimensiones de los túneles en el caso diásporo son dobles que en el tipo $InOOH$.

De todas las estructuras mencionadas, la tipo $InOOH$ es la que más nos interesa en el presente trabajo, ya que la única variedad de oxihidróxido de rodio que se conoce adopta esta estructura, que es, por otra parte, una deformación ortorrómbica de la tipo rutilo (figura 1). Es interesante señalar además que es éste el único caso conocido por el momento de oxihidróxido de metal de transición de la segunda serie con esta estructura. Por el contrario, en la primera serie, esta estructura es mucho más frecuente, siendo adoptada por los oxihidróxidos de Sc , V , Cr , Fe y Ni (III); el de manganeso adopta una estructura relacionada con ésta, pero que está deformada por efecto JAHN-TELLER, resultando su simetría monoclinica.

Todos estos factores están sin duda relacionados con la mayor estabilidad del estado de oxidación (III) en la primera serie

de transición, mientras que en la segunda y tercera son normalmente más estables los estados de oxidación más altos (IV y superiores). En el caso del InOOH , prototipo estructural, su estabilidad se debería a ser el In^{3+} un ión d^{10} . En el caso del Rh^{3+} , su estabilidad parece estar relacionada también con su configuración electrónica, ya que se trata de un ión d^6 de la segunda serie de transición, estando distribuidos los electrones de la forma $t_{2g}^6 e_g^0$ en el campo octaédrico. Son las mismas razones las que hacen que sean mucho más frecuentes los dióxidos de los metales de transición en la segunda y tercera series que en la primera.

Estas fases son además fases bastante densas, y su obtención requiere por lo general altas presiones (por encima de 1000 atmósferas). En el caso del rodio, tanto el oxihidróxido como el dióxido habían sido obtenidos a muy alta presión: 80 Kbars y 600°C el oxihidróxido, por CHENAVAS (7), y alta presión de oxígeno el dióxido, por SHANNON (8) y ROY y MULLER (9), independientemente. En el presente trabajo hemos abordado sus respectivas síntesis por vía hidrotermal, obteniendo ambos compuestos por vez primera a no muy altas presiones (1500 bars), y estableciendo las condiciones óptimas de síntesis por este medio, ya que ambos productos pueden obtenerse conjuntamente o como fases puras, existiendo además un cierto número de posibles reacciones parásitas.

Asimismo hemos realizado un estudio estructural del RhOOH , ya que existen ciertas anomalías en dicho material que nos han hecho pensar en la posible falta de estequiometría. Efectivamente, por medio de la resonancia paramagnética de espín, se han detectado especies paramagnéticas de rodio en dicho compuesto, estando relacionadas las especies presentes con el medio de síntesis hidrotermal del RhOOH . Los datos de Rayos X permiten desechar la formación de soluciones sólidas RhOOH-RhO_2 , que podían esperarse, dadas las analogías estructurales entre ambos compuestos.

Precisamente, dichas analogías estructurales se traducen en diversas reacciones de interconversión en otros sistemas análogos (10,11,12), entre las que quizá sea el caso del cromo el más

interesante, dadas las importantes aplicaciones tecnológicas del CrO_2 . Siguiendo esta línea, hemos estudiado la descomposición térmica de estas sustancias en diversas condiciones, así como la reducción del RhO_2 , tanto por vía hidrotermal como en atmósfera de hidrógeno, encontrando paralelismos con otros sistemas en algunos casos, explicables siempre en base a lo expuesto, y ciertas diferencias que son atribuibles al particular carácter "noble" del rodio.

Por último, hemos mostrado cómo pueden obtenerse soluciones sólidas de los oxihidróxidos de cromo y rodio, por reducción con hidrógeno de las soluciones sólidas de los dióxidos sintetizados hidrotermalmente.

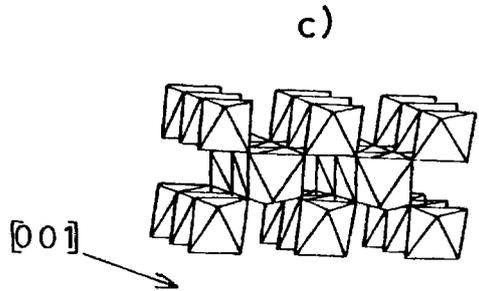
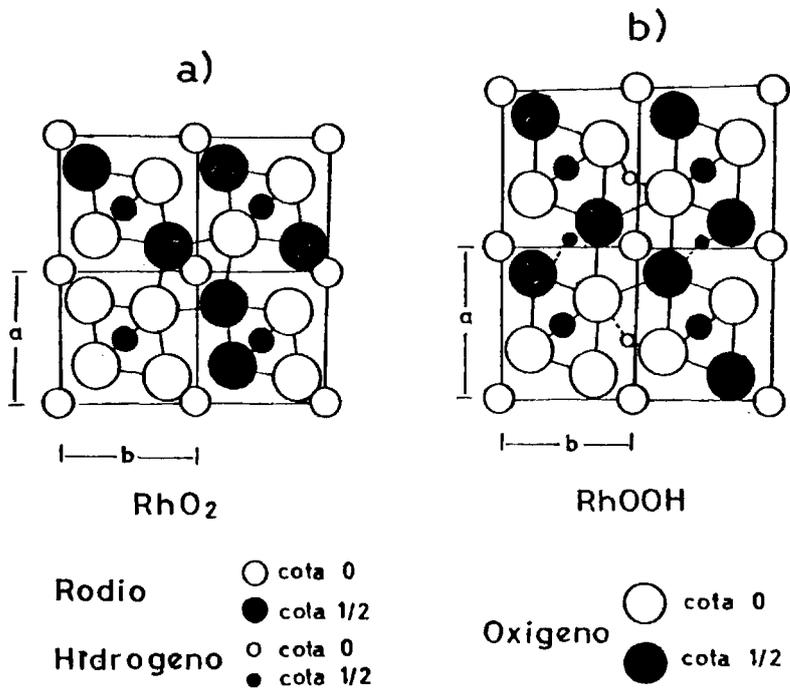


Figura 1: Proyección de las estructuras: a) RhO_2 (rutilo) y b) $RhOOH$ (ortorrómbico), a lo largo de la dirección (001).

III.2. SINTESIS HIDROTERMAL DE RhO_2 Y RHOOH .

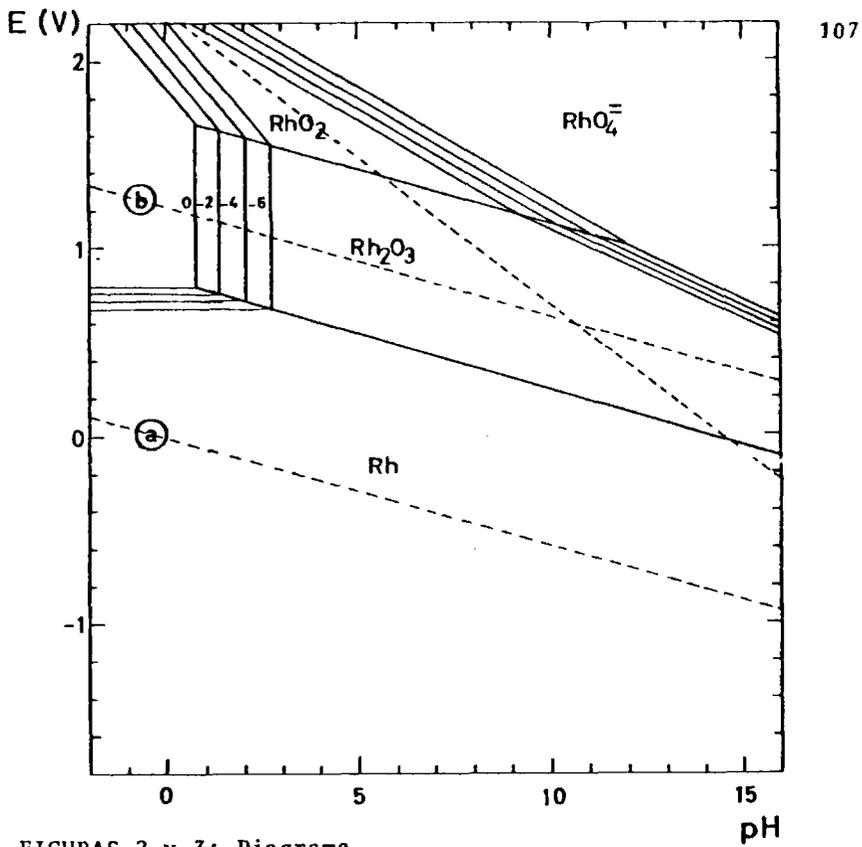
III.2.1. Diagramas de fases en el sistema $\text{Rh-O}_2\text{-H}_2\text{O}$.

Teniendo en cuenta lo expuesto en el capítulo II sobre los procesos de síntesis hidrotermal, una de las primeras tareas al comenzar a utilizar esta técnica en un sistema dado, es recoger toda la información existente sobre la química en disolución de dicho sistema, así como sobre la influencia de la presión. Tal información se resume idóneamente en los respectivos diagramas de fases.

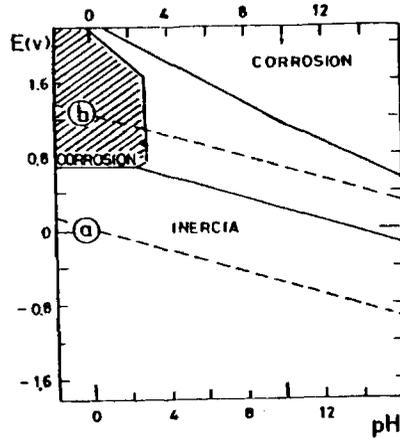
En el sistema objeto de nuestro estudio sin embargo, la literatura es muy parca en este sentido, seguramente por la escasez de datos termodinámicos definitivamente establecidos en el mismo.

En la figura 2 aparece el diagrama potencial-pH presentado por MUJLDER y POURBAIX (13), que a pesar de su antigüedad no ha sido aún revisado. Se tienen en cuenta en dicha figura solamente Rh^{3+} y RhO_4^- como especies de rodio solubles. Es probable además que no exista realmente el ión Rh^{3+} como tal, y que la simple presencia de agua lo transforme en un acuocomplejo, dada la gran aptitud del rodio para formar iones complejos, al igual que el resto de los metales de la mena del platino. Hemos eliminado del diagrama la zona correspondiente al óxido Rh_2O ya que, a tenor de lo expuesto en el capítulo I, es muy dudosa la existencia de tal especie. La figura 3, deducida de la anterior, representa las condiciones teóricas de inercia y pasivación del rodio metal a 25°C . Puede apreciarse en ambas figuras el carácter noble del metal.

Por otra parte, ROY y MULLER, en su trabajo sobre la formación y estabilidad de diversos óxidos de platino y rodio (9), presentan un diagrama de fases en un espacio temperatura-presión de oxígeno (figura 4). Se deduce de estos diagramas por una parte que la síntesis de RhO_2 requiere altos potenciales de oxidación, junto con pH muy ácidos, que evite la formación de rodio (VI) en forma de rodatos, y por otra, que el empleo de altas presiones fa



FIGURAS 2 y 3: Diagrama potencial-pH del sistema rodio-agua, a 25°C, y condiciones de inercia del metal (13).



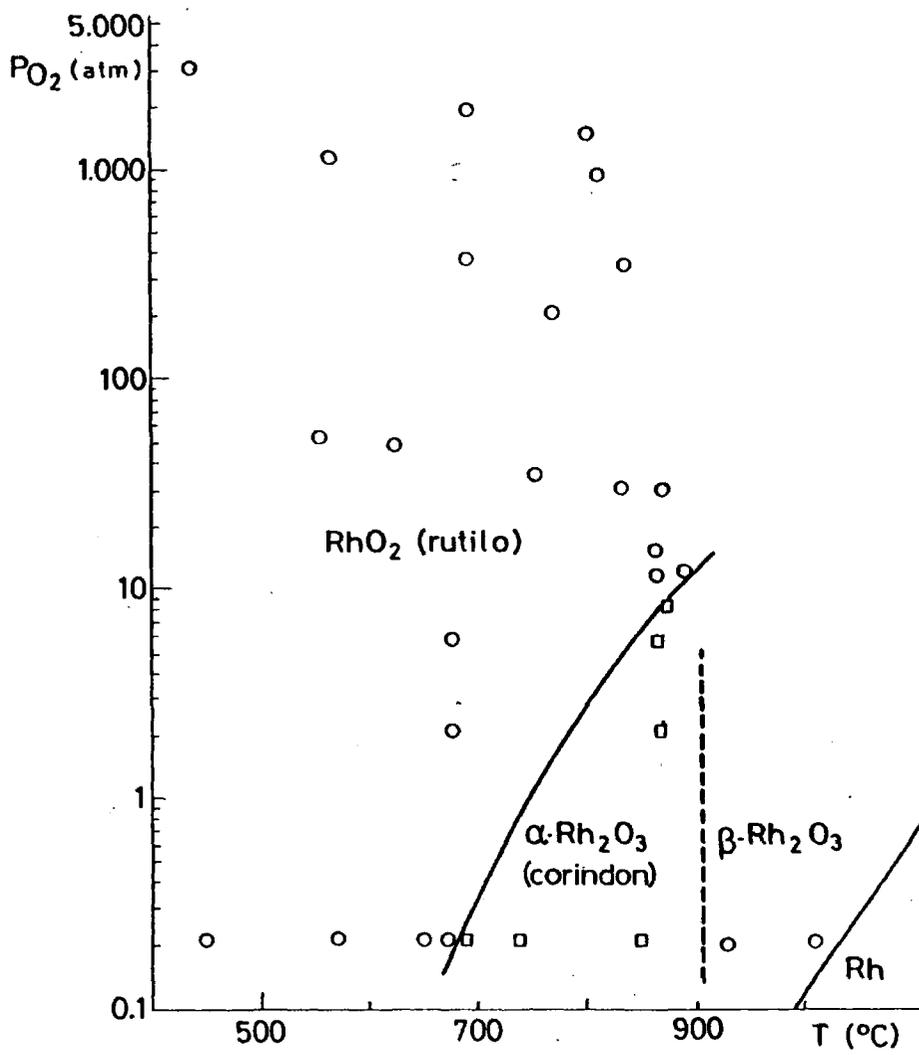


FIGURA 4: Diagrama de fases P_{O_2} - T para el sistema Rh-O₂(9).

vorece la formación de esta especie química. En la práctica, la obtención del dióxido anhidro cristalino solo se había efectuado por oxidación, con elevadas presiones de oxígeno, del sesquióxido Rh_2O_3 (8,9). Se cita asimismo la preparación de un dióxido por fusión alcalina con nitrato potásico, pero sin especificar las características del material resultante (14,15).

No se dispone sin embargo, de ningún diagrama de fases en el que figure el oxihidróxido, ya que las únicas experiencias efectuadas fueron las de CHENAVAS et al (7) a muy alta presión.

Por nuestra parte, siguiendo lo expuesto en el capítulo II, hemos tratado de establecer las condiciones de síntesis hidrotermal de ambos compuestos, estudiando la influencia de los diversos factores. En este sentido, aunque los diagramas E-pH son de utilidad, sólo podemos utilizarlos de un modo restringido, dadas las especiales condiciones de trabajo. En efecto, tales diagramas se establecen para condiciones estándar: 25°C y 1 atmósfera de presión, condiciones muy alejadas de las que por definición configuran un proceso de síntesis hidrotermal. A pesar de ello, dado que cabe entender tales procesos como de "disolución forzada", debe existir alguna relación entre la reactividad en condiciones hidrotermales y los diagramas estándar.

Debemos considerar en primer lugar la influencia sobre el pH. Como es conocido, el producto iónico del agua, y en general cualquier constante de equilibrio, es función de la temperatura, aumentando con ella. En el caso del agua, los valores del producto iónico que figuran en la Tabla III-1, indican que por ejemplo a 60°C $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-13.02}$, lo que refleja el aumento en la concentración de protones e hidroxilos, que automáticamente implica un aumento en su poder de disolución. Es interesante señalar la aparente paradoja que esto conlleva, consistente en que al añadir una misma concentración de álcali o ácido en agua a distintas temperaturas, la variación en el pH es tanto menor cuanto mayor es la temperatura, es decir que aumenta con la temperatura la capacidad del agua como sistema tampón de pH.

TABLA III-1: Constantes de disociación del agua a diferentes temperaturas (16).

-log Kw	T(°C)	-log Kw	T(°C)
14.9435	0	13.8330	30
14.7338	5	13.6801	35
14.5346	10	13.5348	40
14.3463	15	13.3960	45
14.1669	20	13.2617	50
14.0000	25	13.1369	55
13.9965	30	13.0171	60

En segundo lugar la influencia sobre el potencial electroquímico E : creemos que en principio debe seguir siendo válida la ecuación de NERNST, sin más que utilizar actividades en lugar de concentraciones y considerando la influencia de la temperatura - en el factor RT/nF , donde R , n y F son constantes.

No obstante y con estas salvedades, se debe seguir utilizando los diagramas E-pH convencionales de modo cualitativo, simplemente teniendo en cuenta posibles cambios de pendiente en las rectas y la aparición de especies químicas desconocidas a presión ordinaria. Sin embargo hay que tener en cuenta un factor adicional: la temperatura crítica, que en el agua pura es de $374,15^{\circ}\text{C}$ y que en disolución acuosa ha de ser mayor, dependiendo de la concentración, pero sin apartarse demasiado de dicho valor. Teniendo en cuenta que por encima de la temperatura crítica no puede existir fase líquida, independientemente de la presión, todo lo anterior es tan sólo aplicable -incluso de modo cualitativo- hasta dicho límite. Por encima de este valor la presión y la temperatura parecen ser los factores determinantes en el proceso de síntesis hidrotermal, y los procesos químicos a tener en cuenta no son ya procesos en disolución sino reacciones gas-sólido o sólido-sólido: descomposiciones térmicas, transiciones de fase, cristalización bajo presión, etc.

III.2.2. Influencia del potencial electroquímico del medio

Hechas las consideraciones anteriores podemos pasar a analizar el contenido de la Tabla III 2, en la que se resumen algunos de los resultados experimentales obtenidos a este respecto.

Puede observarse en primer lugar que, cuando el medio es suficientemente oxidante, el producto que se obtiene es exclusivamente el dióxido de rodio, de color negro, con estructura cristalina tipo rutilo (los datos cristalográficos se presentan en el apartado III.3.1., insoluble tanto en ácidos como incluido el agua regia.



TABLA III-2: Influencia del potencial electroquímico del medio en la síntesis de RhO_2 y RhOOH a la presión de 1500 atmósferas y 600°C de temperatura.

Reactivos		par redox	E° (volts)	conc. (moles l^{-1})	productos
$\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,	HClO_3	$\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2$	1.47	2	RhO_2
$\beta \cdot \text{Rh}_2\text{O}_3$,	HClO_3	$\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2$	1.47	2	RhO_2
$\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,	HNO_3	$\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$	0.94	14	RhO_2
$\alpha \cdot \text{Rh}_2\text{O}_3$,	HNO_3	$\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$	0.94	10	RhO_2
$\beta \cdot \text{Rh}_2\text{O}_3$,	HNO_3	$\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$	0.94	10	RhO_2
$\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,	HNO_3	$\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$	0.94	3,9	RhO_2
$\alpha \cdot \text{Rh}_2\text{O}_3$,	HNO_3	$\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$	0.94	3.9	RhO_2
$\beta \cdot \text{Rh}_2\text{O}_3$,	HNO_3	$\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$	0.94	3.9	RhO_2
$\beta \cdot \text{Rh}_2\text{O}_3$,	HNO_3	$\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$	0.94	1.6	$\text{RhO}_2 + \text{RhOOH}$
$\beta \cdot \text{Rh}_2\text{O}_3$,	HNO_3	$\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$	0.94	1.2	$\text{RhO}_2 + \text{RhOOH}$
$\alpha \cdot \text{Rh}_2\text{O}_3$,	HNO_3	$\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$	0.94	0.3	$\text{RhO}_2 + \text{RhOOH}$
$\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,	HNO_3	$\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$	0.94	0.12	RhOOH
$\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,	HClO_3	$\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2$	1.47	3×10^{-6}	$\text{RhOOH} + \text{Rh}$
$\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,	H_2O	O_2/OH^-	0.41	-	$\text{RhOOH} + \text{Rh}$
$\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,	NaOH	O_2/OH^-	0.41	10^{-3}	Rh

Al disminuir el potencial por disminuir la concentración del ácido oxidante se obtiene ya sea el oxihidróxido puro, de color rojo, o bien mezclas de ambos dióxido y oxihidróxido. Al igual que el RhO_2 el oxihidróxido resulta insoluble, incluso en medios fuertemente ácidos o básicos, a presión ordinaria, aunque es soluble en agua regia en caliente.

Por último, a concentraciones muy bajas de oxidante, o en presencia de agua pura, van apareciendo junto con el oxihidróxido cantidades crecientes de rodio metálico, especie que es el único producto de reacción si se trabaja en medio fuertemente alcalino, por ejemplo de sosa.

Al intentar dar una explicación química al fenómeno de la oxidación en este proceso es importante decidir si ésta ha tenido lugar antes o después de sobrepasarse la temperatura crítica de la disolución, pues dependiendo de ello habrá que explicar la oxidación durante la disolución o en estado sólido. Ante la evidencia de la influencia que el potencial electroquímico del medio tiene sobre los productos de reacción, lo más razonable, es suponer que la oxidación se produce durante la fase de disolución del óxido inicial, es decir, antes de haberse alcanzado la temperatura crítica. Si esto es cierto, habrá de explicarse el fenómeno con arreglo a los diferentes potenciales de los sistemas presentes en disolución y su evolución en el curso del proceso.

Así pues, en la Tabla III-3 hemos recogido los datos de potenciales electroquímicos existentes en la bibliografía (13,17) de los diferentes pares operantes en el sistema rodio-oxígeno-agua. Hay que añadir, sin embargo que, desgraciadamente, muchos de estos datos electroquímicos son aún bastante inseguros.

TABLA III-3: Potenciales electroquímicos en el sistema rodio-oxígeno-agua (13,17).

Estado de Oxidación	Proceso	E° (volts)
+3 \longrightarrow 0	$\text{Rh}_2\text{O}_3(\text{superf}) + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Rh} + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 0.88
+3 \longrightarrow 0	$\text{Rh}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Rh}$	+ 0.799
+3 \longrightarrow 0	$\text{Rh}(\text{OH})_3(*) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Rh} + 3\text{OH}^-$	0.0
+4 \longrightarrow +3	$\text{RhO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Rh}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	= 1.4
+4 \longrightarrow +3	$2\text{RhO}_2(**) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Rh}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1.75
+4 \longrightarrow +3	$\text{RhO}_2(**) + 4\text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Rh}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.881
+6 \longrightarrow +4	$\text{RhO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{RhO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2.452
+6 \longrightarrow +4	$\text{RhO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{RhO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	= 1.5
+6 \longrightarrow +3	$2\text{RhO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 6\text{e}^- \longrightarrow \text{Rh}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$	2.211
+6 \longrightarrow +3	$\text{RhO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Rh}(\text{OH})_3(*) + 5\text{OH}^-$	- 0.1
+6 \longrightarrow +3	$\text{RhO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Rh}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	= 1.5
+6 \longrightarrow 0	$\text{RhO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \longrightarrow \text{Rh} + 8\text{OH}^-$	0.0
+6 \longrightarrow 0	$\text{RhO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- \longrightarrow \text{Rh} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.1

(*) Este producto, formulado como $\text{Rh}(\text{OH})_3$, debe ser en realidad el gel pentahidratado $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

(**) Este producto, descrito por VAN MUYLER et al (13) como RhO_2 debe ser alguna forma hidratada $\text{RhO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, quizá $n=2$ (su color es marrón) y no el dióxido con estructura tipo rutilo (negro).

De los datos expuestos, podríamos pensar que la oxidación a rodio (IV) sería tan sólo posible con oxidantes como el perclorato o clorato cuyo potencial normal sea superior a 1,4 voltios y no con nítrico. No hay que olvidar, sin embargo, que hay otros factores a tener en cuenta en la ecuación de NERNST: la temperatura, bastante elevada en nuestro caso (500°C) y la concentración relativa de especies oxidadas y reducidas del agente oxidante, - que debe elevar el menor potencial del nítrico a un nivel suficiente como para explicar la oxidación producida. Tomando por ejemplo los pares $\text{RhO}^{2+}/\text{Rh}^{3+}$ y $\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$ cuyos potenciales normales son 1,4 y 0,94 voltios, respectivamente, ambos positivos, un sencillo cálculo, a $T=600^\circ\text{C} = 873 \text{ K}$ nos lleva a la relación:

$$\frac{|\text{NO}_3^-||\text{Rh}^{3+}|}{|\text{HNO}_2||\text{RhO}^{2+}|} = 2,45 \times 10^2$$

como condición necesaria para que el ión nitrato se convierta en un oxidante lo suficientemente poderoso como para llevar a cabo la reacción deseada. Es evidente pues que con una alta concentración de iones nitrato se favorece la oxidación, mientras que una concentración baja puede ser insuficiente.

De entre los posibles pares redox en los que interviene el ácido nítrico, hemos escogido como ejemplo el par $\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$ porque conduce a cálculos muy sencillos, al depender su potencial del pH en igual medida que el par $\text{RhO}^{2+}/\text{Rh}^{3+}$. Sin embargo, el hecho de que las ampollas donde se efectúan las síntesis salgan hinchadas, con una cierta presión en el interior, conduce más bien a pensar en la formación de óxidos de nitrógeno, con potenciales $E^\circ\text{NO}_3^-/\text{NO} = 0,86$ y $E^\circ\text{NO}_3^-/\text{N}_2\text{O}_4 = 0,81 \text{ V.}$, respectivamente. En este caso, aunque con relaciones de concentraciones más complicadas que la antes expuesta, las conclusiones son similares.

Por otra parte, tal y como se deduce del valor del potencial del par $\text{RhO}_2/\text{Rh}^{3+}$, $E_0 = 1,88$, la formación del dióxido sólido a partir de Rh^{3+} , parece difícil, dado el alto valor del potencial redox. Parece más probable que la oxidación tenga lugar a través de alguna especie soluble de rodio (IV), quizá la que

tomada de LATIMER (18) hemos transcrito como RhO^{2+} , y que posiblemente no exista como tal especie catiónica, sino más bien como algún acuocomplejo.

Si la concentración de oxidante es muy baja, el par redox que realmente opera en el medio es el par oxígeno-agua, cuyo potencial $E = 1,25 - (RT/nF)\text{pH}$, a partir de un pH de 6-7 debe hacerse menor que el potencial del par Rh(III)/Rh , independiente del pH. Como consecuencia de ello, se produce la reducción al metal del rodio disuelto, reacción que es tan sólo total a pH muy altos, obteniéndose mezclas Rh-RhOOH si el pH no es suficientemente alto, es decir, si el medio no es suficientemente reductor.

III.2.3. Influencia del pH.

La acidez del medio debe ser en principio una magnitud decisiva en reacciones que como la formación de un oxihidróxido, a partir del correspondiente óxido, supongan la incorporación, de alguna forma, de átomos de hidrógeno.

Sin embargo, en nuestro caso hemos encontrado que la influencia del pH es poco significativa, y que ésta está fundamentalmente ligada al potencial electroquímico del medio: para conseguir el oxihidróxido puro basta con tener un pH suficientemente bajo como para impedir la reducción a rodio metal, y tener en cuenta la posible oxidación a RhO_2 si el ácido empleado es oxidante.

En la Tabla III-4 se recogen algunos de los resultados experimentales obtenidos en diferentes condiciones de pH, tanto con ácidos oxidantes (HClO_3 , HNO_3), reductores (HCl), agua o sosa.

Es interesante señalar que si se emplea el sesquióxido anhidro en cualquiera de sus fases, sólo con un pH inicial inferior a 1,5 se logra la reacción. Esto está sin duda relacionado con la alta energía reticular de tales fases, muy compactas, que dificulta su disgregación.

Es de notar también que el pH inicial y final son los mis-

mos en los casos en que el producto de reacción es sólo RhOOH, ya que la reacción que tiene lugar:



no implica un cambio en la acidez del medio, sino tan sólo consumo de agua

TABLA III-4: Influencia del pH del medio en la síntesis de RhOOH
(P = 1500 atmf., T = 600°C)

Reactivos	$ \text{H}^+ $ (moles l ⁻¹)	pH inicial	Productos
$\beta\text{Rh}_2\text{O}_3$, HCl	2	-	RhOOH
$\beta\text{Rh}_2\text{O}_3$, HCl	1	-	RhOOH
$\beta\text{Rh}_2\text{O}_3$, HCl	0.7	0.15	RhOOH
$\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, HNO_3	0.12	0.9	RhOOH
$\beta\text{Rh}_2\text{O}_3$, HCl	5.2×10^{-2}	1.3	RhOOH
$\alpha\text{Rh}_2\text{O}_3$, HNO_3	10^{-2}	2	No reacciona
$\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, HClO_3	10^{-2}	2	RhOOH + Rh
$\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, HClO_3	$3,2 \times 10^{-5}$	4.5	RhOOH + Rh
$\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, HNO_3	$3,1 \times 10^{-6}$	5.5	RhOOH + Rh
$\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, H_2O	10^{-7}	7	RhOOH + Rh
$\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NaOH	-	11	Rh

III.2.4. Experiencias en medio clorhídrico: influencia de la concentración de cloruros.

Si el fin que se persigue es la síntesis de RhOOH, la elección de ácido clorhídrico como medio de reacción tiene como ventaja la no aparición de RhO₂, dado el carácter no oxidante de este ácido. Sin embargo, y como contrapartida, si la concentración de iones cloruro en el medio no es suficientemente baja, tiene lugar otra reacción simultánea: la formación de tricloruro de rodio anhidro. Se obtienen láminas monocristalinas, de dimensiones apreciables (2 mm), de color rojo y transparentes. Si el producto de partida era el gel pentahidratado de óxido de rodio, se obtienen simultáneamente el tricloruro anhidro y el hidratado. No es posible sin embargo preparar RhCl₃ puro por este procedimiento, ya que al aumentar la concentración de iones cloruro del medio, éste se hace lo suficientemente reductor como para reducir el Rh(III) presente en disolución a rodio metal ($E^{\circ}Cl_2/Cl^- = 1,229$ voltios). Algunas de las experiencias realizadas se resumen en la Tabla III-5.

TABLA III- 5: Experiencias en medio clorhídrico.

reactivo	$[Cl^-]$ (moles l ⁻¹)	Productos
β- Rh ₂ O ₃	5.2×10^{-2}	RhOOH
β- Rh ₂ O ₃	0.5	RhOOH
β- Rh ₂ O ₃	1	RhOOH + RhCl ₃
α- Rh ₂ O ₃	2	RhOOH + RhCl ₃
Rh ₂ O ₃ · 5H ₂ O	7.5	RhCl ₃ · nH ₂ O + RhCl ₃ + Rh
- Rh ₂ O ₃	14	Rh ^{III} (disolución) + Rh

III.2.5. Influencia de presión y temperatura.

El empleo de altas presiones y una moderada calefacción parece imprescindible en la formación de RhO_2 y RhOOH , fases que hasta la fecha no han sido obtenidas en condiciones ordinarias -si exceptuamos algunos procedimientos no confirmados de obtención del dióxido-. La misión fundamental de ambos parámetros es la de aumentar el poder de disolución del medio, tal y como se explicó en el capítulo II.

En la Tabla III-6 se encuentran algunos de los resultados experimentales obtenidos a este respecto, pudiendo apreciarse que el oxihidróxido es efectivamente una fase de alta presión, ya que una presión de 200 atmósferas es insuficiente para su cristalización, a la temperatura de 330°C , condiciones que por otra parte son suficientes para la disolución del Rh_2O_3 . Se trata por tanto de una fase metaestable a presión ordinaria. Algo análogo sucede con el RhO_2 , ya que una ebullición a reflujo, muy prolongada, de Rh_2O_3 o de $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot \text{SH}_2\text{O}$ en ácido nítrico concentrado no produce ninguna reacción. Sin embargo, la calificación en este caso como fase de alta presión para el RhO_2 parece más dudosa, ya que hay ciertos autores que describen su formación a presión atmosférica por otros procedimientos, no confirmados (14,15). En todo caso, su formación por vía hidrotermal está muy favorecida por el empleo de presión y temperatura, ya que sólo así se consiguen disoluciones suficientemente oxidantes como para oxidar el rodio(III) a rodio(IV).

Una limitación evidente que presentan los datos de la Tabla III-6 la constituye el margen relativamente estrecho del espacio P-T en el que se ha trabajado, que impide elaborar un diagrama de fases preciso. Sería interesante realizar más experiencias, pero no hay que olvidar el gran número de puntos requerido para realizar un buen diagrama de fases, siendo el precio muy elevado de los compuestos de rodio un serio inconveniente en este sentido.

TABLA II-6: Condiciones de presión y temperatura en la síntesis de RhO_2 y RhOOH .

Reactivos	P(atmf)	T(°C)	Productos
Rh_2O_3 , HNO_3 conc.	1	128	no reacciona
Rh_2O_3 , ICl	200	330	Rh(III) en disolución
$\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $n = 0,15$ ácido oxidante	1400 \longrightarrow 2000	500 \longrightarrow 600	RhO_2
$\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $\text{pH} < 2$	1400 \longrightarrow 2000	500 \longrightarrow 600	RhOOH
$\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ HNO_3 0.4 N	1000	600	RhOOH mal cristalizado
Rh_2O_3 , NaOH	80000	600	RhOOH (bibl.(7))
Rh_2O_3 , KClO_3	3000 (O_2)	700	RhO_2 (bibl.(8))

III.2.6. Otros factores.

III.2.6.1. Reactividad de los diferentes óxidos.

En general puede establecerse que a una presión y temperatura dadas, y empleando igual concentración de ácido, es decir a igual potencial electroquímico y pH, la reactividad es mayor cuando se parte del gel amorfo pentahidratado que cuando se parte del sesquióxido anhidro en cualquiera de sus formas cristalinas. Se debe este fenómeno a la solubilidad en diversos medios de este material -que tiene carácter anfótero- incluso a presión atmosférica, cosa que no sucede en el caso de los materiales cristalizados.

Por otra parte, tal y como puede verse en las tablas anteriormente expuestas, una vez alcanzadas las condiciones de disgregación y disolución del material empleado en la reacción de síntesis, el resultado de ésta es el mismo, independientemente de la composición y estructura cristalina del óxido inicial. Sobre este punto cabe mencionar la extraordinaria dificultad para disgregar el $\gamma\text{-Rh}_2\text{O}_3$, ya que muestras de este producto no reaccionaron a 2000 atmf. y 600°C, que son suficientes para el resto de óxidos empleados. Tal fenómeno debe estar relacionado con la peculiar estructura de este compuesto.

De lo expuesto parece concluirse por tanto que el compuesto idóneo para las síntesis que nos ocupan es el pentahidrato. Sin embargo presenta éste algunos problemas: por una parte suele estar impurificado con iones provenientes de la precipitación, muy difíciles de eliminar completamente; por otra, trabajando en medio ácido, la solubilidad a presión ambiente del citado producto puede dar lugar a la formación de complejos estables, por ejemplo en presencia de cloruros, que después sufran una reacción diferente.

III.2.6.2. Cristalinidad de las muestras.

Aunque es muy difícil cuantificar una magnitud tal como la "cristalinidad" de una muestra, ya que engloba aspectos tales como tamaño de los cristales, perfección de los mismos, ausencia o presencia de defectos, maclas, intercrecimientos, etc., de la comparación de diagramas de Rayos X o de la observación microscópica de las muestras parece deducirse que un mayor tiempo de reacción redundaría, como era de esperar, en una mejor cristalinidad de las mismas. De todos modos, un tiempo de 48 horas se ha revelado suficiente para obtener muestras bien cristalizadas, aunque siempre en polvo. Otras modificaciones experimentales, tendientes a lograr monocristales suficientes para su estudio por difracción de Rayos X, tales como un elevado gradiente de temperatura, un descenso muy lento de la temperatura, etc., etc., no han dado resultado.

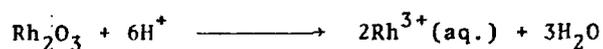
III.2.7. Naturaleza del proceso.

Cuando se realiza la síntesis hidrotermal a 330°C y 200 atmósferas en medio clorhídrico se obtiene una disolución de color rojo, cuyo análisis por medio de la espectroscopía ultravioleta muestra la existencia en ella de algún ión complejo de rodio(III). En efecto, el espectro U.V., que se muestra en la figura 5, obtenido en un espectrómetro UNICAM SP-1800, presenta dos bandas, a 40600 cm^{-1} y 34900 cm^{-1} , y dos picos netos a 26400 cm^{-1} y 21000 cm^{-1} , pudiendo atribuirse las bandas a transferencias de carga y los picos a transiciones d-d, respectivamente, de algún cloroacuo complejo de rodio(III), de fórmula $\text{RhCl}_{6-n}(\text{H}_2\text{O})_n^{-3+n}$, probablemente con $n=3$, y de acuerdo con la bibliografía (19,20). En las citadas condiciones todo el rodio se halla disuelto, lo que prueba que el proceso de síntesis pasa inicialmente por una fase de disolución de los reactivos. El rodio(III) en disolución sufriría bien la oxidación a Rh(IV), o la reducción a Rh metal o en su caso, formaría el complejo o complejos estables en esas

condiciones, y todo ello por debajo de la temperatura crítica, es decir, por debajo de unos 400°C. Por encima de ella, al no existir fase líquida, cabe pensar en procesos de descomposición y formación de las fases sólidas observadas, que son metaestables. De todos modos, dada la imposibilidad para efectuar análisis "in situ" durante el proceso, este razonamiento es esencialmente especulativo.

Así pues, un posible esquema para la síntesis del RhOOH sería:

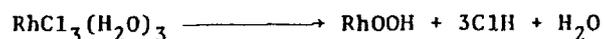
a) disolución (disgregación ácida):



b) formación del complejo soluble de Rh(III)



c) formación del oxihidróxido:



El esquema propuesto está de acuerdo con el hecho observado de la formación de RhCl_3 cuando la concentración de cloruros es muy grande. Sería válido asimismo para la formación del dióxido, sustituyendo la etapa (b) propuesta en el caso anterior, por otra de oxidación a rodio(IV).

En la figura 6, por último, se da un esquema general de las reacciones que tienen lugar en el sistema estudiado, incluyendo las ya vistas en el capítulo I.

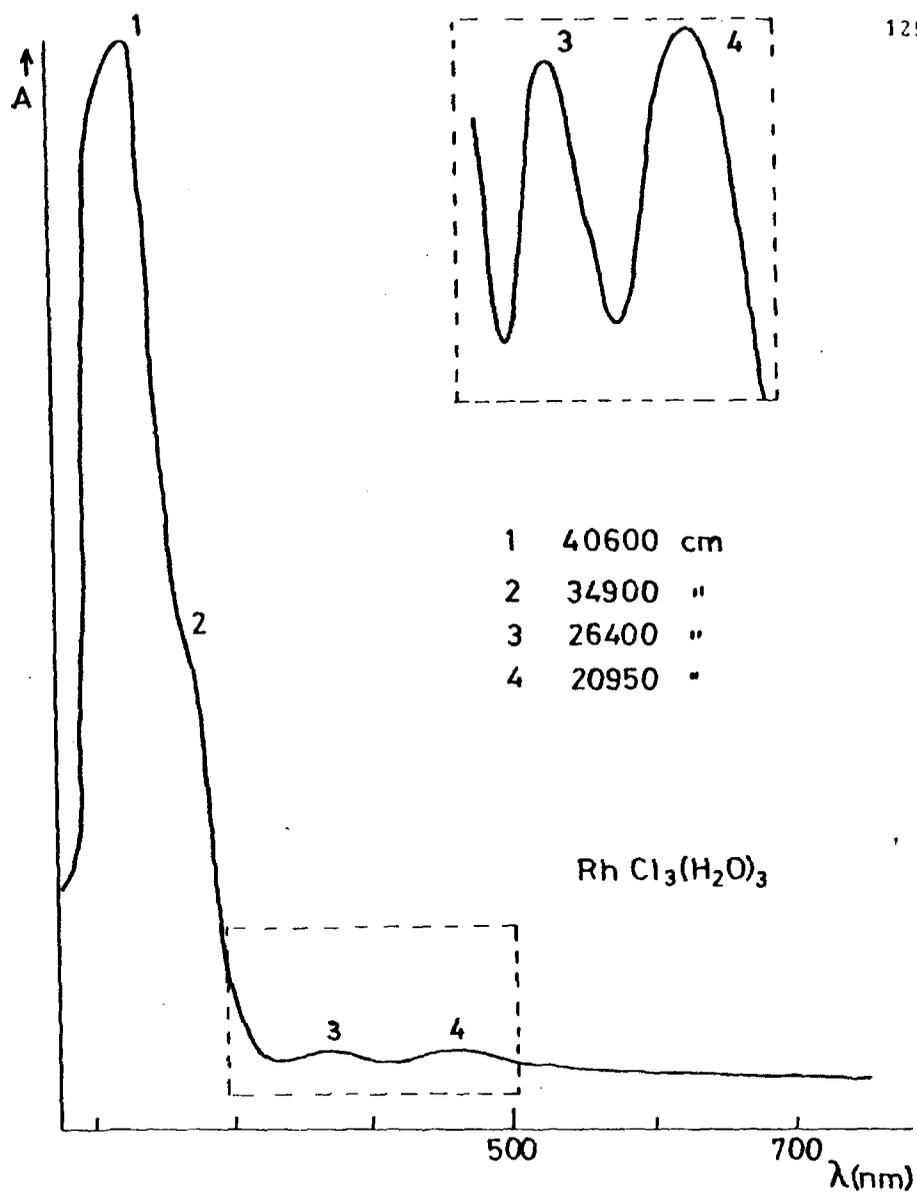


FIGURA 5. Espectro U.V. y visible de la disolución de Rh(III) obtenida por S. H. a 300°C y 200 atmósferas, a partir de Rh_2O_3 y HCl 0.1 N.

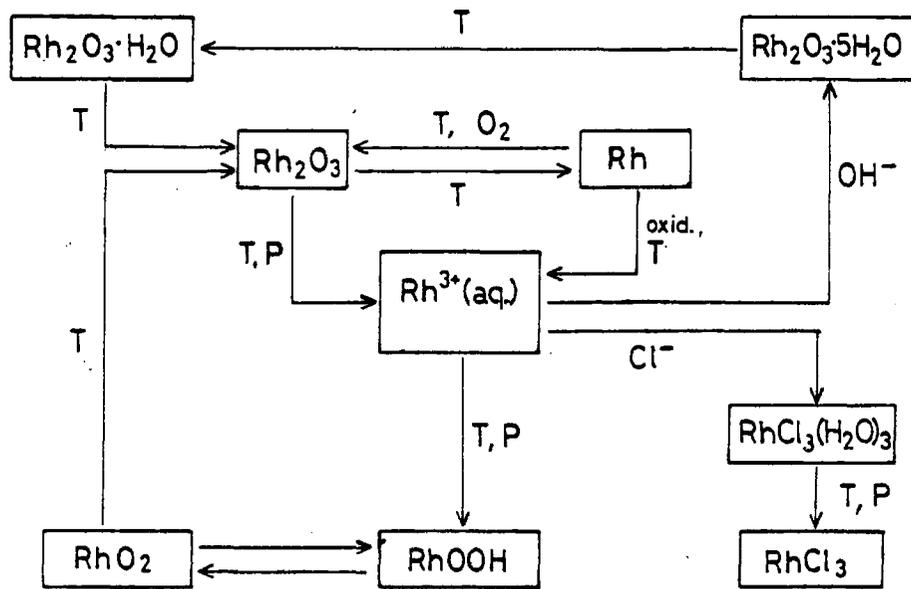


FIGURA 6. Esquema global de reacciones.

III.3. CARACTERIZACION DE LAS MUESTRAS.

III.3.1. Difracción de Rayos X.

Este fue el método usado fundamentalmente en la caracterización de nuestros materiales. Se utilizó un difractómetro PHILLIPS 1310, provisto de monocromador, lo que permitió utilizar como radiación la proveniente de una fuente de cobre, según es habitual, ya que el monocromador evita los fenómenos de fluorescencia del radio a los que aludíamos en el capítulo I. Para una buena resolución de los difractogramas fue necesario emplear una velocidad de goniómetro muy lenta; $1/8$ °/minuto, junto con una alta constante de tiempo -16- y una alta sensibilidad.

En la Tabla III-7 aparecen recogidos los espaciados interplanares y parámetros reticulares correspondientes al dióxido de rodio RhO_2 obtenido en el curso de nuestras experiencias. Se utilizó el método del patrón interno para la exacta medida de dichos espaciados, utilizándose silicio MERCK de pureza analítica como patrón. Para el cálculo de espaciados por este método se utilizó un programa de cálculo denominado "XRAY GUINIER" (21) que ajusta los datos experimentales por el método de mínimos cuadrados. A su vez, para el cálculo de los parámetros reticulares se utilizó un programa de cálculo denominado "L SUCRE" (22), partiendo de los espaciados obtenidos en el cálculo anterior. Puede observarse que hay una concordancia muy buena entre los datos obtenidos y los encontrados en la bibliografía, que corresponden a una estructura tipo rutilo.

Por otra parte, los difractogramas obtenidos para las muestras de $RhOOH$ sometidos al mismo tratamiento de los datos, permiten asignar a todas las muestras una estructura tipo $InOOH$ -que es una deformación ortorrómbica del rutilo, grupo espacial $P2_1nm$ -, de acuerdo con CHENAVAS (7). Sin embargo, la concordancia de los datos no es tan perfecta como en el caso del RhO_2 , observándose una cierta dispersión en los parámetros reticulares, particularmente en el eje c, que discutiremos posteriormente (véase apartado III-8). En la Tabla III-8 aparecen los datos de CHENAVAS, únicos conocidos

en la bibliografía, y los correspondientes a una muestra representativa de las muestras.

En la Tabla III-9, aparecen los parámetros reticulares obtenidos para algunas de nuestras muestras, pudiéndose observar la existencia de una cierta correlación entre el medio de obtención de las muestras y los parámetros reticulares observados. Así, las muestras obtenidas en un medio ácido oxidante poseen un volumen de celda unidad y un parámetro c menores que las obtenidas en un medio ácido no oxidante.

TABLA III-7: Espaciados interplanares y parámetros reticulares obtenidos por difracción de Rayos X en RhO_2

RhO_2 (experimental)		RhO_2 (bibl.) (9)		
d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	hkl
3.182	100	3.18	100	110
2.550	80	2.546	90	101
2.246	20	2.245	25	200
2.219	10	2.215	6	111
2.010	2	2.008	2	210
1.684	80	1.683	80	211
1.588	18	1.587	18	220
1.545	15	1.545	10	002
1.421	10	1.419	18	310
1.390	25	1.390	20	112
1.348	10	1.347	25	301
1.274	8	1.273	10	202
1.154	10	1.155	16	321
-	-	1.122	4	400
1.108	12	1.107	12	222
1.059	5	1.058	6	330
1.045	8	1.045	14	312
1.027	6	1.027	16	411
1.004	9	1.004	14	103,420

a = b = 4.487(3) Å	Tetragonal, tipo rutilo
c = 3.091(3) Å	Grupo espacial $P4_2/nmm$
V = 62.25(3) Å ³	a = b = 4.489 Å
	c = 3.090 Å
	V = 62.27 Å ³

TABLA III-8: Espaciados interplanares y parámetros reticulares obtenidos por difracción de Rayos X para una muestra de RhOOH.

RhOOH (experimental)		RhOOH (bibl.) (7)		
d(Å)	I/I _o	d(Å)	I/I _o	hkl
3.249	100	3.232	FF	110
2.601	70	2.612	F	101
2.498	60	2.503	FF	011
2.465	30	2.460	M	200
2.228	12	2.230	DD	111
2.160	25	2.145	D	020
2.141	10	2.136	DD	210
1.755	50	1.754	F	211
1.662	65	1.657	FF	121
1.625	25	1.616	M	220
1.531	15	1.540	D	002
1.536	18	1.531	D	310
1.448	20	1.448	M	301

a = 4.929
 b = 4.321
 c = 3.062
 V = 65.22

Ortorrómico, tipo InOOH
 Grupo espacial P2₁nm
 a = 4.924 Å
 b = 4.291
 c = 3.082
 V = 65.12 Å³

TABLA III-9: Parámetros reticulares de diversas muestras de RhOOH, obtenido por difracción de R-X.

n°	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å)	medio de reacción
1	4.929	4.291	3.083	65.21	HCl
2	4.935	4.298	3.067	65.05	HCl
3	4.941	4.290	3.080	65.29	HCl
4	4.946	4.307	3.075	65.50	HCl
5	4.934	4.291	3.078	65.17	HCl
6	4.941	4.296	3.082	65.41	HCl
7	4.944	4.293	3.080	65.37	HCl
8	4.930	4.293	3.082	65.22	HCl
9	4.928	4.292	3.082	65.18	HCl
10	4.932	4.308	3.045	64.71	HNO ₃
11	4.921	4.306	3.058	64.79	HNO ₃
12	4.924	4.312	3.055	64.87	HNO ₃
13	4.910	4.300	3.046	64.30	HNO ₃
14	4.911	4.297	3.044	64.24	HClO ₃

Valores medios de los parámetros reticulares:

medio: HCl: a=4.936, b=4.295, c= 3.079, V = 65.27

"

HNO₃: a=4.920, b=4.305, c= 3.050, V = 64.58

III.3.2. Microscopía electrónica.

El aparato y procedimiento seguido en la observación microscópica de nuestras muestras ya han sido descritos en el capítulo I.

La observación mediante esta técnica revela en este caso unos materiales con morfología de gel, con un tamaño de partícula muy pequeño, de longitud de 5000 Å (figuras 7 y 8). Sin embargo, estos materiales, a diferencia de los presentados en el capítulo I, están bien cristalizados y la mayoría de las veces muestran los anillos típicos de un material policristalino al efectuar la difracción de electrones; se trata de aglomerados de pequeños cristales difíciles de dispersar, incluso mediante la aplicación de ultrasonido a la suspensión en n-butanol. Cuando es posible aislar un sólo cristal de tamaño adecuado, se obtienen diagramas como el que se muestra en la figura 9, concordando satisfactoriamente los espaciados interplanares medidos por este método con los obtenidos por difracción de Rayos X.



Figura 7: Microfotografía correspondiente a cristales de RhOOH.
Aumentos 125.000 X.



Figura 8: Microfotografía de un gel de RhOOH.
Aumentos 10.000 X.

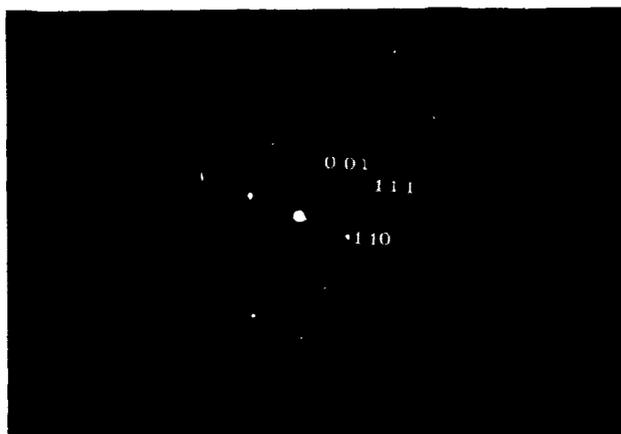


Figura 9: Diagrama de difracción de electrones correspondientes a un cristal de RhOOH.
Eje de zona $(1\bar{1}0)$

III.3.3. Estudio por R.M.N. de RhOOH.

Uno de los problemas más interesantes que presentan los oxihidróxidos en cuanto a su caracterización como tales es, sin duda, la identificación de los grupos -OH, que son indispensables atendiendo a la fórmula. El primer método que se nos ocurre es el de la espectroscopía infrarroja, ya que en general el grupo hidroxilo es fácil de caracterizar por este medio; sin embargo, en el caso concreto de los oxihidróxidos, existen muy pocos datos en la literatura (23), y los espectros obtenidos no son de una interpretación sencilla. Por lo que a nuestras muestras se refiere, el problema principal que se plantea para su investigación por espectros copía infrarroja es el de la gran opacidad de las muestras: sólo está bien definido un pico que aparece a unos 620 cm^{-1} y que es atribuible a vibraciones rodio-oxígeno, de acuerdo con los resultados obtenidos para Rh_2O_3 por otros autores (24).

Otro medio para determinar la existencia de protones en la red -lo que constituye la diferencia clave frente a la estructura del dióxido, tan similar-, es el análisis por difracción de neutrones. Estudios en este sentido se han hecho en el caso del cromo o hierro (25,26), pero el sofisticado equipo que este método requiere no nos es por el momento accesible, por lo que tal experiencia queda pendiente. Esperamos por este medio poder llegar a determinar las posiciones atómicas, evaluar la energía del enlace de hidrógeno, así como determinar su geometría, esto es, si es lineal, como en el caso del InOOH, o angular, como en el caso del CrOOH.

Finalmente, otra técnica que resulta adecuada para mostrar la existencia de protones en una estructura, así como la existencia de enlaces de hidrógeno es la resonancia magnética nuclear.

Con esta finalidad, se ha registrado el espectro de resonancia magnética nuclear de una muestra de RhOOH sintetizada a 2000 bars y 600°C , muy bien cristalizada. El aparato utilizado fue un espectrómetro SXP-4/100, equipado con unidad de transformada de -

FOURIER para tratamiento de datos, utilizándose una frecuencia de trabajo de 70 megahertzios.

La muestra fue tratada previamente a 150°C a vacío (10^{-5} Torr), con el fin de eliminar el agua fisisorbida, y el espectro que se obtiene a 300°K aparece en la figura 10. Se trata de un multiplete, con separación entre bandas extremas de 3 Gauss y que en efecto corresponde a la presencia de protones en la muestra.

La existencia de protones en la estructura, situados en los túneles que existen a lo largo del eje c, (véase figura 1), separados por tanto unos 3 Angstroms entre sí, (recordemos que el parámetro c de la celda unidad mide 3,08 Å), y distantes unos 5 Angstroms de los protones más próximos en los túneles contiguos, hace pensar que cada protón está en interacción preponderante con los dos protones contiguos, dentro del mismo túnel, y que el espectro observado es una consecuencia de este fenómeno. Una interacción entre los espines de tres protones contiguos daría origen a un triplete, y una separación de 3 Å entre las líneas constitutivas del triplete está de acuerdo con las observaciones estructurales de difracción de Rayos X. Las interacciones con los protones de túneles contiguos sólo contribuiría a ensanchar dipolarmente la estructura de líneas primarias.

Es de destacar en este caso que la no existencia de espines electrónicos en la muestra (por ser el Rh^{3+} un ión d^6 de la segunda serie de transición, diamagnético por tanto), y el bajo espín nuclear del rodio hacen que el espectro RMN del protón sea únicamente la consecuencia de la interacción entre protones contiguos (dado que no existe ningún tipo de agua fisisorbida o estructural).

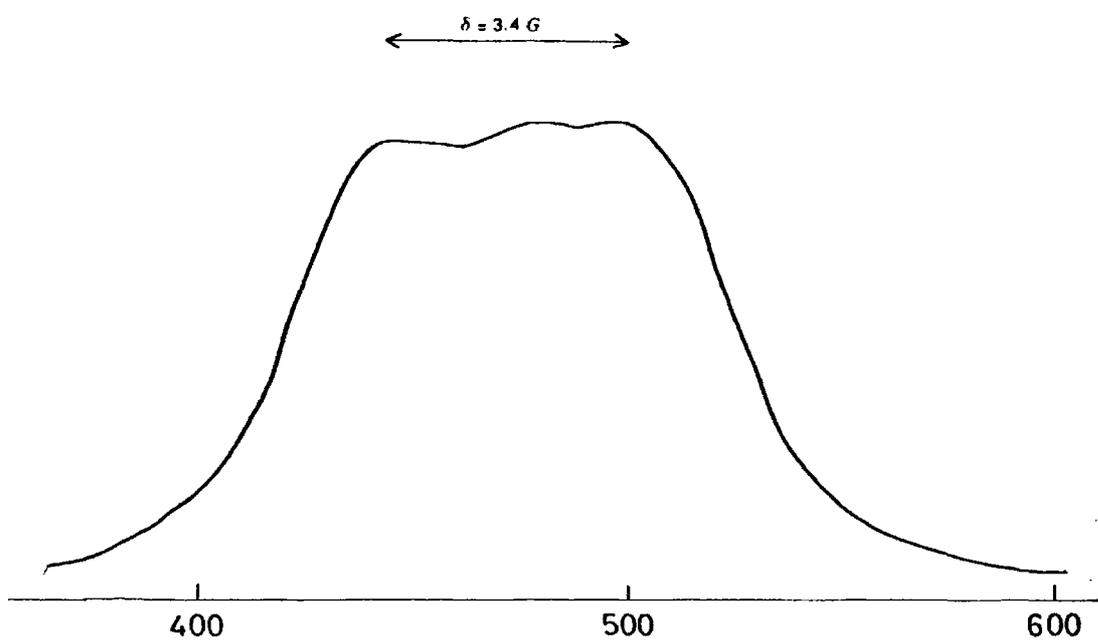


FIGURA 10. Espectro de R.M.N. de RhOOH.

III.4. DESCOMPOSICION TERMICA DE RHOOH Y RHO_2 .

III.4.1. Parte experimental.

Se ha estudiado la descomposición térmica de RHOOH y RHO_2 - tanto por métodos iso como auxotermos. Las experiencias de descomposición térmica a temperatura constante han sido efectuadas en un sistema instalado y puesto a punto (27) a partir del diseño de CUTTING (28) y KENNEDY (29), basado en una balanza CAHN RG conectada a un sistema de vacío, y a la que se ha acoplado un horno cilíndrico de doble tubo, suministrado por CONTROLES DIGITALES S.L. El horno puede ser desplazado verticalmente mediante cuatro guías de acero y la utilización del doble tubo tiene por fin reducir al mínimo los problemas de empuje que se observan en las balanzas de un solo brazo. La temperatura está controlada por un termopar de cromel-alumel situado en su interior y conectado a un regulador, lo que permite mantener estable la temperatura en un margen de $\pm 1^\circ\text{C}$.

La temperatura de la muestra se mide mediante otro termopar semejante situado en el interior del tubo de la balanza a la altura del platillo portamuestras. El peso y la temperatura quedan registrados por medio de un sistema LEEDS & NORTHROP, modelo SPEEDOMAX XL682, provisto de dos canales y operando entre 10^{-3} y 100 voltios.

El sistema de vacío acoplado a la balanza consta de una bomba rotatoria (vacío primario) y otra difusora de aceite (vacío secundario), lo que permite alcanzar valores de la presión del orden de 10^{-5} torr, medidos en el recinto de la balanza por medio de una unidad PENING. Las medidas de presiones superiores a 1 torr se realizaron por medio de un manómetro diferencial de mercurio.

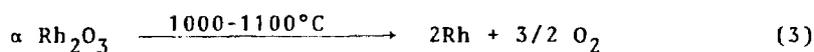
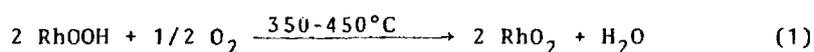
Las descomposiciones térmicas auxotermas fueron efectuadas en parte en un Termoanalizador METTLER T 1 y el resto en un aparato DUPONT 990. Las atmósferas de trabajo fueron respectivamente aire, hidrógeno o vacío (10^{-4} torr). Los productos obtenidos fue-

ron analizados por medio de un difractómetro PHILLIPS 1310 usando la radiación K del cobre, y silicio MERCK de alta pureza como patrón interno.

III.4.2. Resultados.

III.4.2.1. Descomposición de RhOOH en aire.

La figura 11 muestra el termograma que se obtiene al efectuar dicha descomposición a 10°/minuto. Pueden apreciarse tres efectos endotérmicos en la línea de ATD, que a esa velocidad de calentamiento corresponden a las temperaturas de 470, 900 y 1080°C respectivamente. Teniendo en cuenta las correspondientes pérdidas de peso, que aparecen en la Tabla III-10 pueden establecerse las siguientes reacciones de descomposición:



Como es lógico, las reacciones de descomposición que tienen lugar por calefacción isoterma son las mismas, aunque las temperaturas a que tienen lugar son sensiblemente menores. Efectivamente, en los datos de difracción de Rayos X, que se presentan en la Tabla III-11, puede apreciarse que la calefacción a 300°C durante dos horas de una muestra de RhOOH conduce a la formación de RhO₂, reacción que es completa si la temperatura del tratamiento es de 410°C.

Un hecho destacable en la descomposición del oxihidróxido es que el primer fenómeno observado, de formación del dióxido, sea endotérmico. No es corriente que un fenómeno de oxidación sea endotérmico, y menos en un caso que como éste supone la formación de una especie química tan estable como el agua. La razón debe ser sin duda una gran energía reticular del oxihidróxido, que dificulte su descomposición.

TABLA III-10: Descomposición de RhOOH en aire. Velocidad de calentamiento 10°C/min.

T°C	Tpico	efecto ATD	exptal(%)	calc(%)	producto
350 - 450	410	endot.	0.64	0.73	RhO ₂
800 - 900	850	endot.	6.10	5.93	Rh ₂ O ₃
1000-1200	1100	endot.	18.52	18.90	Rh

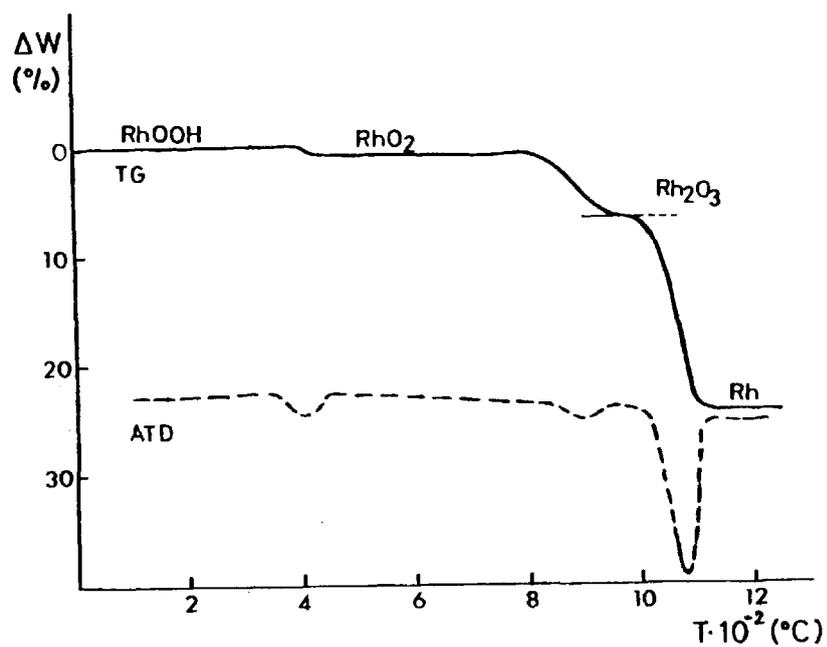


FIGURA 11. Descomposición de RhOOH al aire. Velocidad de calentamiento: 10°C/minuto.

TABLA III-11: Espaciados interplanares observados por difracción de R-X en los productos de la descomposición al aire de RhOOH.

RhOOH (bibl) (7)			RhOOH - 300°C			RhOOH - 410°C			RhO ₂ (bibl) (9)		
hkl	d(Å)	I/I _o	d	I/I _o	d	I/I _o	d(Å)	I/I _o	hkl		
110	3.232	FF	3.234	F	-	-	-	-	-		
-	-	-	3.182	FF	3.178	100	3.18	100	100		
101	2.612	F	-	-	-	-	-	-	-		
-	-	-	2.546	FF	2.549	90	2.546	90	101		
011	2.503	FF	2.509	F	-	-	-	-	-		
-	-	-	-	-	2.243	15	2.245	25	200		
111	2.230	DD	-	-	-	-	-	-	-		
-	-	-	-	-	2.219	25	2.215	6	111		
020	2.145	D	-	-	-	-	-	-	-		
210	2.136	DD	-	-	-	-	-	-	-		
-	-	-	-	-	-	-	2.008	2	210		
211	1.754	F	-	-	-	-	-	-	-		
-	-	-	1.685	M	1.681	60	1.683	80	211		
121	1.657	FF	1.656	F	-	-	-	-	-		
220	1.616	M	-	-	-	-	-	-	-		
-	-	-	1.591	D	1.589	28	1.587	18	220		
-	-	-	1.543	D	1.544	15	1.545	10	002		
002	1.540	D	-	-	-	-	-	-	-		
310	1.531	D	-	-	-	-	-	-	-		

TABLA III-11: Continuación.

RhOOH (bibl) (7)			RhOOH - 300°C		RhOOH - 410°C		RhO ₂ (bibl) (9)		
hkl	d(Å)	I/I _o	d	I/I _o	d	I/I _o	d(Å)	I/I _o	hkl
301	1.448	M	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	1.419	18	310
-	-	-	1.380	M	1.391	20	1.390	20	112
-	-	-	-	-	1.349	12	1.347	25	301
-	-	-	-	-	1.276	8	1.273	10	202
-	-	-	-	-	1.155	10	1.155	16	321

TABLA III-12: Espaciados interplanares obtenidos por difracción de Rayos X en la descomposición al aire de RhO_2

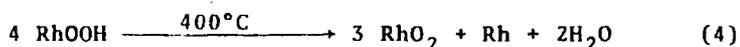
RhO_2 - 900°C		Rh_2O_3 (bibl) (31)			RhO_2 - 1100°C		Rh (bibl) (32)	
d	I/I ₀	d	I/I ₀	hkl	d	I/I ₀	d	I/I ₀
3.746	F	3.738	53	012	-	-	-	-
2.730	FF	2.731	88	104	-	-	-	-
2.563	FF	2.564	100	110	-	-	-	-
2.304	D	2.309	11	006	-	-	-	-
-	-	-	-	-	2.197	FF	2.196	100
2.108	D	2.114	6	202	-	-	-	-
1.868	F	1.869	37	024	-	-	-	-
1.713	F	1.716	53	116	-	-	-	-
1.630	FF	1.631	77	122	-	-	-	-
1.510	F	1.510	33	214	-	-	-	-
1.483	F	1.480	30	300	-	-	-	-
1.360	FF	1.365	1	208	-	-	-	-
-	-	-	-	-	1.345	M	1.345	26
1.323	M	1.322	16	1010	-	-	-	-
1.285	D	1.282	15	220	-	-	-	-
1.249	M	1.246	16	036	-	-	-	-
1.175	D	1.175	17	0210	-	-	-	-
1.162	D	1.161	22	134	-	-	-	-
-	-	-	-	-	1.146	M	1.147	33
1.122	D	1.121	25	226	-	-	-	-

En la descomposición al aire de RhO_2 en las mismas condiciones, las curvas que se obtienen son en todo análogas a la que se presenta para el RhOOH , si se exceptúa naturalmente, la primera de las reacciones de descomposición que éste experimenta. Los datos de difracción de Rayos X correspondientes aparecen en la Tabla III-12.

Es de notar que la forma del sesquióxido de rodio que se obtiene por la descomposición del dióxido es la forma $\alpha\text{-Rh}_2\text{O}_3$, corindón, análogamente a como sucede en otros casos, siendo debido este fenómeno a la analogía estructural entre ambas redes cristalinas, puesta de manifiesto por SHANNON para el caso, estrictamente análogo, del proceso $\text{CrO}_2 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$ (30), lo que permite hablar de reacción topotáctica.

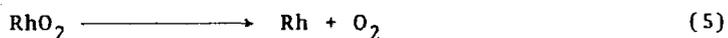
III.4.2. Descomposición en vacío.

La descomposición en un vacío de 10^{-4} Torr de RhOOH a 400°C conduce a la dismutación del mismo, ya que según muestran los datos de Rayos X, la reacción que tiene lugar es:



Las pérdidas de peso calculadas y encontradas son prácticamente coincidentes en los casos en que la muestra proviene de un medio oxidante (6,62% calculado y 6,65% experimental). En el caso de medio clorhídrico hay una ligera discrepancia, perdiéndose algo menos del valor teórico (6,06%). Este aspecto se discutirá cuando hayamos estudiado los datos de RPE, ya que está relacionado con la presencia de especies paramagnéticas en las muestras.

Por otra parte, la descomposición de RhO_2 en vacío conduce a la formación de rodio metal, según la ecuación:



Es interesante señalar que la temperatura a la que esta reducción tiene lugar en vacío es muy sensible al método de preparación

del dióxido. Así el RhO_2 obtenido por síntesis hidrotermal puede ser calentado hasta 680°C sin que se observe descomposición; por el contrario ésta ocurre a temperaturas del orden de 500°C si se trata de RhO_2 producido por descomposición térmica del oxihidróxido, lo que probablemente está relacionado con el tamaño de partícula y cristalinidad de las muestras. Como es habitual en otros casos, las partículas de mayor tamaño y mejor cristalizadas necesitan una mayor energía de activación -y por tanto mayor temperatura- para su descomposición. Una simple comparación de los diagramas de difracción de Rayos X del RhO_2 obtenido por síntesis hidrotermal y del obtenido por descomposición del oxihidróxido -pone de manifiesto que el de origen hidrotermal está mucho mejor cristalizado.

III.4.3. Reducción de RhO_2 en hidrógeno.

Dadas las estrechas analogías estructurales existentes entre los dióxidos de Rh y Cr de una parte y sus respectivos oxihidróxidos ortorrómbicos por otra, y teniendo en cuenta que el proceso de reducción con hidrógeno de CrO_2 conduce a CrOOH (10,33), cabría esperar una reacción análoga en el caso del RhO_2 . Sin embargo no es así, y el RhO_2 resulta ser extremadamente inestable en presencia de hidrógeno, y su calefacción a temperaturas tan bajas como 50°C a una baja presión del gas ($P_{\text{H}_2} = 50$ torr) conduce al cabo de una semana a la formación del metal, según la ecuación:



Las pérdidas de peso observadas y calculadas estaban en buen acuerdo (23,90% la pérdida experimental y 23,70% la calculada), y el mismo proceso, seguido por la técnica de ATD a una velocidad de calentamiento de $2^\circ\text{C}/\text{minuto}$, muestra un pico exotérmico a unos 170°C , tal y como hacía suponer la formación de dos moles de agua por mol de óxido. Simultáneamente, en la curva TG no se observa ninguna etapa intermedia ni efecto alguno en la curva TGD aparte

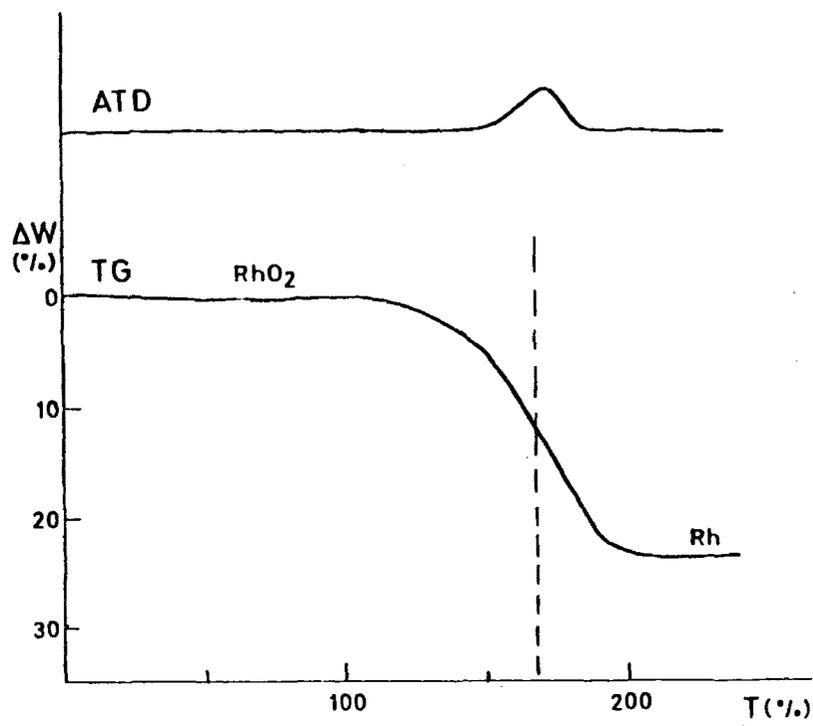
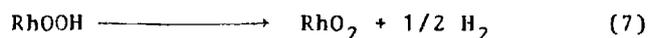


Figura 12: Reducción con hidrógeno de RhO_2 .
Calentamiento: $2^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$.

del señalado. Cabe concluir por tanto que no hay formación de RhOOH en estas condiciones. (Figura 12).

Contrasta además dicha inestabilidad en atmósferas reductoras con la estabilidad observadas en atmósferas oxidantes, ya que el RhO_2 en aire es estable hasta unos 800°C , mientras que otros dióxidos como el de cromo se reducen a unos 400°C al aire.

Esta gran facilidad del RhO_2 para reducirse a metal en presencia de hidrógeno, relacionada por otra parte con el carácter "noble" del metal, podría explicar la dismutación que tiene lugar cuando se calienta RhOOH en vacío, y que antes señalábamos. Podría suponerse que la reacción de descomposición comienza con el desprendimiento de hidrógeno, de acuerdo con la ecuación



Este hidrógeno reduciría inmediatamente a la cantidad estequiométrica de RhO_2 que en el mismo proceso (7) se habría formado. En aire tal reducción no tendría lugar por combinarse dicho hidrógeno con el oxígeno atmosférico.

Por otra parte y aunque no nos hemos propuesto efectuar un estudio cinético detallado de la reducción de RhO_2 con hidrógeno, merece la pena detenerse a considerar, ya sea brevemente, la cinética de dicho proceso. En la figura 13 hemos representado la evolución del grado de reducción α , calculado a partir de las pérdidas de peso, en función del tiempo. La aplicación a dichos datos de los diferentes modelos cinéticos de reacción (34) permite eliminar todos los considerados a excepción del recogido en la ecuación de AVRAMI (35):

$$|-\ln(1-\alpha)|^{1/2} = Kt$$

En la figura 14 hemos representado pues nuestros datos con arreglo a la misma; puede observarse que el acuerdo entre experiencia y ecuación es aceptable hasta valores de tiempo de unas 20 horas (para la temperatura de 50°C y una presión de hidrógeno

de 50 torr), lo que corresponde a un valor de α de aproximadamente un 55%. Para tiempos superiores la velocidad se hace más lenta.

Como es bien conocido, la ecuación de Avrami refleja un modelo reaccional en el que se supone que la nucleación tiene lugar de manera prácticamente instantánea en toda la superficie del material, con lo que el progreso de la reacción tiene lugar por crecimiento de los núcleos. Sin embargo, la formación de óxido metálico como producto de la reacción debe dar lugar a una capa relativamente impermeable, con lo que el progreso de la reacción debe estar impedido por la presencia de dicha capa. En este sentido es interesante señalar que en el caso anteriormente citado de la reacción $\text{CrO}_2 \longrightarrow \text{CrOOH}$, la cinética es esencialmente diferente y parece controlada por un proceso de difusión unidimensional.

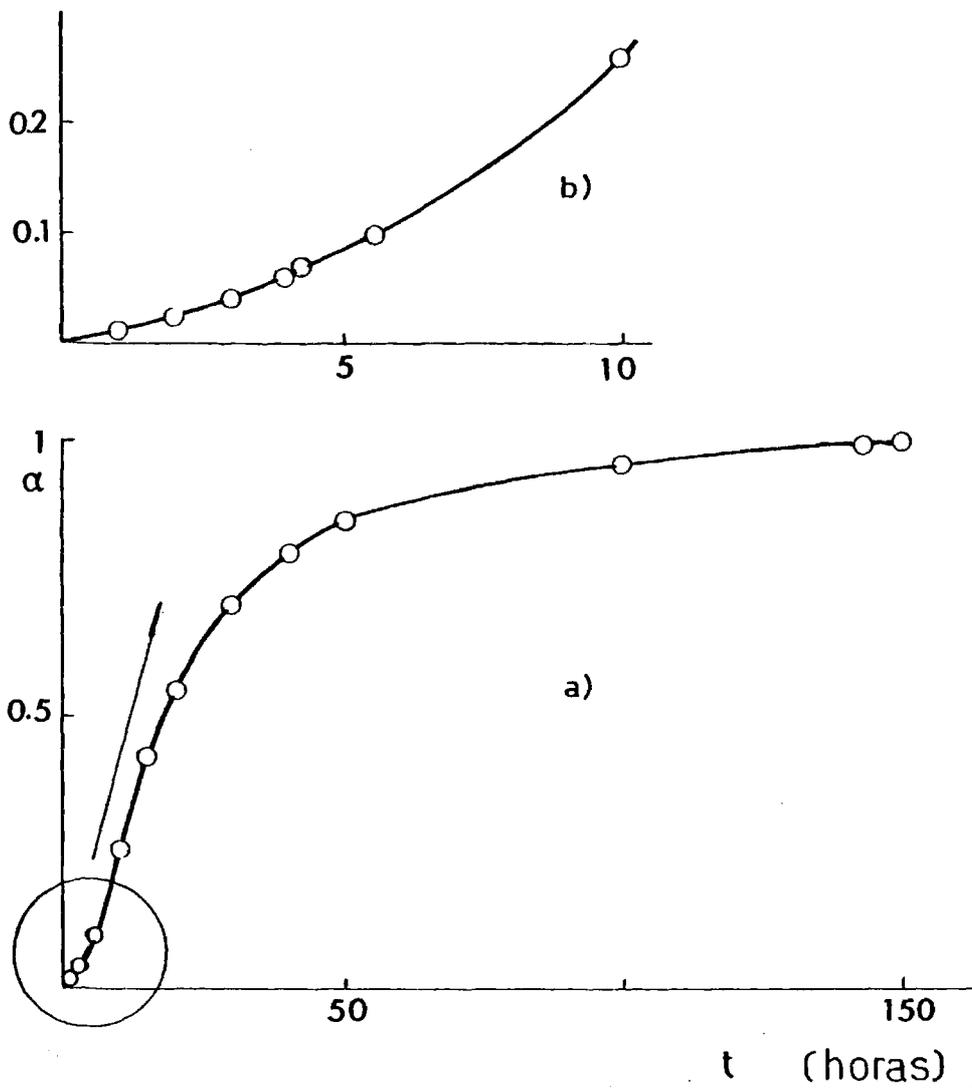


FIGURA 13. Grado de reacción en la reacción $\text{RhO}_2 \rightarrow \text{Rh}$
 $T: 50^\circ\text{C}$, presión de hidrógeno = 50 torr (a),
(b), detalle.

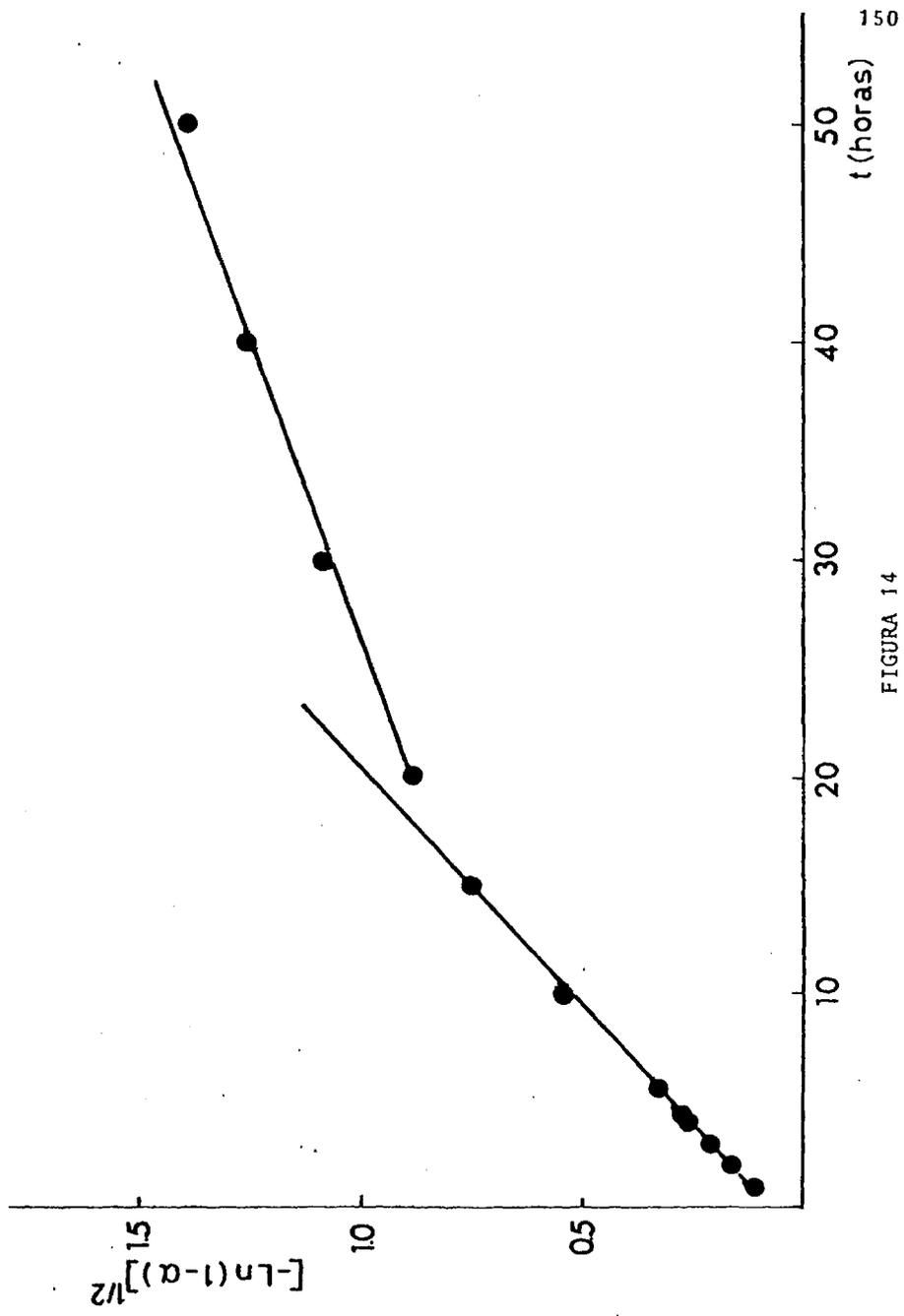


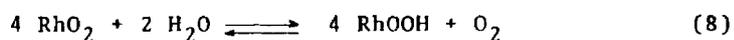
FIGURA 14

III.5. REDUCCION POR VIA HIDROTHERMAL DE RhO₂.

Aunque no es posible reducir el dióxido de rodio a oxihidróxido con hidrógeno, si puede efectuarse tal reducción por vía hidrotermal en agua pura a 600°C y 1500 bars. La reducción es - sin embargo muy lenta: después de 48 horas aún sigue siendo el - dióxido la fase predominante, y sólo en el curso de una semana - en estas condiciones comienza a predominar el oxihidróxido, por lo que cabe esperar que un mayor tiempo de reacción conduciría a un grado de reducción mayor. Los resultados del análisis por difracción de Rayos X permiten confirmar este aspecto.

Es de notar la ausencia, en este caso, de rodio metal, a - pesar de que el pH final sigue siendo neutro y habíamos comprobado la reducción en estas condiciones y pH 7 de Rh³⁺ a rodio me - tal (apartado III-2-3); este hecho debe significar que la forma - ción del oxihidróxido no requiere en este caso la disolución del dióxido, sino que, dadas las analogías estructurales entre ambos materiales, la reducción debe progresar por mecanismo distinto.

La reacción global que tiene lugar es por tanto:



III.6. SINTESIS DE $\text{Cr}_{1-x}\text{Rh}_x\text{OOH}$.

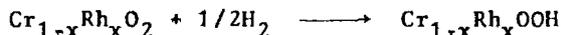
Recientemente, DAMAZEAU et al., han publicado una serie de trabajos (34, 35, 36, 37) en los que muestran que es posible obtener soluciones sólidas $\text{Cr}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_2$, con $0 < x < 1$, materiales que ofrecen un gran interés desde el punto de vista técnico ya que la susceptibilidad magnética del dióxido de cromo -de tanta importancia en toda la tecnología concerniente a memorias magnéticas- se ve incrementada en una magnitud considerable.

Por nuestra parte, hemos realizado tales síntesis, por vía hidrotermal, en las condiciones especificadas en los trabajos citados, utilizando perclorato amónico como oxidante, y obteniendo productos cristalizados en forma de agujas negras, muy magnéticos, y que al ser analizados por medio de la microsonda electrónica -mostraban la incorporación homogénea del rodio en la red del CrO_2 . Sin embargo, no ha sido posible definir con precisión el valor de x en la solución sólida, ya que junto con el producto deseado, que daba en disolución una cantidad apreciable de cromato(VI) de amonio, de color amarillo, o bien una cantidad indeterminada del sesquióxido de cromo de partida sin reaccionar. Los datos de difracción de Rayos X, sometidos a los tratamientos de cálculo habituales (21,22), conducen a unos valores de celda unidad ligeramente mayores que los correspondientes al CrO_2 , debido a la incorporación del Rh^{4+} en la red, de mayor tamaño que el Cr^{4+} . ($r_{\text{Rh}^{4+}(\text{VI})} = 0.60 \text{ \AA}$, $r_{\text{Cr}^{4+}(\text{VI})} = 0.55 \text{ \AA}$).

En segundo lugar, y aunque como hemos afirmado anteriormente no es posible efectuar la reducción $\text{RhO}_2 \longrightarrow \text{RhOOH}$ con hidrógeno, hemos ensayado tal procedimiento en las soluciones sólidas anteriores, en la balanza CAHN, a una temperatura de 190°C y una presión de hidrógeno de 75 torr. Los productos obtenidos, de color verde-gris, siguen siendo magnéticos aunque en menor medida que los de partida. Su análisis por difracción de Rayos X y el tratamiento de los datos así obtenidos por los procedimientos de cálculo explicados, permiten obtener las constantes de celda unidad que aparecen en la Tabla III-13. Puede apreciarse que los va-

lores obtenidos son ligeramente mayores que los correspondientes al CrOOH, como corresponde a la presencia de Rh^{3+} en la red, dado su mayor tamaño: $r_{Rh^{3+(VI)}} = 0.665$, $r_{Cr^{3+(VI)}} = 0.615$.

Sin embargo, los datos termogravimétricos, aunque muestran sin lugar a dudas que ha habido una ganancia de peso en el proceso, conducen a unos porcentajes de aumento de peso bastante menores a los esperados para la reacción:



(ej.: $\Delta \text{ exp} = 0.70\%$, $\Delta \text{ calc} = 1.13$, para $x = 0.1$).

Este fenómeno ya ha sido estudiado en profundidad por SAEZ PUCHE en la reducción del CrO_2 por hidrógeno (33), poniendo en evidencia, por medio de la microscopía electrónica cómo la formación de planos CS en la estructura rutilo (consecuencia de la presencia simultánea de Cr^{3+} y Cr^{4+} en los mismos entornos), colapsaba los túneles existentes a lo largo del eje c, a través de los cuales difundía el hidrógeno, por todo lo cual la reacción no era completa. En nuestro caso, debe ocurrir algo similar, lo que impide hacer cálculos precisos a partir de los datos termogravimétricos.

A esta imprecisión hay que añadir la anteriormente expuesta en el caso de los productos de partida y que se debía a la formación simultánea de otros productos de cromo. En todo caso, de los datos de Rayos X, y si se tiene en cuenta la ley de VEGARD para soluciones sólidas, el valor de x en los obtenidos por nosotros se encuentra entre 0.05 y 0.1

TABLA III-13. Parámetros reticulares obtenidos por difracción de Rayos X.

	CrO ₂ (50)	Cr _{1-x} Rh _x O ₂		RhO ₂ (8)
		muestra A	Muestra B	
a = b	4.421	4.432 (2)	4.427 (1)	4.489
c	2.916	2.914 (2)	2.922 (2)	3.090
V	56.99	57.25 (6)	57.26 (4)	6227
	CrOOH (12)	Cr _{1-x} Rh _x OOH		RhOOH (7)
		muestra A-H ₂	Muestra B-H ₂	
a	4.858	4.585 (4)	4.866 (3)	4.924
b	4.292	4.313 (3)	4.302 (3)	4.291
c	2.955	2.953 (3)	2.959 (1)	3.082
V	61.61	61.86 (4)	61.94 (5)	65.12

III.7. ESTUDIO POR RESONANCIA PARAMAGNETICA DE ESPIN (RPE).

Al analizar los resultados obtenidos por difracción de Rayos X para las muestras de RhOOH hemos comentado la dispersión - que tales datos revelaban, atribuyendo dichas variaciones a lo posible no estequiometría de las muestras. Dado que tales variaciones parecen estar relacionadas con el carácter oxidante o reductor del medio de reacción en el que el oxihidróxido fue obtenido, parece obvio relacionar dicha no estequiometría con estados de oxidación superiores o inferiores a III para el rodio, y dado que el catión Rh^{3+} es diamagnético por ser un d^6 de la segunda serie de transición -es decir espín bajo-, un estudio de las especies paramagnéticas de rodio presentes en las muestras puede ser revelador en este sentido.

En efecto, la técnica de EPR es particularmente sensible y útil en el estudio de sólidos con una débil concentración de iones paramagnéticos, permitiendo determinar la simetría del entorno de los mismos y su posición reticular o intersticial a partir de los valores del parámetro g (desdoblamiento espectroscópico).

III.7.1. Parte experimental.

Se ha efectuado el estudio de nuestras muestras por este método, en un espectrómetro JEOL, modelo JES-PE-3X, que emplea como generador de microondas un Klystron, trabajando en banda X, frecuencia 9,1 - 9,6 JHz, $H\nu$ $0,3\text{ cm}^{-1}$, con potencia de salida variable, entre 0,1 y 100 mW, usando una modulación de 100 KHz.

El modo de operar es el siguiente: las muestras se introducen en una cavidad resonante cilíndrica que, a través de un diagrama circular ajustable se acopla a la radiación, conducida hasta la misma por una guía de ondas rectangular. Los espectros pueden registrarse a temperatura ambiente o a la del nitrógeno líquido (77K). Existe también un sistema de control de temperatura entre 100K y 580K durante la obtención del espectro, control que se

logra mediante la acción combinada de un flujo de nitrógeno frío o aire, y un horno calefactor a la entrada de la cavidad resonante.

Para el calibrado del aparato se utiliza una solución sólida de manganeso (II) en óxido de magnesio, que sirve de patrón interno ya que el espectro de este ión está muy bien determinado, presentando una estructura hiperfina muy característica de seis picos y con un g de 2.0066, muy próximo al de electrón libre.

III.7.2. Resultados.

En las figuras 15, 16 y 17 se representan los espectros de RPE obtenidos, que pueden dividirse por sus características en dos grupos, fenómeno que está relacionado con el origen de las muestras.

Así, las muestras obtenidas en medio clorhídrico presentan dos señales: una correspondiente a una especie paramagnética en un entorno con simetría ortorrómbica, con $g_1 = 2.260$, $g_2 = 2.150$ y $g_3 = 2.006$ (señal A), y otra axial, con $g_{\perp} = 2.07$ y $g_{\parallel} = 2.39$ (señal B). Normalmente g_{\parallel} es muy ancha y no está bien resuelta (figura 15 a). Los espectros de este grupo son semejantes a 300 y 77°K, aunque a baja temperatura la contribución de la señal A parece ser menor, probablemente a causa del ensanchamiento de las líneas. En algunos casos sólo está presente una de las señales (figura 15-b y 15-c).

El segundo grupo de muestras, obtenidas en medio nítrico, presentan a 77°K una señal característica de especies paramagnéticas bajo la influencia de un campo cristalino de simetría ortorrómbica, con $g_1 = 2.25$, $g_2 = 2.08$ y $g_3 = 1.94$ (señal C), que aparece en la figura 16-a. Esta señal no está bien resuelta a temperatura ambiente a causa del ensanchamiento de la línea (figura 16-b).

Las diferencias entre los dos grupos de muestras no son siempre evidentes con esta técnica, e incluso hay algunos casos

en los que las tres señales descritas se presentan simultáneamente en el mismo espectro (figura 17).

Las tres señales observadas presentan una gran anisotropía en los valores de g , que no puede ser explicada basándose tan sólo en defectos puntuales, sino que debe estar causada por algún catión metálico de transición, que en el caso que nos ocupa debe ser algún catión paramagnético de rodio. Por otra parte, tales señales son insensibles a la presión de oxígeno, lo que indica que tales iones no se encuentran en la superficie de las muestras.

Las señales A y B, observadas para las muestras preparadas en medio clorhídrico, presentan valores de g mayores que g_e , lo que suele encontrarse en el caso de iones con más de cinco electrones en la capa d. Este tipo de señal ha sido asignado a Rh(II) en la bibliografía (41,42) aunque se encuentran también trabajos en los que se asigna a Rh⁰ (43), átomo cuya configuración es d⁹. Sin embargo, la presencia de un átomo de rodio, de tamaño francamente mayor que el de un catión de rodio, sea éste II, III o IV, parece descartable a priori en la estructura tipo InOOH.KAZANSKII et al. (41) asignaron a Rh(II) una señal similar a la A, en muestras de rodio soportado en geles de sílice, suponiendo una coordinación tetraédrica distorsionada o de pirámide cuadrangular para los iones de rodio, lo que también en nuestro caso es válido.

Por otra parte, los cálculos efectuados por TOWNSEND (42) para el caso de Rh(II) en un campo cristalino octaédrico distorsionado, con el electrón desapareado en el nivel d_{xy}, arrojaban unos valores de $g_{\parallel} = 2.375$ y $g_{\perp} = 2.04$ muy similares a los observados por nosotros en la señal B. La señal que WILKINS et al. (43) obtuvieron para rodio en una matriz de AgCl, es de una simetría muy parecida, aunque con valores distintos de g por tratarse del metal, y fue asignada a Rh⁰ en un campo octaédrico alargado.

Así pues, por lo referente a las muestras obtenidas en medio clorhídrico, aunque los datos de RPE no permiten descartar de un modo total la presencia de Rh⁰, puede afirmarse que las señales detectadas por medio de esta técnica se deben casi exclusiva-

mente a iones de rodio(II) en dos tipos de entornos diferentes. - Hay que tener en cuenta además que el medio de síntesis utilizado, a pH ácido, no favorece la reducción al metal, tal y como se discutió anteriormente (apartado III-2).

Es interesante considerar además algunos aspectos referentes a estas señales de rodio(II). Cuando la muestra de RhOOH se sintetiza a muy alta presión, por el método de CHENAVAS (7) (80 - Kbars, 600°C, medio fuertemente básico), se obtiene solamente la señal B, de simetría axial. Tales condiciones de síntesis favorecen la presencia de grupos -OH en la muestra. Por el contrario, en algunas muestras obtenidas en medio ácido y mejor cristalizadas, a tenor de lo que muestran los datos de difracción de Rayos X, se observa solamente la señal ortorrómbica A. Dado que la presencia de Rh^{2+} en la red del RhOOH debe estar compensada -para restablecer la neutralidad eléctrica- por la pérdida de grupos OH^- , o de iones O^{2-} , es posible que los dos tipos de señales observadas en el caso del Rh(II) se correspondan con estas dos posibilidades estructurales. La pérdida de oxhidrilos sería de esperar en el caso de síntesis ácida, sin descartar la pérdida de O^{2-} , mientras que - en el caso de síntesis básica a muy alta presión este último debe ser el mecanismo preferente de compensación eléctrica en la red.

Hay que hacer constar además, para concluir nuestro estudio sobre estas dos señales, que la señal B es la más sensible a los diferentes tratamientos, ya que la afectan tanto un descenso de la temperatura a 77 K como la calefacción a 200°C de la muestra en aire.

En cuanto a las muestras preparadas con ácido nítrico, siempre presentaban la señal C, ortorrómbica y con uno de los valores de g menores que g_e . Teniendo en cuenta que iones con una configuración electrónica $4d^5$ en un entorno ortorrómbico tienen factores g mayores y menores, respectivamente, que 2, y comparando con los datos encontrados en la bibliografía, creemos que tal señal se debe a la presencia de iones de rodio (IV) en tales entornos.

Efectivamente, se han publicado algunos trabajos en los -

que se pretende haber detectado iones Rh^{4+} por RPE. Así, por ejemplo RAIZMAN et al (43), observaron en un catalizador de rodio disperso en una matriz de óxido de magnesio, una señal simétrica con $g = 1.668$. Por su parte, KAZANSKII et al (40), estudiando una muestra de Rh/SiO_2 , evacuada a $200\text{-}500^\circ\text{C}$, después de la adsorción de oxígeno a temperatura ambiente, encontraron una señal con $g_1 = 2.092$, $g_2 = 2.031$ y $g_3 = 1.963$, que asignaron a iones Rh^{4+} en un campo cristalino octaédrico distorsionado tetragonalmente. De modo análogo, YAO y SHELEF (44), en una muestra de $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calentada a 500°C al aire, encontraron una banda simétrica con $g=2.14$, que interpretaron como Rh^{4+} , y consideraron la señal de KAZANSKII como un aducto $|\text{RhO}_2|^{2+}$.

Así pues, a la vista de lo anteriormente expuesto, y aunque es difícil decidir acerca de las anteriores interpretaciones en sistemas tan diferentes, la asignación de la señal C a Rh^{4+} parece correcta, máxime si se tiene en cuenta que se trata de muestras obtenidas en medio nítrico, cuya capacidad de oxidación del rodio(III) a rodio(IV) ya ha sido antes demostrada de modo empírico.

III.7.3. Evolución de las señales de RPE en el curso de la descomposición $\text{RhOOH} \longrightarrow \text{RhO}_2$.

Si se analiza por medio de RPE una muestra de RhO_2 , no se obtiene señal alguna, a pesar de tratarse de iones Rh^{4+} , con una configuración electrónica d^5 , que deberían ser paramagnéticos al poseer un electrón desapareado. Se explica este hecho, observado también en otros dióxidos con estructura tipo rutilo, debido al carácter metálico de la muestra, estando acoplados magnéticamente los iones Rh^{4+} , lo que impide su estudio por RPE. La discusión sobre las propiedades magnéticas y eléctricas de dióxidos metálicos con estructura relacionada con el rutilo se encuentra en el trabajo ya clásico de GOODENOUGH (45) y en el estudio experimental de ROGERS, SHANNON et al (46). Dado que a unos 400°C se produce la transformación $\text{RhOOH} \longrightarrow \text{RhO}_2$, nos ha parecido interesante estu

diar la evolución del paramagnetismo de una muestra obtenida en medio reductor en el curso de su descomposición térmica. Así pues, se calentó una muestra obtenida en medio clorhídrico, presentando las señales ^A y ^B, al aire a temperaturas crecientes. A 200°C se observó una menor contribución de la señal ^B en el espectro. Calentando a 300°C durante media hora la muestra, se obtuvo un producto que presentaba las señales ^A, ^B y ^C. Por último, el tratamiento a 300°C durante mayores tiempos, o el tratamiento a mayores temperaturas produjo la práctica eliminación de todas las señales, junto con una creciente dificultad en el ajuste de la microcavidad, efecto que se produce asimismo al estudiar muestras de RhO₂.

Podemos pues resumir el proceso que ha tenido lugar como:



Resulta por tanto inestable el Rh (II) al aire en las condiciones apuntadas, y la desaparición de las señales características de este ión se debe a su transformación en Rh³⁺, diamagnético. Simultáneamente sin embargo, dado que el proceso se realiza al aire, se forma una pequeña cantidad de Rh⁴⁺, detectable mientras su concentración es baja. Más adelante, cuando todo el rodio presenta este estado de oxidación la señal desaparece, dado el carácter metálico del RhO₂.

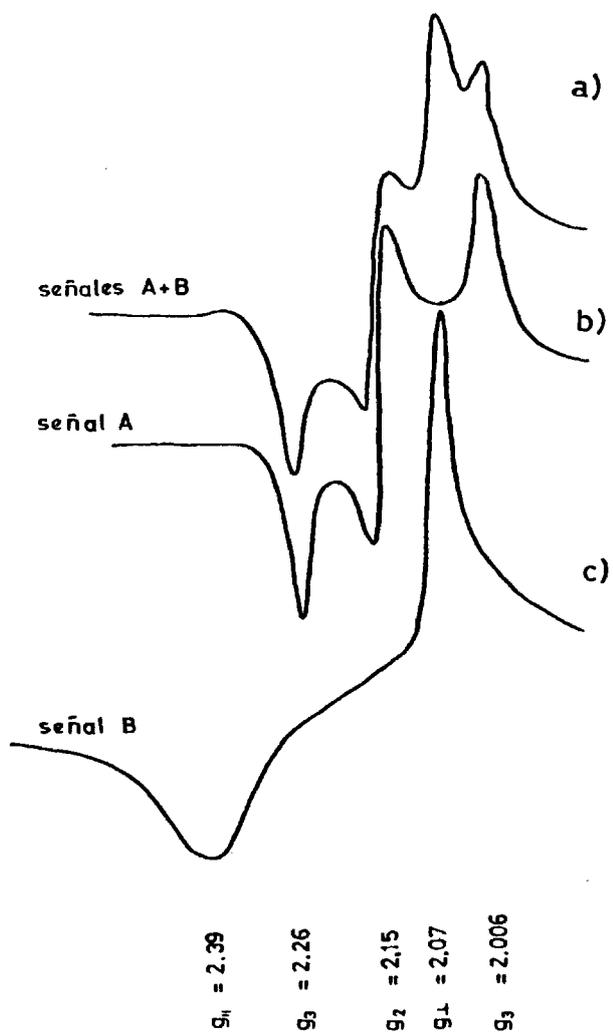


Figura 15: Espectros de RPE a temperatura ambiente de muestras de RhOOH obtenidas en medio reductor.
 (a) RhOOH, 1500 bars, 600°C, HCl.
 (b) RhOOH, 2000 bars, 600°C, HCl.
 (c) RhOOH, 80000 bars, 600°C, NaOH.

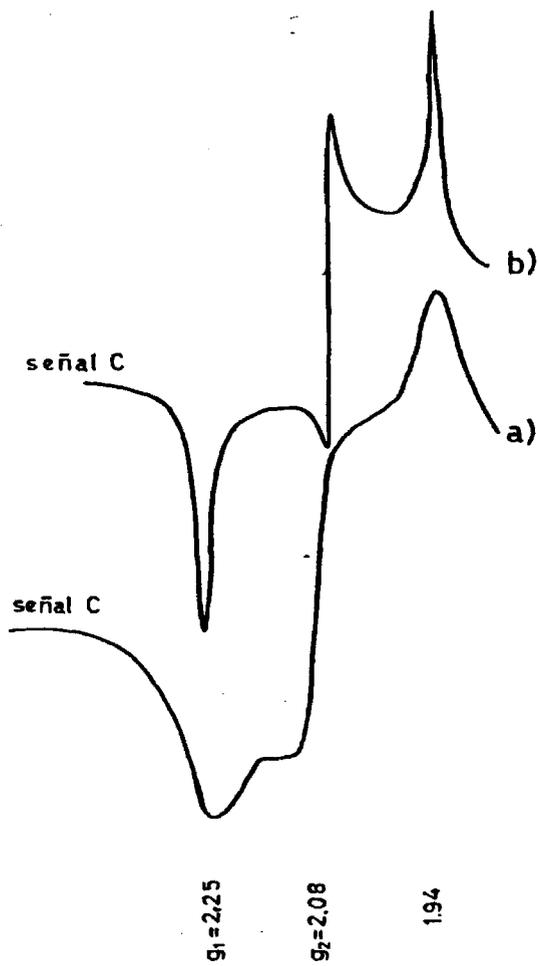


Figura 16: Espectros de RPE de una muestra de RhOOH obtenida en medio ácido oxidante, a 300°K y 77°K, respectivamente

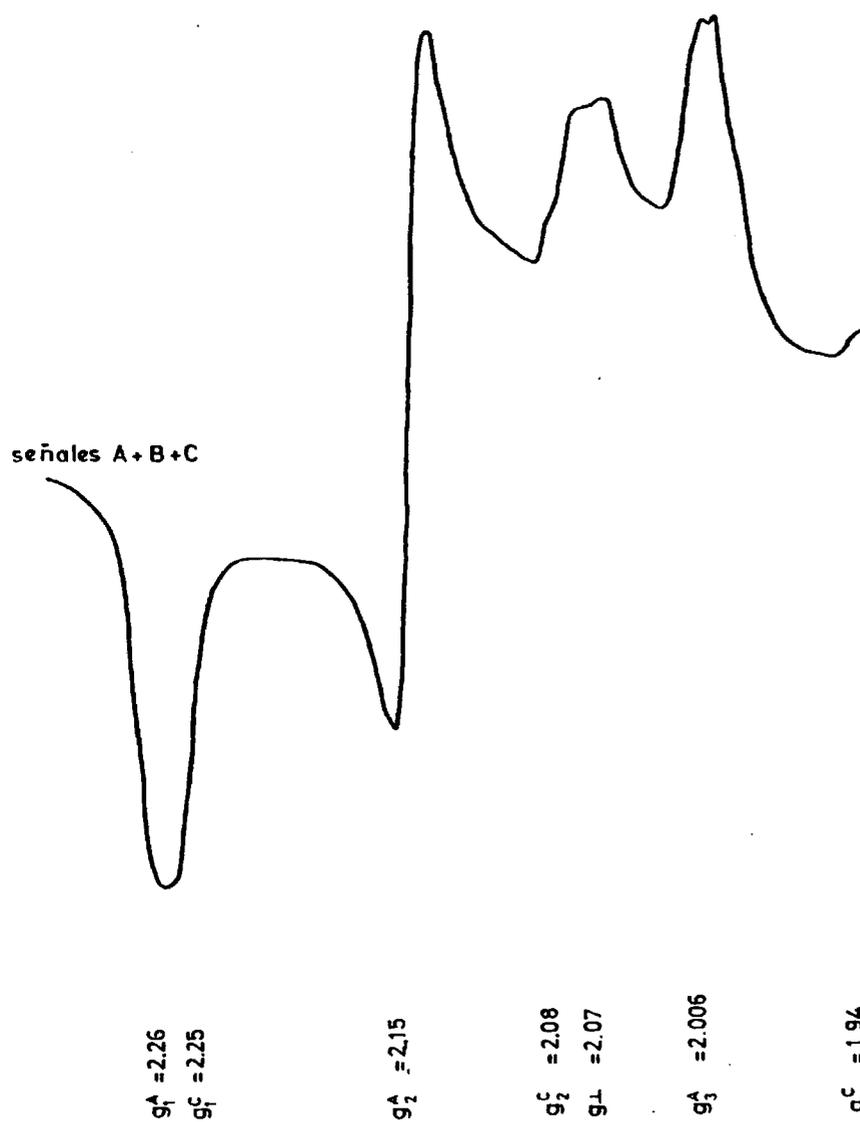


Figura 17 Espectro de RPE de una muestra de RhOOH obtenido en medio ácido reductor, a la temperatura del nitrógeno líquido.

III.8. DISCUSION DE LOS RESULTADOS. NO ESTEQUIOMETRIA EN RhOOH.

Como ya hemos mencionado, existen importantes analogías desde el punto de vista estructural entre el tipo estructural rutilo y el InOOH. Hay sin embargo una diferencia fundamental: la presencia, en la estructura del oxihidróxido, de enlaces de hidrógeno, que pueden ser lineales como en el caso del FeOOH (25), o angulares como en el del CrOOH (26).

En los óxidos tipo rutilo, tal y como estudian SHANNON et al (8), se encuentra que una representación del volumen de celda unidad frente al cubo del radio catiónico se ajusta a una línea recta, (figura 18-a), lo que implica que cualquier contracción o expansión a lo largo del eje c, -causadas respectivamente por enlaces metal-metal, como es el caso del NbO₂, VO₂, etc, o por repulsiones metal-metal, como se podría esperar en el caso del SiO₂- debe estar compensada por una correspondiente expansión o contracción de los ejes a o b. Como conclusión puede afirmarse que el volumen de la celda unidad depende en este caso fundamentalmente del radio iónico.

Sin embargo, CHENAVAS et al, efectuando una representación similar en el caso de los oxihidróxidos tipo InOOH, no encontraron linealidad (7). Encontraron además que existían desviaciones muy importantes entre los valores de los parámetros reticulares -observados por difracción de Rayos X para el RhOOH y los deducibles a partir de las representaciones de a, b y c frente al radio, o del volumen frente a r³ en la serie de oxihidróxidos estudiada, (figuras 18-a, 18-b, 19-a y 19-b). Los citados autores no encontraron explicaciones satisfactorias ni a la falta de linealidad de la representación ni a las desviaciones del RhOOH con respecto al resto de la serie.

Por nuestra parte, al estudiar diversas muestras de RhOOH, hemos observado una variación de los parámetros reticulares que parece estar relacionada con las condiciones oxido-reductoras del medio en que se efectúa la síntesis hidrotermal. Por otra parte,

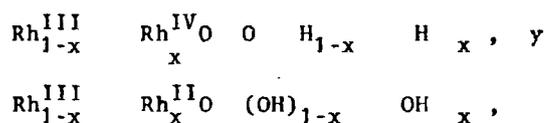
hemos constatado la formación conjunta de RhOOH y RhO_2 en condiciones adecuadas. Ello nos indujo a pensar en dos posibilidades responsables en principio de estos fenómenos: la formación de soluciones sólidas RhOOH-RhO_2 , o la no estequiometría en las muestras. Ambas posibilidades vendrían avaladas por las similitudes estructurales antes apuntadas.

Efectivamente, hemos encontrado que las muestras obtenidas en un medio oxidante presentan un volumen de celda unidad y un parámetro c menores que los de las muestras obtenidas en un medio reductor, permaneciendo los parámetros a y b relativamente constantes. Por otra parte el análisis por medio de la RPE pone de manifiesto la presencia de Rh(IV) en las primeras muestras, y de Rh(II) en las segundas, respectivamente. Además, en el curso de la descomposición de una muestra conteniendo Rh(II) esta especie se oxida a Rh(III) , diamagnético, y a Rh(IV) más tarde, desapareciendo toda señal cuando la muestra se ha convertido en RhO_2 , dado su carácter metálico.

Considerando todo ello, parece bastante lógico explicar las variaciones en las dimensiones de la celda como un efecto del tamaño de los iones, lo que ha sido observado en varios casos, por ejemplo $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$ (48) en que $r_{\text{Mn}^{4+}}^{(\text{VI})} = 0.53$. Aunque no se conoce el radio iónico del Rh^{2+} para un índice de coordinación 6, es de esperar que sea bastante más grande que $r_{\text{Ti}^{4+}}^{(\text{VI})} = 0.605$, $r_{\text{Rh}^{3+}}^{(\text{VI})} = 0.665$, $r_{\text{Rh}^{4+}}^{(\text{VI})} = 0.615$, tal como sucede por ejemplo en el caso de $r_{\text{V}^{2+}}^{(\text{VI})} = 0.79$, $r_{\text{V}^{3+}}^{(\text{VI})} = 0.640$, $r_{\text{V}^{4+}}^{(\text{VI})} = 0.59$. Si tenemos en cuenta que las distancias metal-metal más cortas en la estructura estudiada corresponden precisamente al eje c , tendremos un argumento que justifique la mayor influencia en este sentido sobre este eje que sobre los otros. Consideraciones de energía reticular nos llevan al mismo resultado: así, a muestras iónicas con iones de mayor carga les corresponde, como es sabido, una mayor energía reticular, y a una mayor energía reticular suelen corresponder celdas unidad de menor volumen.

Existen sin embargo un factor adicional a tener en cuenta, y que conduce a conclusiones en desacuerdo con las anteriores: - las repulsiones entre cationes metálicos relativamente próximos. Estas repulsiones aumentan como es lógico con la carga de los iones, y en otros trabajos (49) se ha mostrado cómo contribuyen a la expansión de la celda del rutilo a lo largo del eje c.

Los datos del análisis térmico son por su parte también - distintos en función del medio de obtención de las muestras. Así, las muestras obtenidas en medio oxidante experimentan unas pérdidas de peso próximas a las calculadas para RhOOH estequiométrico en todos los procesos estudiados; sin embargo las muestras obtenidas en medio reductor sufren pérdidas de peso sensiblemente inferiores. Todo ello inclina a pensar que las muestras son en realidad no estequiométricas, del tipo



donde H representa una vacante hidrógeno y OH una oxihidri-
lo, necesarias ambas en cada caso para conservar la neutralidad -
eléctrica de las muestras. Los datos de pérdidas de peso conducen
a valores de x que están en torno a 0.05. Este valor tan bajo en
la concentración de defectos podría justificar que las variacio-
nes en el volumen de la celda unidad sean pequeñas. Podría justi-
ficar asimismo que el tercer factor antes mencionado, las repul-
siones catión-catión fuese poco significativo y frente a los otros
dos estudiados. Sin embargo, tal concentración de defectos es su-
ficiente para su observación por RPE, dada la sensibilidad de la
técnica.

No existen por tanto soluciones sólidas RhO₂-RhOOH más que
en un margen muy estrecho, lo que a su vez debe ser también efec-
to del tamaño de los iones. En este sentido es interesante seña-
lar que PERNET y JOUBERT (47) encontraron un límite en la solución
sólida CrO₂·CoOOH: Cr_{1-(x+y)}⁴⁺ Cr_y³⁺Co_x³⁺O O H_{x+y}, con un valor muy pe-}

queño de y para $x=0,5$. Teniendo en cuenta los radios iónicos $r_{Co^{3+}}$ (i.d.c. VI, bajo espín) = 0,52 Å, $r_{Cr^{4+}}$ (i.d.c. VI)=0,55, es comprensible la no existencia de solución sólida en nuestro caso en que la diferencia de radios iónicos es aún mayor.

Queda sin embargo por explicar las discrepancias existentes en todos los casos entre los parámetros observados y los deducibles de las gráficas de CHENAVAS. Por lo que respecta al eje c , en la citada representación se obtiene un valor de $c=3.04$ Å, que es el mismo que obtenemos para las muestras sintetizadas en medio ácido oxidante. El mayor valor obtenido en las muestras provenientes de medio reductor sería, como ya se ha indicado, debido a la presencia de Rh(II). Es interesante señalar que el valor experimental en este caso, 3.08 Å, coincide con el de CHENAVAS, y que el análisis por RPE de muestras obtenidas por alta presión en medio básico (reductor, como se ha visto), mostraba la presencia exclusiva de Rh(II), por lo que a iones paramagnéticos se refiere.

El problema subsiste, no obstante, por lo que respecta a los otros ejes, particularmente en el eje b , y consecuentemente en el volumen de la celda elemental. Así tenemos que:

$$\frac{a_e}{a_c} = 0.988, \quad \frac{b_e}{b_c} = 0.955, \quad \frac{c_e}{c} = 1.013, \quad \frac{V_e}{V_c} = 0.957,$$

donde e = experimental, c = calculado por interpolación.

Si por el contrario, efectuamos la representación de los parámetros reticulares frente al potencial iónico q/r , se observa la existencia de relaciones prácticamente lineales en todos los casos (figuras 18-c, 18-d, 19-c y 19-d). Este hecho sugiere que los parámetros reticulares están relacionados, en el caso de los oxihidróxidos, con el poder polarizante de los cationes. Las representaciones correspondientes a los parámetros a y c del RhOOH se ajustan bien a dichas rectas; por el contrario, en la representación del parámetro b , tal ajuste no es posible. Sin em

bargo, en este caso, si se traza la recta que une los puntos correspondientes al InOOH y al RhOOH , resulta paralela a la anterior. Como consecuencia de ello, sucede otro tanto en la representación del volumen, donde la separación entre ambas rectas es menor.

Señalaremos por último que si bien la influencia del potencial iónico es manifiesta a la hora de determinar el tamaño de la celda unidad de esta familia de oxihidróxidos, creemos que otro factor de gran importancia lo constituye el enlace de hidrógeno en esta estructura. Efectivamente, si comparamos la estructura tipo InOOH de estos oxihidróxidos con las de los dióxidos -rutilos- correspondientes, encontramos una importante distorsión, que se manifiesta en un alargamiento del eje a y un acortamiento del eje b, y que se debe sin duda al enlace de hidrógeno. Otra posible interpretación del mismo hecho la dan algunos autores (4,5,25), para los que la distorsión estructural es una consecuencia de la deformación que experimentan los octaedros MO_6 , debida al hecho de que los iones OH^- están menos atraídos por los iones M^{3+} que los iones oxo O^{2-} . Hay que hacer notar que en realidad, ambas interpretaciones no son contradictorias.

En todo caso, parece deseable efectuar la determinación de la estructura cristalina del RhOOH como único medio de aclarar esta cuestión, resultando la difracción de neutrones indispensable para la localización de los protones en la misma, estudio que esperamos abordar próximamente.

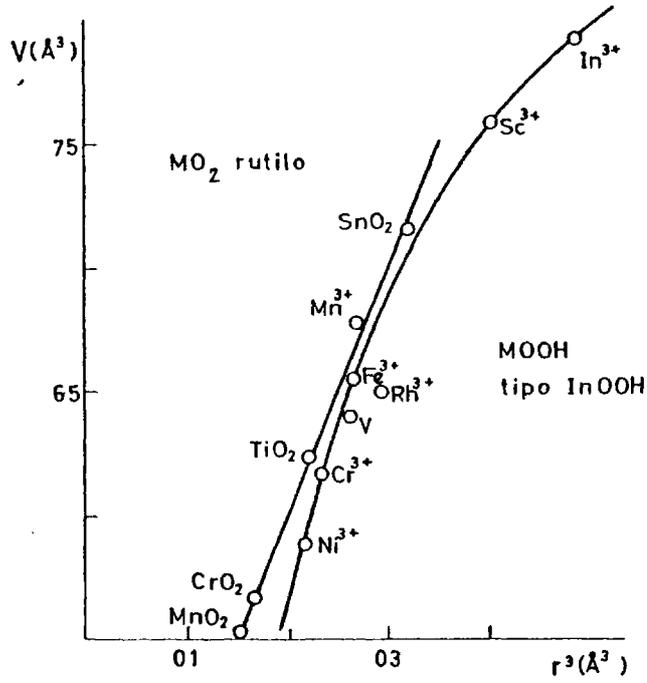


Fig. 18-a

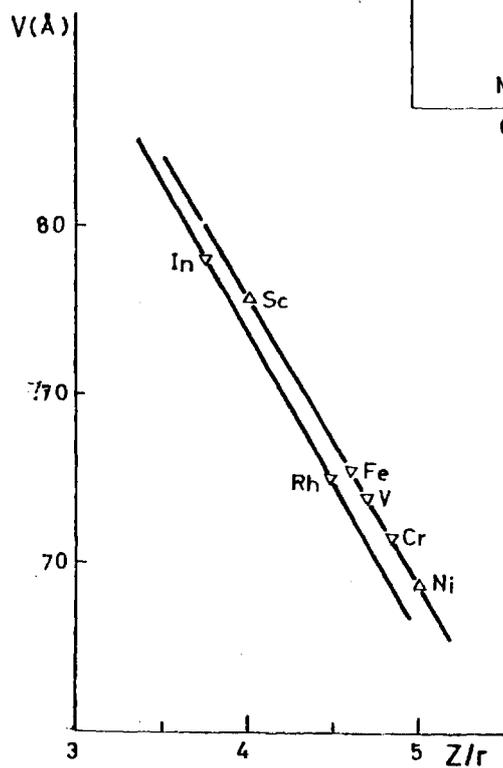


Fig. 19-a

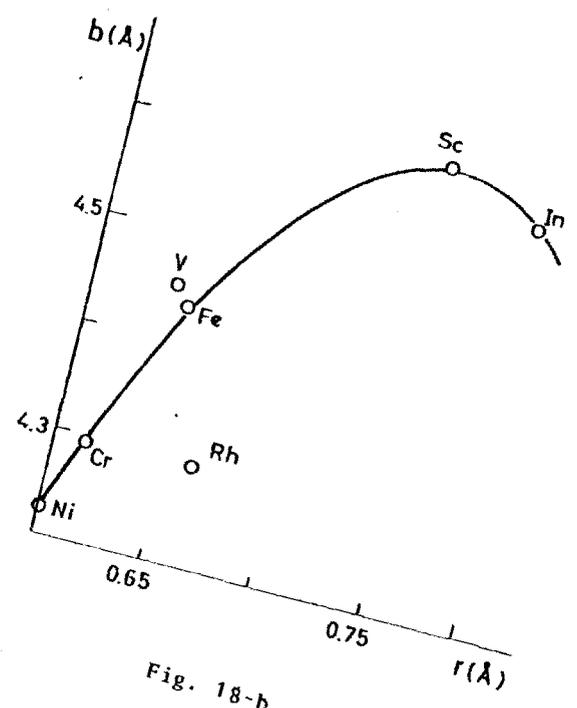


Fig. 18-b

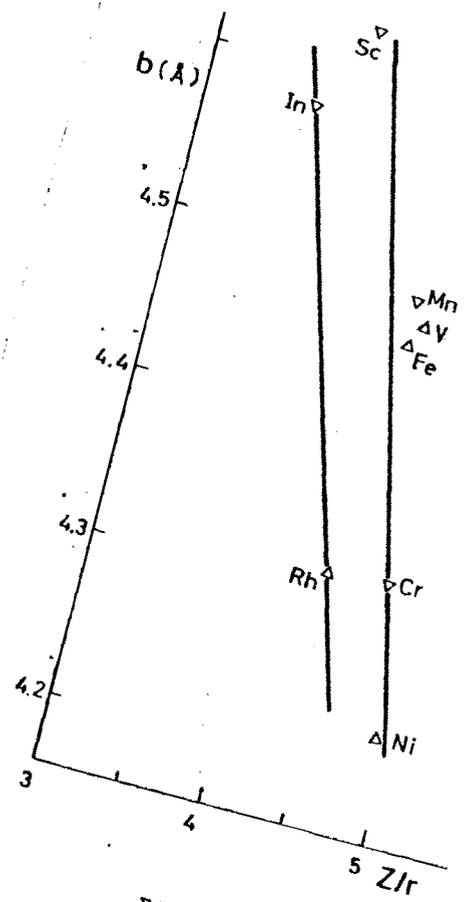


Fig. 19-b

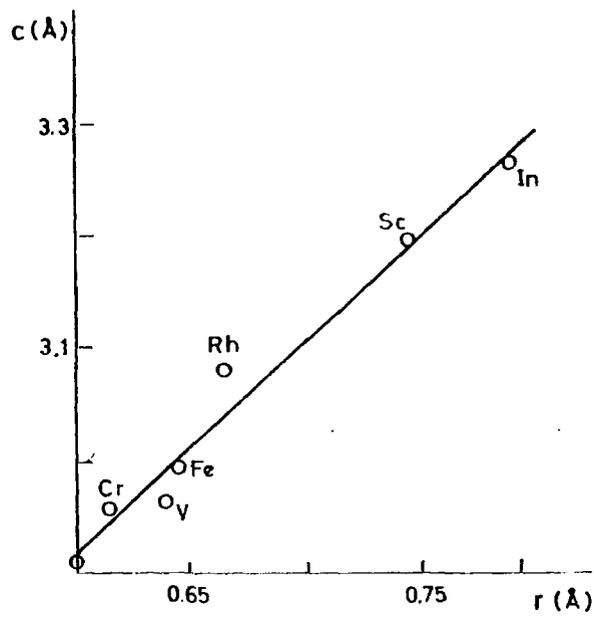


Fig. 18-c

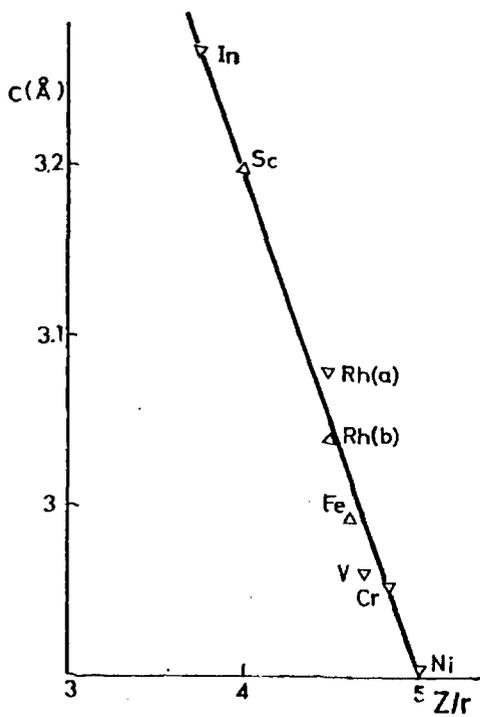


Fig. 19-c

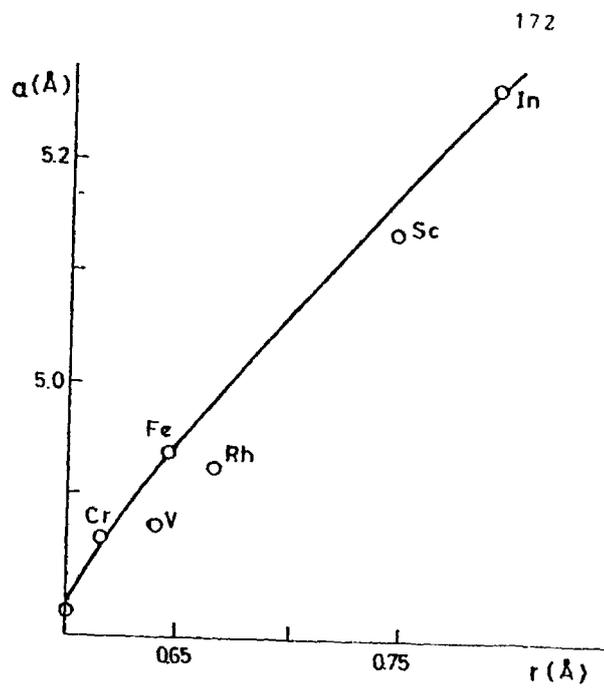


Fig. 18-d

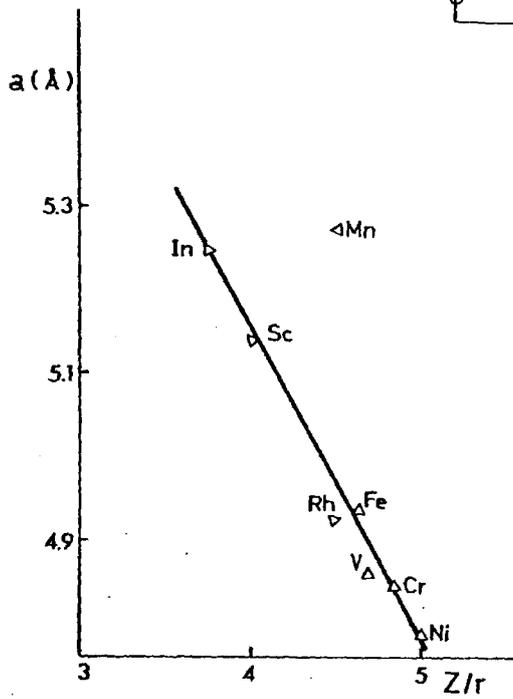


Fig. 19-d

I.I.9. BIBLIOGRAFIA

- (1) A.F. WELLS. Structural Inorganic Chemistry. 4th. ed. p.525. Clarendon Press. Oxford. 1975.
- (2) W.C.MILLIGAN and Mc. ATEE, J. Phys. Chem., 60, 273 (1956).
- (3) SWANSON et al. NBS Circular, 539, V, 63, 64 (1955).
- (4) A.N.CHRISTENSEN, R.GRUNBACK and S.E.RASMUSSEN, Acta Chem. Scand., 18, 1261, (1964).
- (5) M.S.LEHMAN, A.N.CHRISTENSEN, F.K.LARSEN, F.R.POULSEN and S.E. RASMUSSEN, Acta Chem. Scand., 24, 1662 (1970).
- (6) W.R.BUSING and H.A.LEVY, Acta Cryst., 11, 798 (1958).
- (7) J.CHENAVAS, J.C.JOUBERT, J.J.CAPPONI et M.MAREZIO, J. Sol. St. Chem., 6, 1-15 (1973). ASTM File 27-1383.
- (8) R.D.SHANNON, Sol St. Comm., 6, 139-143 (1968).
- (9) O.MULLER and R.ROY, J. Less Comm. Metals, 16, 129-146 (1968).
- (10) M.A.ALARIO FRANCO and K.S.W.SING, J.Th. Anal., 4, 47-52, (1972).
- (11) R.SAEZ PUCHE and M.A.ALARIO FRANCO, J. Sol. St. Chem. (1981), en prensa.
- (12) N.C. TOMBS, W.J.CROFT, J.R.CARTER and J.F. FITZGERALD, Inorg. Chem., 3, 1791 (1974).
- (13) J.VAN MUYLDER et M.POURBAIX, Atlas d'équilibres électrochimiques a 25°C. Gauthier-Villars ed. Paris. 1959.
Versión abreviada del "Rapport technique" RT59 del CEBELCOR, 1958.
- (14) G.BAYER and H.G.WIEDEMANN, Thermochem. Acta, 15(2), 213-226 (1976).
- (15) A.LAGINESTRA, Gaz. Chim. Ital., 103, 963 (1973).
- (16) Handbook of Chemistry and Physics, 57th ed. CRC Press Inc. 1977.
- (17) R.N.GOLDBERG and L.G.HEPLER, Chemical Reviews (1968).
- (18) W.M.LATIMER. Oxidation Potentials, 2nd. ed. Prentice Hall. Inc. Englewood Cliffs, New York, 1952.
- (19) D.SUTTON. Electronic Spectra of Transition metal complexes. Mc. Graw Hill ed. London. 1968.

- (20) F.A.COTTON and G.WILKINSON. Advanced Inorganic Chemistry, 3rd. ed. Interscience Publ. 1972.
- (21) C.D.CARPENTIER, Programa "X-RAY GUINIER". Kristallographisches Institut. Freiburg. Alemania.
- (22) Programa "L-SUCRE". Kristallographisches Institut. Freiburg. Alemania.
- (23) V.C.FARMER. Infrared spectra of minerals. Mineralogical Society. Monograph 4. p.155. London. 1974.
- (24) P.TARTE and J.PREUDHOMME. Spectrochimica Acta, 26 A, 2207-2219 (1970).
- (25) M.PERNET, C.BERTHET-COLOMINAS, M.A.ALARIO FRANCO et A.N.CHRISTENSEN, Phys. Stat. Sol. (a), 43, 81 (1977).
- (26) M.PERNET, J.C.JOUBERT et C.BERTHET-COLOMINAS, Sol St. Comm. 17, 1505-1510 (1975).
- (27) A.JEREZ MENDEZ. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. 1979.
- (28) P.A.CUTTING. Tesis Doctoral. Brunel University. London. 1970.
- (29) M.KENNEDY. Tesis Doctoral. Brunel University. London. 1972.
- (30) R.D.SHANNON, J.Amer. Ceram. Soc., 50, 56 (1967).
- (31) J.M.D.COHEY, Acta Cryst. B-26, 1876 (1970). ASTM File 25-707.
- (32) ASTM File. 5-685.
- (33) R.SAEZ PUCHE. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. 1979.
- (34) J.H.SHARP, G.W.BRINDLEY and B.N.NARAHARI ACHAR J. Amer. Ceram. Soc., 49, 379-382 (1966).
- (35) M.AVRAMI, J. Chem. Phys., 7, 1103-1112 (1939).
Ibid., 8, 212-224 (1940); *ibid.*, 9, 177-184 (1941).
- (36) G.DEMAZEAU, P.MAESTRO, T.PLANTE, M.POUCHARD et P.HAGENMULLER, J.Phys. Chem. Sol., 41, 1139-1145 (1980).
- (37) *Ibid.*, Mat. Res. Bull., 14, 121 (1979).
- (38) *Ibid.*, Ann. Chim., 3, 353 (1978).
- (39) *Ibid.*, Comp. Rend. Acad. Sci., C, 285, 225 (1977).
- (40) V.B.KAZANSKII, V.E.SHUBIN and V.A.SHVETS; Kinetics and catalysis. 19, 1026 (1978).
- (41) M.G.TOWNSEND; J. Chem. Phys. 41, 3149 (1964).

- (42) J.WILKINS, D.P.GRAAG and J.H.HELLE, Phys. Lett. 19, 178 (1965).
- (43) A.RAIZMAN, J.SUSS and S.SZAPIRO, Phys. Lett. 32A, 30 (1970).
- (44) H.C.YAO and M.SHELEF, Seventh Int. Congress on Catal. Preprint A21.
- (45) GOODENOUGH. Progr. Sol. St. Chem., 5, 145-399. Howard Reiss Ed. Pergamon Press. London. 1972.
- (46) D.B.ROGERS, R.D.SHANNON, A.W.SLEIGHT and J.L.GILLSON, Inorg. Chem., 8 841 (1969).
- (47) M.PERNET et J.C.JOUBERT, J. Sol. St. Chem., 15, 134-139 (1975).
- (48) A.CIMINO. J.S.S. Chem., 12. 135 (1975).
- (49) P.HERRERO. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. 1979.
- (50) P. PORTA, M. MAREZIO , J. P. REMEIKA and P. C. DERNIER. Mater. Res. Bull., 7, 157,(1972).

CAPITULO IV

OXIDOS MIXTOS DE RODIO CON
METALES ALCALINOTERREOS.

El estudio de los óxidos mixtos constituye uno de los campos de mayor desarrollo en la Química Inorgánica a partir de la década de los cincuenta. Las razones de este desarrollo no son únicamente las de ampliación del conocimiento humano, por importante que ésto sea y haya sido a lo largo de la civilización; que remos decir que dicho desarrollo no se debe exclusivamente a la lógica extensión de la búsqueda de dicho conocimiento una vez estudiados todos los óxidos simples. El poder controlar las propiedades fisicoquímicas de los materiales, con el fin de fabricar productos con propiedades características determinadas para aplicaciones concretas, ha sido quizá el motivo fundamental de este auge. En este sentido, de la misma manera que la Metalurgia ha constituido una búsqueda incesante de nuevas aleaciones para mejorar las propiedades de los metales, esta parte de la Química Inorgánica se ha dedicado a estudiar la síntesis y propiedades de óxidos ternarios, cuaternarios y un largo etcétera.

Dentro de la química del rodio sorprende, una vez más, la escasez de información acerca de óxidos ternarios, cuando se compara con los existentes de otros elementos, incluyendo sus congéneres en la mena del platino (1, 2). Efectivamente, sólo se conocen un número muy limitado de óxidos mixtos de rodio, y entre ellos los mejor conocidos son aquellos en los que este elemento figura en sus estados de oxidación VI ó III. Los primeros, denominados "rodatos", se dan con elementos alcalinos, y entre los segundos, cabe mencionar las perousquitas del tipo $(Ln)RhO_3$, donde (Ln) simboliza un elemento del grupo de los lantánidos, (3) y las espinelas $MRh_2^{III}O_4$ ($M = Mg^{II}$, Co^{II} , Ni^{II} , Zn^{II} , Mn^{II} y Cd^{II}) (4,5).

En el contexto de nuestro trabajo, consagrado al estudio de la química del rodio, en particular en compuestos sólidos, hemos estudiado con algún detalle las reacciones de los óxidos de rodio con los de los metales alcalinotérreos, con la excepción del primero y el último de este grupo de elementos. Como veremos

a continuación, este estudio ha permitido mostrar la existencia de nuevas fases sólidas en los sistemas $M^{II}O-Rh_2O_3$, en las que el ro dio se encuentra en estado de oxidación IV.

IV-2. PARTE EXPERIMENTAL

En la síntesis de los diferentes productos se utilizaron MgCO_3 , SrCO_3 (PROLABO), CaCO_3 y SrCO_3 (MERCK), de pureza analítica, junto con $\beta\text{-Rh}_2\text{O}_3$ procedente de la descomposición al aire a 900°C de tricloruro de rodio $\text{Cl}_3\text{Rh}\cdot\text{nH}_2\text{O}$ (PROLABO).

Las mezclas correspondientes en proporciones adecuadas se efectuaron en mortero de ágata, homogeneizando los productos por suspensión en acetona y evaporación a sequedad de ésta. Las mezclas fueron calentadas a temperaturas comprendidas entre 1000 y 1350°C al aire durante 24 horas. Posteriormente, fueron molidas de nuevo y recocidas a igual temperatura y tiempo.

En el curso de la investigación quedó patente que los productos de reacción son independientes de la temperatura, siempre que ésta sea superior a 1000°C . Una temperatura de 1200°C parece óptima, y en su calefacción a 1400°C se produce una fusión incongruente de los materiales, separándose el rodio en el estado metálico. Se emplearon crisoles de alúmina sinterizada para la calefacción, dado que el empleo de crisoles de platino está desaconsejado en el caso de compuestos de rodio por formación de aleaciones Pt-Rh.

Los productos obtenidos fueron analizados por difracción de Rayos X, utilizando radiación $K\alpha$ del Cu, en el aparato citado con anterioridad (capítulo I), y con silicio como patrón interno.

IV-3. SISTEMAS Mg-Rh-O₂ y Ca-Rh-O₂

IV-3-1. Resultados.

La calefacción de una mezcla de carbonato de magnesio y sesquióxido de rodio en proporción molar 3:1 a una temperatura de 1000°C durante 15 horas conduce a la formación de un producto pulverulento de color marrón claro que, analizado por rayos X, resulta ser una mezcla de MgRh₂O₄ y óxido de magnesio. Es interesante señalar que si se realiza un ensayo análogo, utilizando oxalato de magnesio como producto de partida, el producto obtenido es una mezcla de rodio metal y MgO, lo que evidencia una vez más el carácter "noble" de este metal, dado que son numerosos los procesos de reducción que conducen al mismo, en este caso mediante el monóxido de carbono procedente de la descomposición del oxalato.

Los datos de difracción de Rayos X, que aparecen en la Tabla IV-3 permiten identificar los espaciados interplanares del óxido mixto de magnesio y rodio obtenido con los correspondientes al compuesto MgRh₂O₄, con estructura cúbica tipo espinela (4,5,6), con un valor del parámetro reticular de $a = 8.500 \text{ \AA}$.

Por lo que respecta al sistema Ca-Rh-O₂, se han calentado a 1000 y 1200°C mezclas de CaCO₃ y β -Rh₂O₃ en proporciones tales que las relaciones de cationes resultaran 3:2, 1:1, 3:4 y 1:2 de calcio a rodio.

En todos los casos de calefacción a 1000°C se obtiene una sola fase mixta de rodio-calcio, cualesquiera que sean las proporciones utilizadas. Se trata del óxido CaRh₂O₄, un polvo de color rojo, preparado en 1970 por PREUDHOMME (7) y cuya celda unidad, de simetría ortorrómbica, responde a una estructura del tipo CaFe₂O₄. Los datos de difracción de Rayos X, que aparecen en la Tabla IV-1, muestran el buen acuerdo entre los valores experimentales y bibliográficos. Es interesante señalar que en la preparación en que la proporción calcio/rodio era mayor que la requerida por dicha este-

quiometría, los datos de rayos X ponen de manifiesto la presencia de óxido de calcio en el producto final, en las proporciones correspondientes.

Si las muestras de calcio-rodio son calcinadas a temperaturas de 1200°C o superiores, el color rojo de las mismas se hace más oscuro y en los diagramas de difracción de Rayos X aparecen algunas líneas adicionales correspondientes sin duda a una nueva fase no identificada, y que a juzgar por los datos termogravimétricos que muestran pérdidas de peso menores que las esperadas, y por su color mucho más oscuro y de acuerdo con los datos de RPE, por otra parte, debe contener una cantidad apreciable de Rh(IV).

Se ha intentado asimismo la preparación de una perousquita de rodio y calcio, de composición hipotética "CaRhO₃", lo que requiere la presencia del rodio en el estado de oxidación IV. Dado que como hemos visto, un buen procedimiento de preparación del mismo, es la oxidación por vía hidrotermal de Rh₂O₃ en medio ácido, se realizó tal síntesis partiendo de una mezcla de Rh₂O₃.5H₂O y CaNO₃.4H₂O en proporciones molares 1:2, empleando ácido nítrico al 50% como oxidante. Sin embargo, tal reacción no se produce, obteniéndose en su lugar mezclas de RhOOH y nitrato cálcico si la temperatura es de 400°C y mezclas de éste último con RhO₂ si es de 600°C, ambas experiencias a la presión de 1500 bars.

TABLA IV-1. Espaciados reticulares obtenidos por difracción de Rayos X.

MgRh ₂ O ₄				CaRh ₂ O ₄				
dobs	dcalc	I/I ₀	hkl	experimental d	I/I ₀	d	bibl. (7) I/I ₀	hkl
4.910	4.907	70	111	5.396	6	5.39	3	020
3.008	3.005	6	220	4.633	25	4.632	11	120
2.566	2.563	100	311	4.530	35	4.532	20	200
2.454	2.454	45	222	3.466	9	3.467	6	220
2.126	2.125	50	400	3.341	5	3.337	2	130
1.952	1.950	17	331	2.910	10	2.904	6	310
1.735	1.735	2	422	2.823	8	2.819	5	230
1.639	1.636	25	511	2.696	50	2.693	30	040
1.505	1.503	40	440	2.635	80	2.632	50	320
1.436	1.437	13	531	2.576	100	2.574	75	140
				2.546	43	2.558	--	201
	Cubico			2.314	10	2.312	10	240
	Espinela			2.270	7	2.269	6	400
	G.E. FD3M			--	-	2.119	2	311
	a = 8.500 Å (4,5)			--	-	2.004	5	321
				1.984	14	1.982	10	141
				--	-	1.943	4	250
				1.855	35	1.853	23	331
				1.826	20	1.825	15	401
				ORTORROMBICO; G.E. P _{Nam} - D _{2h} ¹⁶				
				a = 9.07, b = 10.77, c = 3.085				

IV.3.2. DISCUSION

Si bien el estudio del enlace químico en los sólidos demuestra inequívocamente la irrealidad de modelos exclusivos de enlace, ya sea iónico, covalente o metálico, en el caso de los óxidos reales, no es menos cierto que, dada la complejidad de un análisis riguroso del problema, se tiende a simplificar el mismo efectuando dichas distinciones. En este sentido, se acostumbra a denominar como sólidos iónicos a muchos que en sentido estricto no lo son, y en este apartado figuran, sin excepción, todos los óxidos metálicos. No obstante, la consideración de los óxidos como compuestos iónicos permite utilizar en su estudio conceptos bastante simples derivados del conocido modelo electrostático de enlace, tales como carga y tamaño o, como veíamos anteriormente en el capítulo III, el potencial iónico.

Resulta pues interesante analizar las estructuras cristalinicas sobre la base de estas consideraciones, y trabajos recientes de ROY y colaboradores han demostrado ampliamente la utilidad de este acercamiento (8). Así por ejemplo, si consideramos el denominado mapa de estabilidad de los óxidos metálicos de composición AB_2O_4 , que aparece en la figura 1, adaptada de MULLER y ROY, puede observarse que para un catión B como el rodio(III), de tamaño $r_{VII} = 0.665 \text{ \AA}$, junto con un catión A del tipo del calcio, en que $r_{VII} = 1.12 \text{ \AA}$, o del magnesio, $r_{VI} = 0.720 \text{ \AA}$, las estructuras más frecuentes son las del tipo $CaFe_2O_4$ y el tipo espinela, respectivamente. No es pues sorprendente que en este caso sean éstas precisamente las estructuras observadas, y que cuando las proporciones catiónicas sean distintas de las adecuadas, se obtengan mezclas de fases consistentes en dichas estructuras y los óxidos alcalinotérreos de partida.

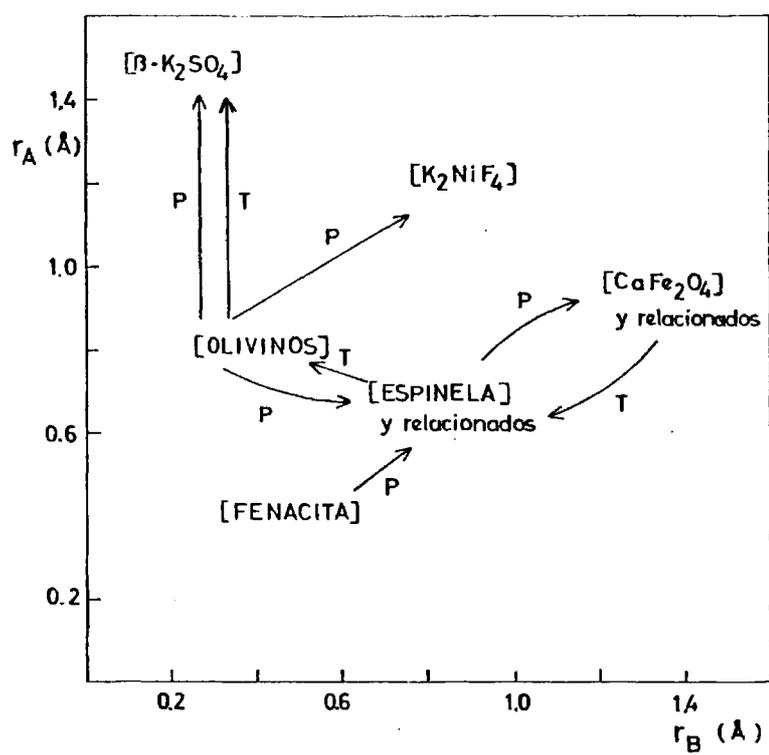


Fig. 1: Estructuras A_2BO_4 más frecuentes.

IV-4. SISTEMAS Sr-Rh-O₂ y Ba-Rh-O₂.

IV-4-1. Resultados.

En la Tabla IV-2 aparecen especificadas las condiciones de síntesis de diversas fases en estos sistemas, todas en forma de polvo, de un color muy oscuro, casi negro. Los datos de difracción de Rayos X correspondientes a las fases obtenidas en cada sistema quedan recogidos en las Tablas IV-3, IV-4 y IV-5, respectivamente. Por último, señalaremos que el análisis por RPE de estas muestras indicaba la presencia de rodio(IV) en el caso de las de estroncio, y bandas extraordinariamente anchas en el caso de la muestra BaRhO_{3-x}, lo que puede corresponder a carácter metálico de la misma.

TABLA IV-2. Síntesis de óxidos mixtos de rodio alcalinotérreos.

SISTEMA		Sr Rh - O ₂		
Sr:Rh	reactivos	condiciones	productos	
2	SrCO ₃ , Rh ₂ O ₃	1200°C, aire	Sr ₂ RhO ₄ +A ₂ +SrO	
1,5	SrCO ₃ , Rh ₂ O ₃	1200°C, aire	A ₂ = Sr ₃ Rh ₂ O ₆₋₇	
1	Sr(NO ₃) ₂ , Rh ₂ O ₃ , HNO ₃	1500 atmf 600°C	RhO ₂ , Sr(NO ₃) ₂	
1	SrCO ₃ , Rh ₂ O ₃	1200°C, aire	A ₂ + B ₂	
0,5	SrCO ₃ , Rh ₂ O ₃	1200°C, aire	B ₂ = SrRh ₂ O ₄	

SISTEMA		Ba-Rh-O ₂		
Ba:Rh	reactivos	condiciones	productos	
2	BaCO ₃ , Rh ₂ O ₃	1200°C, aire	A ₃ + BaO	
1,5	BaCO ₃ , Rh ₂ O ₃	1200°C, aire	A ₃ =BaRhO _{3-x} +BaO	
1	BaCO ₃ , RhO ₂	1200°C, aire	A ₃	
1	BaCO ₃ , Rh ₂ O ₃	1200°C, aire	A ₃ + B ₃	
0,5	BaCO ₃ , Rh ₂ O ₃	1200°C, aire	B ₃ =BaRh ₂ O ₄	

TABLA IV-3. Espaciados reticulares obtenidos por difracción de rayos X.

hkl	Sr ₂ RhO ₄			"Sr ₃ Rh ₂ O ₆₋₇ "	
	dobs	dcalc(Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀
002	6.459	6.450	40	4.819	45
103	2.868	2.868	100	3.186	50
110	2.722	2.722	60	2.774	100
105	2.143	2.143	30	2.545	10
200	1.925	1.925	20	2.408	4
116	1.687	1.687	40	2.251	18
213	1.598	1.598	50	2.096	30
215	1.432	1.432	15	2.040	25
				1.822	7
Tetragonal, tipo K ₂ NiF ₄ ()				1.749	10
				1.673	11
a = b = 3.8494 (4)				1.600	17
c = 12.900 (2)				1.555	12
				1.414	5
				1.389	12

TABLA IV-4. Espaciados reticulares obtenidos por difracción de Rayos X.

"SrRh ₂ O ₄ "		"BaRh ₂ O ₄ "	
d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀
5.695	100	6.018	80
--	--	4.309	60
4.013	--	4.096	60
2.847	50	3.016	85
2.649	30	2.657	60
2.621	40	--	--
2.403	25	2.432	100
2.085	23	2.105	20
1.942	15	1.994	60
1.531	30	1.814	10
--	--	1.771	10
1.531	30	1.536	40

TABLA IV-5. Espaciados reticulares obtenidos por difracción de Rayos X.

Muestra: Ba Rh O _{3-x}			
d (Å)	d _{calc}	I/I _o	hkl
5.042	5.044	12	100
3.418	3.410	40	103
2.912	2.912	100	110
2.520	2.522	4	200
2.038	2.040	14	204
1.908	1.907	4	210
1.761	1.763	9	213
1.682	1.681	20	300
1.596	1.580	7	303
1.456	1.456	18	220
1.437	1.438	4	305
1.398	1.399	2	310
1.337	1.339	8	<u>1010</u>
1.215	1.216	2	<u>2010</u>
1.126	1.127	1	<u>1012</u>

hexagonal, estructura relacionada con la tipo BaTiO₃(hex.)

$$a = b = 5.824 (2) \text{ \AA}$$

$$c = 13.88 (2) \text{ \AA}$$

IV-4-2. DISCUSION

En el caso de estos dos sistemas, la situación es más complicada que en los anteriores. De acuerdo con los tamaños iónicos, que dependiendo de los índices de coordinación valen $r_{\text{Sr}^{2+}} = 1,18 - 1,44 \text{ \AA}$, y $r_{\text{Ba}^{2+}} = 1,35 - 1,61 \text{ \AA}$, y considerando el tamaño del ión oxígeno $r_{\text{O}^{2-}} = 1,35 - 1,42 \text{ \AA}$, las estructuras que, a priori, resultan más probables, son las basadas en el tipo estructural perousquita.

En efecto, como es conocido (9), los óxidos que cristalizan en este tipo estructural pueden considerarse formalmente como derivados de un empaquetamiento compacto de capas AO_3 , entre las que un cuarto de los huecos octaédricos -precisamente aquellos en los que no hay ningún catión A en los vértices-, son ocupados por iones de radio comprendido entre unos 0,55 y 0,75 \AA .

Cuando el apilamiento de dichas capas a lo largo de un eje perpendicular a los mismos es del tipo ...ABCABCABC..., se tiene la estructura del SrTiO_3 , cúbica (10). Si este empaquetamiento es del tipoABABABAB...., la estructura resultante es hexagonal y se conoce como tipo BaNiO_3 (11, 12); naturalmente, caben estructuras con empaquetamiento mixto cúbico-hexagonal, lo que en principio ofrece un gran número de posibilidades. En la figura 2 hemos representado algunas de dichas estructuras, pudiendo observarse en la misma que, en todos estos compuestos, aparece el bario como catión A. No obstante, se conocen ejemplos análogos para el estroncio, con cationes B del tipo de Mn^{4+} y Co^{4+} (13, 14).

Efectivamente, las preparaciones que hemos efectuado en los sistemas Sr-Rh-O_2 y Ba-Rh-O_2 , dan lugar a fases que encajan claramente en este contexto estructural, aunque en la mayoría de los casos no hemos obtenido fases únicas, por lo que creemos que estos sistemas merecen un estudio más detallado.

Proyección sobre el plano (110) de la celda hexagonal					
Tipo de estructura	[BaNiO ₃]	[BaRuO ₃]	[BaMnO ₃]	[BaTiO ₃]	[PEROVSKITA]
Número de capas	2	9	4	6	3
% compartición de caras	100%	67%	50%	33%	0%
Secuencia de apilamiento de las capas AX ₃	hhh...	chh....	chch....	cch....	ccc....

Fig. 2: Algunas estructuras ABO₃ basadas en empaquetamientos compactos AO₃.

En el caso del sistema Ba-Rh-O₂ hemos obtenido una fase de composición BaRhO_{3-x}, a la que corresponde una celda unidad hexagonal, de parámetros $a = 5,824(2) \text{ \AA}$ y $c = 13,88(2)$, que parece relacionada con la forma hexagonal del titanato de bario - BaTiO₃, y en general con los óxidos del tipo ABO₃ a que antes hacíamos referencia.

En el caso del sistema Sr-Rh-O₂, sólo hemos podido caracterizar plenamente una fase que, de acuerdo con RANDALL y WARD (15), posee la estructura tipo Sr₂TiO₄ (denominada a veces tipo K₂NiF₄). Este último compuesto, que puede formularse SrO.SrTiO₃, posee una estructura en la que bloques tipo perousquita cúbica alternan dos a dos con "capas" tipo SrO a lo largo del eje "c", con lo que la estructura resulta tetragonal. Por otra parte, de la figura 1 anteriormente presentada para los diferentes tipos estructurales en los óxidos AB₂O₄, se deduce precisamente este tipo estructural como el más favorable para dicha composición, dados los radios de los cationes.

Para proporciones diferentes de las observadas en los casos mencionados Ba:Rh, 1:1 ; Sr:Rh, 2:1, se observan mezclas de fases en las que a temperaturas por encima de 1300°C aparece rodio metálico, y por debajo de 1000°C, alguno de los productos de partida. Las condiciones de síntesis parecen pues bastante críticas y ello es debido, muy probablemente, a la dificultad, que hemos mencionado anteriormente, de obtener el rodio en estados de oxidación superiores a III. Pensamos que, análogamente al sistema Ba-Ru-O₂ (16) y a los Sr-Cr-O₂ y Ba-Cr-O₂ (17, 18), la utilización de elevadas presiones de oxígeno permitirá la obtención de fases puras. Dicho estudio pensamos abordarlo próximamente.

IV-5. BIBLIOGRAFIA.

- (1) S. E. LIVINGSTONE, in "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 3, Chap. 43, BAILAR et al. eds, Pergamon Press.1973.
- (2) W. P. GRIFFITH, "The Chemistry of Rare Platinum Metals", Interscience Publishers. New York. 1967.
- (3) R. D. SHANNON, Acta Cryst. B 26, 447 (1970).
- (4) G. BLASSE, Phillips Res. Repts. Suppl., 3, 1 (1964).
- (5) Ibid., Phillips Res. Repts., 18, 383 (1963).
- (6) F. BERTAUT, F. FORRAT et J. DULAC, Compt. Rend, 249, 726, (1959).
- (7) J. PREUDHOMME, Compt. Rend., 271, Sér.C, 1073 (1970).
- (8) O. MULLER and R. ROY. "The Major Ternary Structural Families", pg. 16, Springer Verlag eds. 1974.
- (9) A. F. WELLS. "Structural Inorganic Chemistry", 4th. ed, pgs. 150-155. Oxford Univ. Press. London. 1975.
- (10) H. E. SWANSON et al. Natl. Bur. Stand. Monograph 25, Section 1-8 (1962-1970).
- (11) J. J. LANDER, Acta Cryst., 4, 148 (1951).
- (12) B. E. GUSHEE, L. KATZ and R. WARD, J. Amer. Chem. Soc., 79, 5601 (1957).
- (13) T. NEGAS and R. S. ROTH, J. Sol. St. Chem., 1,409,(1970).
- (14) A. WAIN TAL et J. CHENAVAS, Mater. Res. Bull., 2, 819(1967).
- (15) J. J. RANDALL and R. WARD, J. Amer. Chem. Soc, 81, 2629, (1959).
- (16) B. L. CHAMBERLAND et al., J. Sol. St. Chem., 1, 506(1970).
- (17) J. A. KAFALAS and J. M. LONGO, J. Sol. St. Chem., 1. 103, (1970).
- (18) B. L. CHAMBERLAND, Inorg. Chem., 8, 286 (1969).

CAPITULO V

SINTESIS HIDROTERMAL DE HIDROGRANATES

V.1. INTRODUCCION.

Los granates forman una gran familia de compuestos inorgánicos cuya fórmula general es $A_3B_2(XO_4)_3$, y que comprende compuestos tan diversos entre sí como los ortosilicatos estudiados en 1925 por MENZER (1,2,3), que sirvieron para determinar por primera vez la estructura, y los granates de tierras raras descubiertos por BERTAUT y FORRAT en 1956 (4), por citar sólo dos ejemplos típicos de series de compuestos con esta estructura.

Durante muchos años el estudio de este tipo de compuestos fue campo exclusivo de la mineralogía, por no conocerse otros que los granates naturales, que pertenecen al grupo de minerales ortosilicatos ($X=Si$, $A=Ca$, Mg , Fe ,..., $B=Al$, Cr , Fe ,...) Más adelante, la resolución de la estructura y el descubrimiento de granates ferrimagnéticos hicieron que este campo prosperase rápidamente, con la síntesis de numerosos compuestos que adoptan esta estructura y que presentan diversas propiedades de gran interés desde el punto de vista físico y químico.

Entre las aplicaciones de los granates naturales cabe citar su empleo como abrasivos suaves o la utilización de algunos silicogranates semipreciosos en joyería. Sin embargo son los granates ferrimagnéticos los que han encontrado mayor diversidad de utilidades en la tecnología electrónica. Más recientemente se ha encontrado que diversos granates de Y , Al o Ga dopados con Nd (5,6) resultan adecuados para su uso como fuentes láser, lo que unido a un creciente interés en general de algunos de estos compuestos ha impulsado a los investigadores a ensayar diversos métodos de crecimiento cristalino, ya sea como monocristales, crecidos epitaxialmente, etc. (7,8). Puede verse pues como intereses puramente científicos e intereses tecnológicos convergen en el estudio de este rico campo de investigación.

V.1.1. La estructura "granate".

Los granates, cuya fórmula general es $A_3B_2(XO_4)_3$, poseen una estructura cúbica perteneciente al grupo espacial $Ia3d$. El esqueleto de la estructura puede considerarse formado por octaedros BO_6 y tetraedros XO_4 . Dado que cada octaedro se une a otros seis por compartición de vértices con tetraedros, y a su vez cada uno de estos tetraedros comparte vértices con cuatro octaedros, puede concluirse que la composición del entramado básico es $(XO_2)_3(BO_3)_2 = B_2X_3O_{12}$. Dentro de este esqueleto, en posiciones de coordinación 8 (dodecaedros), se encuentran iones de mayor tamaño A, lo que produce una estequiometría final de $A_3B_2X_3O_{12}$, o bien $A_3B_2(XO_4)_3$, si se quiere hacer hincapié en la presencia de grupos tetraédricos, tal y como suele hacerse en el caso de los ortosilicatos.

En cada celda unidad hay ocho moléculas, cuyos átomos están distribuidos ocupando las posiciones siguientes:

- 16 B en 16 posiciones (a), de coordenadas (0,0,0),
- 24 A en 24 posiciones (c), de coordenadas (1/8, 0, 1/4),
- 24 X en 24 posiciones (d), de coordenadas (3/8, 0, 1/4), y
- 96 O en 96 posiciones (h), de coordenadas (x,y,z).

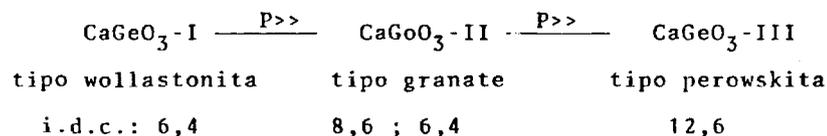
En la figura 1 se da una representación esquemática de una parte de la celda unidad en la que pueden verse los diferentes poliedros de coordinación: tetraedros XO_4 y octaedros BO_6 independientes, y el dodecaedro AO_8 de caras triangulares, casi un cubo-, con aristas comunes con los otros dos tipos de poliedros.

Dado que la carga formal negativa es en total de 24 en la fórmula expuesta, el número de combinaciones de cationes metálicos A, B, X, que pueden satisfacer la exigencia de neutralidad eléctrica es muy variado, siendo por tanto numeroso el grupo de compuestos que presentan esta estructura. Así, por ejemplo, los granates ortosilicatos ($X = Si$), se dan en estado natural con sustituciones isomórficas muy frecuentes en las posiciones (a) y

(c), (A = Ca, Mn, Mg, B = Al, Cr, Fe). También en la posición - (d) es posible efectuar sustituciones; ortofosfatos, ferratos, ortogalatos, etc. (X = P, Fe, Ga, As, Ge, etc.), habiendo mostrado DURIF (10,11) de un modo general que la sustitución $\text{SiO}_4 \rightarrow \text{XO}_4$ es siempre posible.

En otros casos las diferentes sustituciones conducen a una estequiometría aparentemente distinta de la antes propuesta. Así, en algunos compuestos, las posiciones B y X las ocupan átomos de igual elemento, por lo que la fórmula resulta $\text{A}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ (ej.: $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$). Si además ocurriera que la mitad de las primitivas - posiciones B las ocupen átomos de A, la fórmula resultante sería $\text{A}_3\text{AB}(\text{BO}_4)_3$, o bien simplificando $\text{A}_4\text{B}_4\text{O}_{12} \leftrightarrow \text{ABO}_3$, como es el caso del granate de ytrio y aluminio YAlO_3 , muy estudiado por sus aplicaciones tecnológicas importantes.

Es interesante señalar además que en función de las condiciones termodinámicas, la estructura tipo granate puede considerarse intermedia entre el tipo estructural wollastonita y el tipo estructural perowskita. Así por ejemplo, en el caso del "germanato de calcio" han sido puestas de manifiesto las siguientes transformaciones:



lo que por otra parte es ilustrativo del incremento en el índice de coordinación de los cationes al aumentar la presión. Así, de la wollastonita, donde los índices de coordinación son 6 para el calcio y 4 para el germanio, se pasa al granate, en el que 3/4 de los calcios están rodeados por 8 oxígenos y 1/4 de los germanios han pasado a tener una coordinación octaédrica. Un mayor incremento de presión conduce a la estructura tipo perowskita en la que todo el calcio está en posiciones de coordinación doce y todo el germanio en posiciones octaédricas.

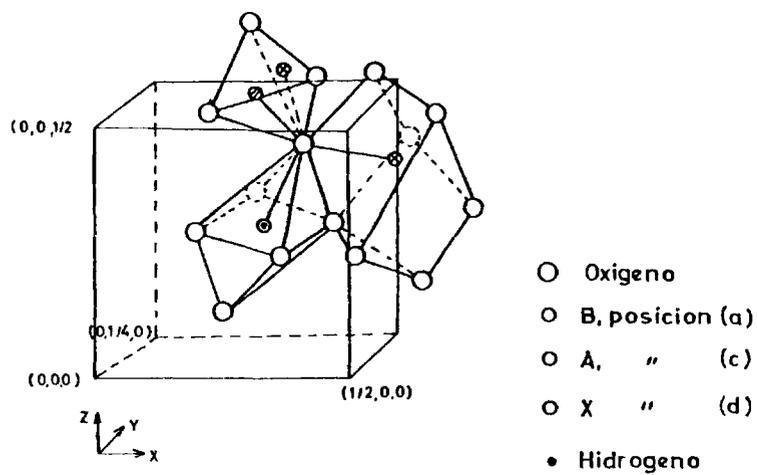


Fig. 1: La estructura granate

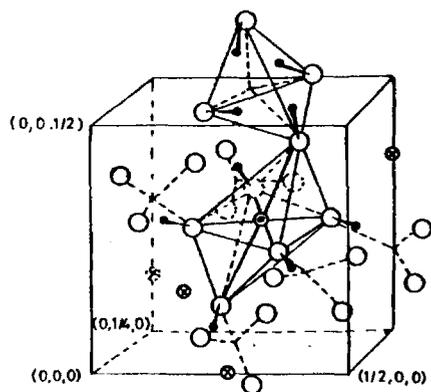


Fig. 2: La estructura hidrogranate

V.1.2. La estructura "hidrogranate".

Los hidrogranates $A_3B_2(OH)_{12}$ pueden considerarse formalmente derivados de los granates normales $A_3B_2(XO_4)_3$ por eliminación de los átomos X en posiciones tetraédricas y sustitución de los iones oxo O^{2-} por iones oxhidrilo OH^- . Desde un punto de vista estructural puede aplicarse el mismo esquema que se acaba de exponer para los granates en general, sustituyendo los grupos tetraédricos (XO_4) por grupos $(OH)_4$. De esta forma, un tetraedro ligeramente distorsionado de oxígeno está rodeado por otro grupo tetraédrico de átomos de hidrógeno, y la coordinación del átomo A es intermedia entre la del cubo y la del antiprisma, tal y como se muestra en la figura 2.

Esta sustitución no es en realidad meramente formal, y así COHEN-ADDAD y colaboradores (11,12) han estudiado la sustitución $SiO_4 \longrightarrow (OH)_4$ en el granate sintético $Al_2Ca_3(OH)_{12}$, isomorfo de la grosularia natural $Al_2Ca_3(SiO_4)_3$. La existencia de esta sustitución ya había sido mostrada por FLINT, Mc. MURDIE y WELLS en 1941 (13), obteniendo una serie de hidrogranates de los que el que corresponde a la composición $Al_2Ca_3(SiO_4)_2(OH)_4$ se conoce como el mineral plazolita y que fue estudiado por PALBST en 1942 (14). El aspecto estructural de tal sustitución constituye una cuestión ciertamente difícil, pues de los dos trabajos arriba mencionados (11,12), el segundo se dedica a desmentir por parte de los mismos autores la conclusión más importante del primero de ellos. Así, en un principio los autores citados establecieron para el grupo $(OH)_4$ una configuración tetraédrica, por analogía a la del grupo (SiO_4) reemplazado, en la que los cuatro átomos de hidrógeno estarían simétricamente colocados en el interior de dicho tetraedro. Tal disposición resulta ciertamente sorprendente por las repulsiones interatómicas que entrañaría. Efectivamente, en la segunda de dichas publicaciones, mediante la aplicación de resonancia magnética nuclear y difracción de neutrones a temperaturas ambiente y baja -técnicas éstas óptimas para detectar posiciones de átomos de hidrógeno-, y con el concurso de la

espectroscopía infrarroja, llegaron a algunas conclusiones sobre dicha sustitución que son de interés y aplicación general a todos los compuestos con estructura "hidrogranate"; a saber:

- a) Los grupos hidroxilos son libres, sin enlace de hidrógeno entre ellos.
- b) En el curso de esta sustitución el entramado de tetraedros O_4 , independientes y casi regulares, se conserva, dilatándose un poco.
- c) Los octaedros BO_6 se conservan, sin deformación alguna.
- d) No hay agrupaciones H_4 en el interior de los tetraedros de oxígenos, como se había sugerido en la primera publicación (11), sino que los protones están prácticamente en las caras de dichos tetraedros.

Así pues, y como conclusión puede considerarse la estructura "hidrogranate" como un apilamiento de octaedros $\{B(OH)_6\}$, unidos entre sí por iones A^{2+} , y dicho octaedro constituye el poliedro fundamental de la estructura. En la figura 2 se representa una parte de la celda unidad de esta estructura, donde las analogías con la estructura granate representada en la figura 1 quedan bien patentes.

De acuerdo con la fórmula general $A_3^{II}B_2^{III}(OH)_{12}$, y teniendo en cuenta los índices de coordinación de ambos cationes, es evidente que hay en principio un gran número de posibilidades de existencia de hidrogranates, sin más que utilizar cationes divalentes con tendencia a adoptar el i.d.c.=8, conjuntamente con cationes trivalentes con afinidad por el i.d.c.=6, siendo además posibles múltiples sustituciones isomórficas. A pesar de ello no existen demasiados ejemplos de hidrogranates que no contengan silicio y, en particular, no se conocían hidrogranates de rodio. Dado que uno de los objetivos fundamentales de este trabajo consiste en ampliar los conocimientos sobre la química del estado sólido de este elemento hemos efectuado la síntesis de diversos hidrogranates de rodio, recurriendo al procedimiento de síntesis hidro

termal anteriormente descrito, así como a otros métodos convencionales.

V.2. METODOS DE SINTESIS.

En la bibliografía son varios los métodos descritos para la preparación de hidrogranates. En general pueden agruparse éstos en dos grandes conjuntos: métodos clásicos de precipitación a presión ambiente -ya que un hidrogranate puede ser considerado como un hidróxido mixto- y métodos de síntesis a alta presión; entre estos últimos está la síntesis hidrotermal.

Así ITO y FRONDEL (16) prepararon una gran variedad de hidrogranates (la mayor parte conteniendo aún Si), por envejecimiento de los precipitados obtenidos al adicionar disoluciones de sosa a soluciones de los correspondientes óxidos metálicos en ácidos clorhídrico o nítrico. Este método ha sido satisfactorio para los compuestos $Sr_3In_2(OH)_{12}$, $Sr_3Sc_2(OH)_{12}$, $Sr_3Fe_2(OH)_{12}$, para sus soluciones sólidas, así como para una serie de compuestos intermedios entre los granates ortosilicatos e hidrogranates, por ej. $Sr_3Fe_2(SiO_4)_{3-x}(OH)_{4x}$.

SCHWARZ (17) utiliza los dos métodos arriba mencionados para la síntesis de diversos hidrogranates, precipitando una mezcla de percloratos di y trivalentes con sosa 3 N y refluendo el precipitado formado durante unas tres horas, o bien calentando con agua en un autoclave compuestos de composición $A_3B_2O_6$ a 150-200°C durante varios días, lo que evidentemente requiere la existencia previa del óxido mixto correspondiente.

Recientemente, KWESTROO et al. (18) pusieron de manifiesto la existencia de dos nuevos hidrogranates, $Ba_3In_2(OH)_{12}$ y $Ba_3Sc_2(OH)_{12}$, obteniendo el primero de ellos por hidrólisis del correspondiente óxido $Ba_3In_2O_6$. Este material adopta la estructura tipo $Sr_3Ti_2O_7$, denominada a veces tipo RUDDLESDEN y POPPER (19), hecho que pasó desapercibido a KWESTROO et al.

En el curso del presente trabajo, hemos estudiado la aplica

bilidad de la síntesis hidrotermal a la preparación de hidrogranates, habiendo escogido como cationes divalentes A algunos metales alcalinotérreos (Mg, Ca, Sr, Ba), y como cationes B diversos metales trivalentes (Fe, Cr, Rh, Al, Ga). La elección del rodio se debe, fundamentalmente, a la total ausencia de trabajo experimental - en este sentido, enlazando de este modo con nuestro propósito inicial de profundización y ampliación del campo de conocimientos - dentro de la química del estado sólido de este metal. La elección de hierro y cromo se debe a que se trata de dos metales que dan - lugar a una serie de óxidos de muy importantes aplicaciones tecnológicas, y los hidrogranates aparecen como un buen punto de partida para la obtención de óxidos mixtos de elevada pureza; por otra parte son dos metales muy accesibles en lo que a precio se refiere, lo que no sucede en absoluto con el rodio, por ejemplo. Por - último, la inclusión de Al^{3+} y Ga^{3+} se debe a que son dos cationes trivalentes de elementos que no son de transición, lo que puede originar interesantes diferencias con el resto de compuestos.

Los métodos de síntesis empleados han sido pues los siguientes:

- a) Síntesis hidrotermal a partir de materiales del tipo RUDDLESDEN y POPPER (o en todo caso con composición formal $A_3B_2O_{6-7}$) y - agua.
- b) Síntesis hidrotermal de dichos materiales con sosa.
- c) Síntesis hidrotermal a partir de la mezcla estequiométrica de hidróxidos (u óxidos hidratados) y agua.
- d) Reflujo prolongado en medio acuoso de los materiales $A_3B_2O_{6-7}$ correspondientes.

La Tabla V-1 resume las experiencias realizadas y condiciones particulares de síntesis que se han utilizado, así como los - productos obtenidos en cada caso.

En general, las condiciones estándar escogidas han sido de 400°C de temperatura, una presión de 1500 bars y un pH alcalino; un tiempo de 48 horas es suficiente para reacción completa. La inin

clinación del horno ha sido de 30° y en algunos casos se ha utilizado un programador de temperatura para un lento descenso de la misma a un grado por hora. Las ampollas utilizadas eran de oro de 24 quilates, se llenaron hasta un 60% aproximadamente de su volumen y se soldaron al arco eléctrico con electrodo de grafito. Dadas las condiciones alcalinas del medio utilizado en la síntesis no ha sido posible utilizar ampollas de cuarzo ya que a esas temperaturas resultarían atacadas. Los productos obtenidos fueron lavados repetidas veces con agua destilada, secados a 110°C al aire y caracterizados finalmente por difracción de rayos X.

Es interesante señalar, por lo que respecta a las condiciones de presión y temperatura idóneas en la síntesis de hidrogranales, que la presencia de hidrogranales en ciertas zonas de la corteza terrestre sugiere, a juicio de los geólogos, que en dicha zona los minerales existentes se formaron a presiones inferiores a 2 kilobares y temperaturas inferiores a unos 400°C, lo que constituye un interesante ejemplo de las técnicas geológicas denominadas geotermometría y geobarometría, respectivamente (15).

TABLA V-1: condiciones utilizadas en la síntesis de hidrogranates.

SISTEMA	REACTIVOS	T°C P(atmf.)t(horas)			PRODUCTOS	OBSERVACIONES
Fe-Ca-H ₂ O	CaFe ₂ O ₄ +2CaO+NaOH0.1N	400	1500	72	Fe ₂ O ₃ , Ca(OH) ₂	--
Fe-Ca-H ₂ O	CaFe ₂ O ₄ +2CaO+H ₂ O	400	1500	72	"	--
Fe-Ba-H ₂ O	Ba ₃ Fe ₂ O ₆ +NaOH 0.1N	400	1500	120	BaFe ₁₂ O ₁₉ +x	cristales hexagonales magnéticos.
Fe-Sr-H ₂ O	Sr ₃ Fe ₂ O ₆ +x + H ₂ O(v)	20°C	1	720	Sr ₃ Fe ₂ (OH) ₁₂	polvo marrón, imp.
Fe-Sr-H ₂ O	Sr ₃ Fe ₂ O ₆ +x + H ₂ O(1)	20°C	1	168	Sr ₃ Fe ₂ (OH) ₁₂	polvo marrón, imp.
Fe-Sr-H ₂ O	Sr ₃ Fe ₂ O ₆ +x + NaOH(0.1N)20°C		1	24	Sr ₃ Fe ₂ (OH) ₁₂	polvo marrón, imp.
Fe-Sr-H ₂ O	Sr ₃ Fe ₂ O ₆ +x+NaOH(10 ⁻³ N)	450	1000	48	<u>Sr₃Fe₂(OH)₁₂</u>	polvo marrón, puro
Cr-Sr-H ₂ O	Sr ₂ CrO ₄ +SrCrO ₂ +H ₂ O	400	1200	72	<u>Sr₃Cr₂(OH)₁₂</u> *	polvo verde
Rh-Mg-H ₂ O	MgRh ₂ O ₄ +2MgO+H ₂ O	400	1500	48	no reacciona	--
Rh-Ca-H ₂ O	CaRh ₂ O ₄ +2CaO+H ₂ O	400	1500	48	no reacciona	--
Rh-Ca-H ₂ O	3Ca(OH) ₂ +Rh ₂ O ₃ .5H ₂ O+ +H ₂ O	150	1000	24	<u>Ca₃Rh₂(OH)₁₂</u> *	crist. amarillo-verdes.

TABLA V-1: (continuación).

SISTEMA	REACTIVOS	T°C	Pbara	Thoras	PRODUCTOS	OBSERVACIONES
Rh-Sr-H ₂ O	3Sr(OH) ₂ +Rh ₂ O ₃ ·5H ₂ O+ +H ₂ O	150	1000	24	<u>Sr₃Rh₂(OH)₁₂</u> [*]	polvo marrón-violeta oscuro.
Rh-Ba-H ₂ O	3Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O+Rh ₂ O ₃ · 5H ₂ O+H ₂ O	150	1000	24	?	--
Al-Sr-H ₂ O	Sr ₃ Al ₂ O ₆ +NaOH 0.1N	100	1	168	Sr ₃ Al ₂ (OH) ₁₂	polvo blanco, imp.
Al-Sr-H ₂ O	Sr ₃ Al ₂ O ₆ +NaOH 0.1N	400	1500	72	<u>Sr₃Al₂(OH)₁₂</u>	idem, puro.
Ga-Sr-H ₂ O	Ga ₃ Al ₂ O ₆ +NaOH 0.1N	100	1	168	Sr ₃ Ga ₂ (OH) ₁₂	polvo blanco, imp.
Ga-Sr-H ₂ O	Ga ₃ Al ₂ O ₆ +NaOH 0.1N	400	1500	72	<u>Sr₃Ga₂(OH)₁₂</u> [*]	crist. incoloros.
Al-Fe-SrH ₂ O	x Sr ₃ Al ₂ O ₆ + (1-x) Sr ₃ Fe ₂ O ₆ +H ₂ O x=0.95,0.8,0.5,0.2	400	1500	72	Sr ₃ (Al _x Fe _(1-x)) ₂ (OH) ₁₂ x=0.95,0.8,0.5, 0.2.	polvo col. varib.

NOTA: Los productos marcados con un asterisco (*) han sido obtenidos por vez primera en el curso del presente trabajo.

V.3. RESULTADOS Y DISCUSION.

V.3.1. Nuevos hidrogranates. $A_3B_2(OH)_{12}$.

A = Ca, Sr, Ba; B = Fe, Cr, Rh, Al, Ga.

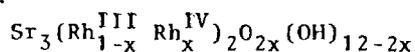
En la Tabla V-2 aparecen los espaciados reticulares e intensidades determinadas por difracción de rayos X de las nuevas fases obtenidas, junto con las de los hidrogranates de Sr-Fe y Sr-Al para su comparación. Puede observarse que las nuevas fases pueden adscribirse a una celda unidad cúbica análoga a la del tipo hidrogranate.

En la figura 3 hemos representado la evolución del parámetro de la celda unidad de los diferentes hidrogranates de estroncio en función del radio iónico del catión trivalente en i.d.c.6, de acuerdo con los valores de los radios iónicos de SHANNON y PREWITT (20). Puede observarse la existencia de una relación lineal entre dichas magnitudes.

Curiosamente sin embargo, el hidrogranate de rodio y estroncio no sigue dicha relación. Por otra parte este producto es de color muy oscuro, casi negro, lo que parece sugerir la presencia de Rh(IV), ya que como decíamos en el capítulo I el gel de óxido de rodio hidratado es de color amarillo-marrón, y no debiera en principio haber una diferencia tan grande de color entre hidróxido e hidrogranate, como no la hay entre los hidróxidos e hidrogranates de los demás casos estudiados. La presencia de una cierta cantidad de rodio IV, de menor tamaño que el correspondiente ión trivalente ($r_{Rh^{3+}}(VI) = 0,665 \text{ \AA}$, $r_{Rh^{4+}}(VI) = 0,60 \text{ \AA}$) junto con su mayor carga podría justificar un menor volumen de celda unidad. Es interesante señalar en este sentido que si suponemos que el rodio está totalmente en estado de oxidación IV, el correspondiente hidrogranate se situaría adecuadamente en la gráfica de la figura 3.

De todos modos y si bien como es notorio, la estructura granate existe en ausencia de grupos OH -ej. $Y_3Al_5O_{12}$, pg. 37 con lo que no sería sorprendente que en el caso del $Sr_3Rh_2(OH)_{12}$ pu-

dieran faltar algunos átomos de hidrógeno, no creemos que la oxidación haya llegado hasta el límite dado que las condiciones de síntesis no son las óptimas para una oxidación total del rodio, a Rh(IV), lo que como vimos en el capítulo III requiere condiciones oxidantes relativamente enérgicas. En todo caso parece interesante estudiar en el futuro la posible existencia de la solución sólida:



Por el contrario, en el caso del hidrogranate de rodio-calcio, de fórmula $\text{Ca}_3\text{Rh}_2(\text{OH})_{12}$, no hemos podido estudiar si el valor del parámetro reticular encontrado, de 12,743 Å, se ajusta bien o no a una representación semejante, ya que no hemos encontrado datos acerca de la existencia de otros hidrogranates de calcio que no contengan una cierta cantidad de silicio, o hierro, a excepción del hidrogranate de aluminio-calcio ya mencionado. De todos modos, si se traza la línea que en una representación semejante uniría el punto del rodio-calcio con el del aluminio-calcio ($a = 12.57 \text{ \AA}$), se obtiene una recta casi paralela a la obtenida en el caso del estroncio; este hecho junto con el color amarillo del hidrogranate, nos inclina a pensar en la existencia exclusiva de rodio(III) en el compuesto, y su consiguiente estequiometría de acuerdo con la propuesta.

El intento de síntesis del hidrogranate de rodio-bario por la misma vía de síntesis, es decir a partir del hidróxido de bario y $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, en las mismas condiciones experimentales ya mencionadas, conduce a un producto que no hemos podido identificar, mal cristalizado y de color marrón. Sin embargo la proporción catiónica se conserva, ya que dicho producto sometido a 1000°C al aire, conduce a la mezcla ya estudiada, de composición " $\text{Ba}_3\text{Rh}_2\text{O}_6$ ". Quizá la razón por la que no pueda obtenerse de este modo dicho hidrogranate radique en el tamaño excesivamente grande del catión alcalino-térreo ($r_{\text{Ba}^{2+}} = 1,42 \text{ \AA}$), que tendría cabida en los huecos dodecaédricos dejados entre sí por octaedros $\text{B}(\text{OH})_6$ solamente si B^{3+} es suficientemente grande, por ejemplo en los casos del es

candio o indio, casos en que KWESTROO et al. han demostrado la existencia de los correspondientes hidrogranates (18). De todos modos, hemos encontrado en la literatura la síntesis reciente, por BARDIN (21) de un compuesto cuya fórmula nominal coincide con la del supuesto hidrogranate; $Ba_3Rh_2(OH)_{12}$; dicho compuesto es obtenido por simple precipitación a partir de soluciones conteniendo Rh^{3+} y Ba^{2+} , es amarillo y sus autores no citan ningún dato estructural al respecto. Es posible que si se somete dicho producto a condiciones de síntesis hidrotermal cristalice el hidrogranate correspondiente; de no ser así sería sin duda por las razones de inestabilidad de la estructura antes apuntada.

En cuanto a los hidrogranates de cromo-estroncio y galio-estroncio, de cuya existencia previa no tenemos noticia, pueden sintetizarse por medio de la síntesis hidrotermal, de forma muy pura el compuesto de galio, y acompañado casi siempre por una pequeña parte de cromatos, el compuesto de cromo-estroncio. Tal y como era de esperar son de color verde-amarillo el segundo y de color blanco el primero, cuando se presentan en forma de polvo. En el caso del galio, las condiciones de trabajo se mostraron extraordinariamente favorables, pues condujeron a la formación masiva de monocristales transparentes de un tamaño apreciable. Por último, diremos que los diagramas de difracción de rayos X obtenidos, de una magnífica resolución en ambos casos, conducen a valores del parámetro de la celda unidad que ajustan bastante bien, al contrario de lo que sucede en el rodio, en la representación del parámetro a frente al radio iónico antes señalada.

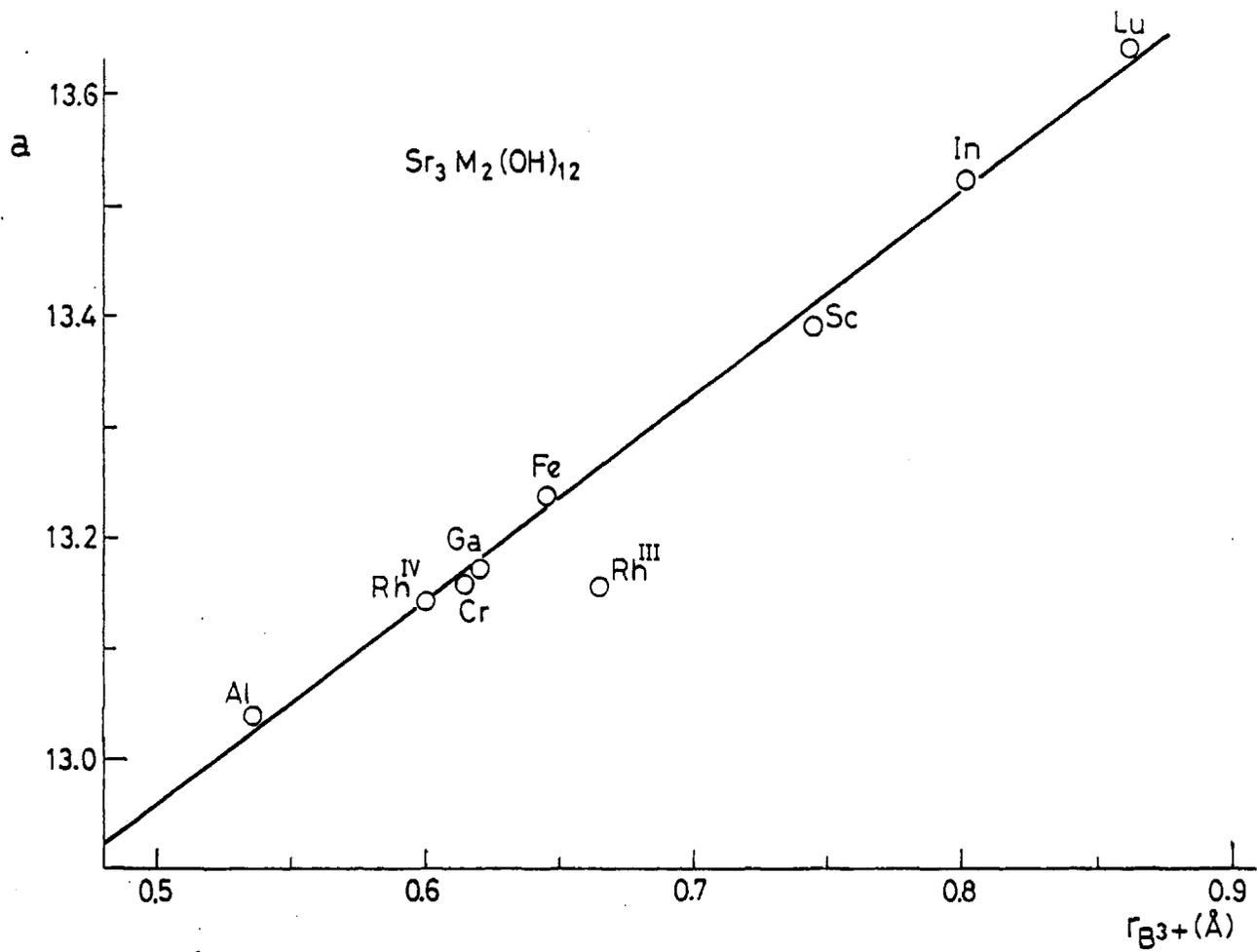


Fig. 3: Parámetro reticular de hidrogranates.

TABLA V-2: Espaciados interplanares y parámetro reticular obtenidos por difracción de Rayos X para diversos hidrogranates.

hkl	Sr ₃ Fe ₂ (OH) ₁₂			Sr ₃ Cr ₂ (OH) ₁₂ *			Sr ₃ Rh ₂ (OH) ₁₂ *		
	d _{obs} (Å)	d _{bibl.} (16)	I/I ₀	d _{obs} (Å)	d _{calc}	I/I ₀	d _{obs} (Å)	d _{calc}	I/I ₀
211	5.403	5.39	80	5.369	5.370	100	5.372	5.371	58
220	4.679	4.67	25	4.651	4.651	18	4.651	4.651	73
321	3.537	3.53	80	3.517	3.516	70	3.512	3.516	58
400	3.308	3.30	60	3.289	3.288	50	3.290	3.290	70
420	2.961	2.955	100	2.940	2.941	95	2.940	2.942	65
332	2.822	2.812	6	--	--	--	--	--	--
422	2.702	2.695	60	2.687	2.685	50	2.684	2.685	100
510	2.595	2.591	16	2.580	2.580	7	2.581	2.580	7
521	2.416	2.413	65	2.401	2.402	60	2.403	2.402	50
611	2.147	2.144	65	2.132	2.134	60	2.134	2.134	50
620	2.093	2.083	4	2.079	2.080	28	2.081	2.080	17
631	--	--	--	--	--	--	1.939	1.940	7
444	1.910	1.908	10	1.899	1.899	8	1.899	1.899	8
640	1.835	1.832	35	1.824	1.824	35	1.825	1.824	30

TABLA V-2: (continuación).

hkl	$\text{Sr}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}$			$\text{Sr}_3\text{Cr}_2(\text{OH})_{12}^*$			$\text{Sr}_3\text{Rh}_2(\text{OH})_{12}^*$		
	d_{obs}	$d_{\text{bibl.}}^{(16)}$	I/I_0	d_{obs}	d_{calc}	I/I_0	d_{obs}	d_{calc}	I/I_0
552	1.801	1.793	30	1.786	1.790	34	1.791	1.790	15
642	1.768	1.766	50	1.758	1.758	50	1.759	1.758	70
651	1.681	1.678	20	1.670	1.671	15	1.671	1.671	8
800	1.654	1.652	20	1.644	1.644	15	1.644	1.644	13
840	1.480	1.478	20	1.471	1.471	15	1.471	1.470	17
$a = 13.23 \text{ \AA}$ $V = 2315.7 \text{ \AA}^3$			$a = 13.154(2) \text{ \AA}$ $V = 2276(1) \text{ \AA}^3$			$a = 13.156(2) \text{ \AA}$ $V = 2277(1) \text{ \AA}^3$			

Sistema cúbico

Grupo espacial $Ia3d$

TABLA V-2: (continuación)

hkl	Sr ₃ Al ₂ (OH) ₁₂			Sr ₃ Ga ₂ (OH) ₁₂ *			Ca ₃ Rh ₂ (OH) ₁₂ *		
	d _{obs}	d _{bibl.} ⁽²²⁾	I/I ₀	d _{obs}	d _{calc}	I/I ₀	d _{obs}	d _{calc}	I/I ₀
211	5.326	5.33	95	5.366	5.374	100	5.197	5.202	15
220	4.620	4.612	1	4.654	4.654	50	4.515	4.505	100
321	3.486	3.486	75	3.516	3.518	80	3.406	3.406	10
400	3.261	3.261	25	3.293	3.291	70	3.189	3.186	50
420	2.912	2.916	100	2.944	2.944	92	2.847	2.849	15
332	2.776	2.782	2	2.807	2.807				
422	2.661	2.662	18	2.689	2.687	90	2.603	2.601	70
510	2.558	2.559	9	2.582	2.582	14	2.500	2.499	8
521	2.381	2.380	65	2.404	2.404	70	2.327	2.327	17
440	2.306	2.305	7	--	2.327				
611	2.116	2.116	65	2.134	2.136	70	2.068	2.067	17
620	2.059	2.063	1	2.081	2.082	10	2.013	2.015	26
631	1.922	1.923	6	--	1.941	7	--	--	--
444	1.883	1.883	18	1.900	1.900	9	--	--	--

TABLA V-2: (continuación)

hkl	Sr ₃ Al ₂ (OH) ₁₂			Sr ₃ Ga ₂ (OH) ₁₂ *			Ca ₃ Rh ₂ (OH) ₁₂ *		
	d _{obs}	d _{bibl.} ()	I/I _o	d _{obs}	d _{calc}	I/I _o	d _{obs}	d _{calc}	I/I _o
640	1.807	1.808	30	1.825	1.826	46	1.768	1.767	6
721	1.773	1.774	--	--	1.791	41	--	--	--
642	1.742	1.743	30	1.759	1.759	100	1.703	1.703	50
732	1.657	1.656	15	--	--	19	--	--	--
651	--	--	--	1.671	1.672	--	1.618	1.618	7
800	1.631	1.630	12	1.646	1.646	24	1.592	1.593	5
822	--	--	--	--	1.551	4	1.502	1.502	9
840	1.459	1.458	9	1.472	1.472	32	1.425	1.425	9
a = 13.0395(2) Å			a = 13.165(1) Å			a = 12.743(2) Å			
V = 2217.08(1) Å ³			V = 2281,5(5) Å ³			V = 2069,3(9) Å ³			

Sistema cúbico

Grupo espacial Ia3d

V.3.2. Hidrogranates mixtos $\text{Sr}_3(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2(\text{OH})_{12}$. $0 < x < 1$.

En el trabajo de ITO y FRONDEL antes citado (16), se habla de la posible existencia de soluciones sólidas completas entre las fases $\text{Sr}_3\text{B}_2(\text{OH})_{12}$, B = In, Sc, Fe, ya que obtuvieron algunos compuestos intermedios cuyos parámetros de celda unidad eran a su vez intermedios entre los de los compuestos extremos de cada hipotética serie; escandio, indio o hierro podrían ocupar por tanto indistintamente las posiciones de coordinación octaédrica en la estructura.

Análogamente, en el presente trabajo hemos analizado la existencia de solución sólida entre los hidrogranates de hierro-estroncio y aluminio-estroncio, habiendo seleccionado Fe^{3+} y Al^{3+} por ser los de radio iónico más diferente entre los que son objeto de nuestro estudio $r_{\text{Fe}^{3+}(\text{VI})} = 0,645 \text{ \AA}$, $r_{\text{Al}^{3+}(\text{VI})} = 0,535 \text{ \AA}$, $r_r = 0,11 \text{ \AA}$, de acuerdo con los datos de SHANNON y PREWITT para óxidos, que pueden considerarse válidos en una primera aproximación en el caso de hidróxidos.

De esta forma, si se demuestra la existencia de solución sólida en este caso de máxima diferencia de radios iónicos, es bastante probable que ésta exista en todo el margen de composición en el resto de los cationes estudiados.

En este sentido, hemos intentado preparar los hipotéticos óxidos mixtos correspondientes, de composición nominal " $\text{Sr}_3(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_6$ ", con valores de $x = 0.05, 0.2, 0.5, 0.8$ y 0.95 , por calefacción a 1200°C al aire de mezclas de carbonato de estroncio, alfa sesquióxido de hierro e hidróxido de aluminio en las proporciones adecuadas. Después de 24 horas las muestras fueron molidas, homogeneizadas de nuevo y recocidas durante otras 24 horas a la misma temperatura. Sin embargo, el análisis por difracción de Rayos X de los productos obtenidos demostró que no existe solución sólida de los óxidos, formándose las fases puras de estroncio-aluminio y estroncio-hierro en las proporciones correspondientes. Tal fenómeno puede deberse a las importantes diferencias

que existen entre las estructuras de los óxidos $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ y $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6+x}$.

En efecto, el óxido mixto $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (3 SrO. Al_2O_3) es isoestructural con el correspondiente "aluminato tricálcico" $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, conocido en la química del cemento con la denominación C_3A (25). Por su parte, el óxido de estroncio y hierro posee una estructura en la que bloques tipo perousquita unidos dos a dos se encuentran aplilados a lo largo del eje c, separados entre sí por planos que contienen únicamente Sr y O. Esta estructura, denominada a veces del tipo de RUDDLESDEN y POPPER (19), resulta muy compacta y en ella el hierro posee índice de coordinación 6, mientras que el estroncio posee 9 y 12 vecinos. (figura 4). En el aluminato, por el contrario, el índice de coordinación del aluminio es de 4 y el del estroncio 6, resultando una estructura bastante abierta (figura 5-a y 5-b).

No obstante, al someter estas mezclas de óxidos a unas condiciones de síntesis hidrotermal análogas a las especificadas en la Tabla V-1 para los hidrogranates de hierro o de aluminio, se obtuvieron una serie de productos, de color intermedio entre los de los respectivos hidrogranates, cuyo análisis por difracción de Rayos X permitió identificarlos como miembros de la serie $\text{Sr}_3(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2(\text{OH})_{12}$, $0 < x < 1$. Los parámetros de celdilla respectivos, representados en función del grado de sustitución x, originan una línea recta, tal y como predice la ley de VEGARD (26), lo que prueba la existencia de solución sólida en todo el margen de composición. Parámetros y representación gráfica aparecen en la Tabla V-3 y figura 6 respectivamente.

Tabla V.3. Parámetros de celda unidad de hidrogranates mixtos $\text{Sr}_3(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2(\text{OH})_{12}$.

x	0	0.2	0.5	0.8	0.95	1
a(Å)	13.235(3)	13.196(2)	13.135(2)	13.086(2)	13.048(5)	13.039(1)

Merece la pena destacar, llegados a este punto, el mecanismo de formación de los hidrogranates de hierro o de aluminio y metal alcalinotérreo a partir de los respectivos óxidos, que es distinto en cada caso a causa de las importantes diferencias estructurales antes comentadas. Así, en el óxido $M_3Al_2O_6$ ($M =$ alcalinotérreo), existen ocho huecos por celda unidad, de dimensiones comparables a las de la molécula de agua; debido a ello, y considerando además que alguna de las distancias metal alcalinotérreo-oxígeno son más cortas que las habituales (por ejemplo, $d_{obs.} = 2.29 \text{ \AA}$, $r_{Ca^{2+}} + r_O^- = 2,40 \text{ \AA}$), es comprensible que el aluminato tricálcico se hidrate con enorme facilidad, dando lugar a un octahidrato, lo que hace pensar que cada uno de los huecos se ocupa por una molécula de H_2O . Posteriormente este hidrato se convierte en el hidrogranate, con lo que presumiblemente se liberan las tensiones existentes en los enlaces M-O (distancia más corta Ca-O en el hidrogranate = $2,36 \text{ \AA}$ (11)). Por el contrario, en el caso del hierro, dado lo compacto de la estructura del óxido mixto, la formación del hidrogranate tiene lugar probablemente por un proceso de disolución y recristalización. El proceso de disolución estaría favorecido por la existencia de vacantes oxígeno en la estructura (28) y por la facilidad para la reducción $Fe(IV) \rightarrow Fe(III)$ en presencia de agua.

Cabe preguntarse, dadas estas consideraciones, cuál es la razón por la que se han formado los hidrogranates mixtos, siendo los dos mecanismos tan diferentes. La razón estriba en las condiciones de síntesis: $400^\circ C$ y 1500 bars están, como hemos visto, en el límite de las coordenadas P-T de formación de estos compuestos; sin duda en estas condiciones se llega a la total disolución de los óxidos de partida, formándose las soluciones sólidas hidrogranate en la recristalización. Efectivamente, si se tratan de obtener los hidrogranates mixtos a $150^\circ C - 1000$ bars por el mismo método, lo que se logran son las mezclas de los hidrogranates simples, junto con alguna impureza no identificada.

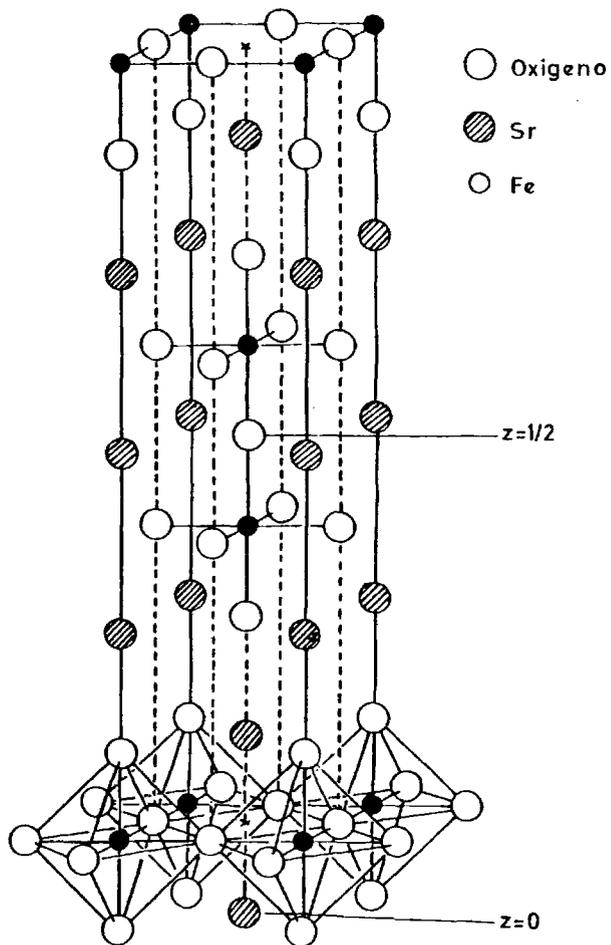


Fig. 4. Estructura del $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6+x}$
(Ruddleden & Popper).

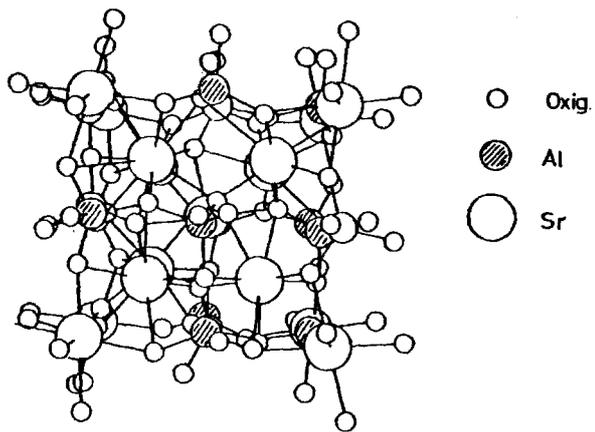


Fig. 5-a

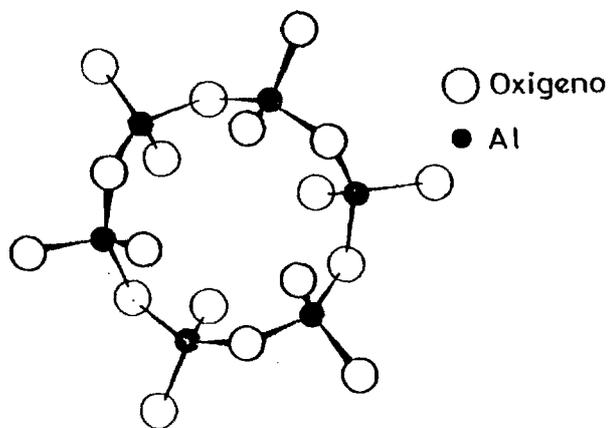


Fig. 5-b

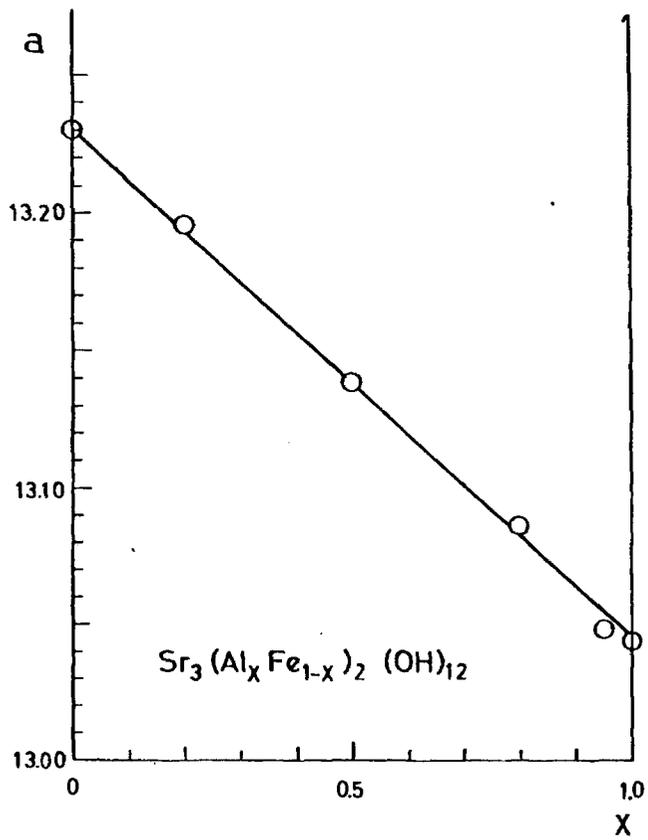
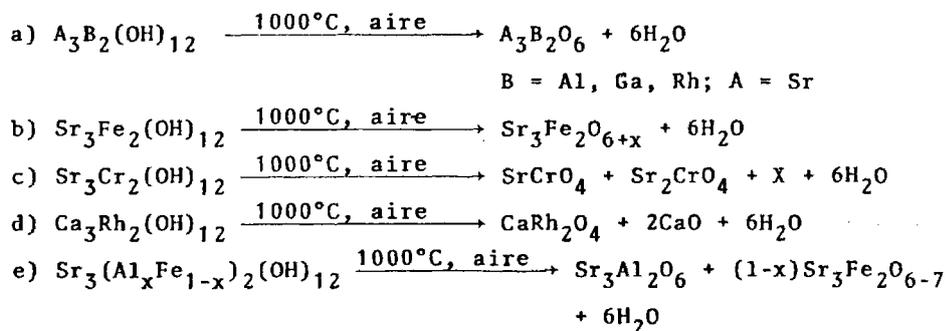


Fig. 6

V.3.3. Descomposición térmica de hidrogranates.

Se ha estudiado la descomposición térmica de los hidrogranates obtenidos en el curso del presente trabajo, efectuando tal descomposición por calefacción de las mismas durante 24 horas, a 1000°C y al aire, homogeneizando y recociendo posteriormente en las mismas condiciones durante 12 horas. Los diagramas de difracción de Rayos X obtenidos, que aparecen recogidos en la Tabla V-5, permiten establecer que las reacciones globales de descomposición que han tenido lugar son las siguientes:



Las pérdidas de peso observadas y calculadas para las diferentes reacciones aparecen en la Tabla V-4, siendo aceptable el acuerdo entre ambos datos en la mayoría de los casos.

En el caso de los hidrogranates de aluminio y galio, la concordancia entre pérdidas experimentales y teóricas es muy buena, debido a que los óxidos que se forman tienen una estequiometría bien definida al presentar estos cationes el único estado de oxidación posible, es tres.

En el caso del hidrogranate de hierro y estroncio, a esa temperatura tiene lugar la formación de la fase de RUDDLESDEN y POPPER $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6+x}$, $x < 1$, con lo que la pérdida de peso resulta menor que la máxima esperada si no se hubiese formado nada de hierro (IV).

TABLA V-4: Pérdidas de peso observadas y calculadas en la descomposición de hidrogranates a 1000°C al aire.

HIDROGRANATE	Δ exp. %	Δ calc. %	Producto de descomp.
$\text{Sr}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$	20,95	20.74	$\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$
$\text{Sr}_3\text{Ga}_2(\text{OH})_{12}$	18,02	17.81	$\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$
$\text{Sr}_3\text{Rh}_2(\text{OH})_{12}$	15,02	13.67-16.05	" $\text{Sr}_3\text{Rh}_2\text{O}_{6-7}$ "
$\text{Sr}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}$	16,20	15.90-18.67	$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6-7}$
$\text{Sr}_3(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2(\text{OH})_{12}$	x=0,2 16.90	19.05	$\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 +$
"	x=0.8 20.02	20.29	+ (1-x) $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6-7}$
$\text{Sr}_3\text{Cr}_2(\text{OH})_{12}$	10,80		$\text{SrCrO}_4 + \text{Sr}_2\text{CrO}_4 +$ +X
$\text{Ca}_3\text{Rh}_2(\text{OH})_{12}$	21.75	20.37	$\text{CaRh}_2\text{O}_4 + 2\text{CaO}$

En el caso estudiado, la formación de hierro (IV) es apreciable, ya que la fórmula a la que conduce el dato experimental de pérdida de peso sería $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6,89}$, muy próxima a la fase con teniendo sólo hierro (IV): $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$.

Algo análogo sucede en el caso del hidrogranate de estroncio-rodio, en el que la fórmula experimental sería $\text{Sr}_3\text{Rh}_2\text{O}_{6,43}$. Hay que hacer notar en este caso que, como ya se discutió anteriormente, el propio hidrogranate puede ser no estequiométrico, por la presencia de rodio (IV), con lo que el cálculo en este caso arrojaría un resultado ligeramente diferente.

En el caso de la descomposición del hidrogranate de rodio-calcio, no es posible efectuar cálculos tan detallados acerca de la estequiometría del compuesto. La presencia de óxido de calcio, debida a la inexistencia en el sistema Ca-Rh-O₂ de otras fases que CaRh_2O_4 , añade una nueva complicación en ese sentido, ya que su carbonatación o hidratación pueden ser una fuente de error importante en la evaluación de las pérdidas de peso. Sin embargo, y a pesar de todo ello, el acuerdo entre dato experimental y calculado para la pérdida de peso es aceptable. No parece que en este caso se haya formado Rh(IV).

La calefacción en las condiciones apuntadas del hidrogranate de cromo-estroncio conduce a la formación de una mezcla de cromatos, en los que el cromo ha pasado mayoritariamente a cromo(IV) y cromo (VI). En el complejo diagrama de rayos X obtenido, hemos podido identificar dos fases conocidas: se trata de los cromatos SrCrO_4 y Sr_2CrO_4 ; sin embargo quedan aún bastantes líneas por asignar. El diagrama de rayos X obtenido es idéntico al que presenta el producto de partida en la obtención del propio hidrogranate: una mezcla de óxidos de composición global " $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_6$ " preparada por calefacción a temperaturas superiores a 1000°C de Cr_2O_3 y SrCO_3 en la adecuada proporción. En este sentido, es interesante señalar que no es extraño el que se obtengan mezclas de fases a presión ambiente, ya que la fase del tipo RUDDLESDEN y POPPER, de composición $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_7$, y que es la

única que responde a la proporción de cationes 3:2, no ha podido ser preparada hasta el momento más que por aplicación de alta presión, por parte de KAFALAS, GOODENOUGH y LONGO (27). Naturalmente, y como en el caso del hidrogranate de hierro, la formación de compuestos con un estado de oxidación para el cromo mayor que el que éste presenta en el hidrogranate, provoca pérdidas de peso mucho menores que las esperadas.

Por último diremos que en el caso de los hidrogranates mixtos $Sr_3(Fe_{1-x}Al_x)_2(OH)_{12}$, $0 < x < 1$ la calcinación a $1000^\circ C$ al aire de los mismos, conduce a las mezclas correspondientes de óxidos, segregándose de nuevo las fases de estroncio-aluminio y estroncio-hierro tal y como lo hacían al intentar la preparación de óxidos mixtos. Dado que la formación de hierro (IV) implica una ganancia de peso, como hemos explicado antes, las pérdidas de peso observadas y calculadas son tanto mas proximas cuanto mayor es el valor de x .

TABLA V-5: Espaciados interplanares y parámetros reticulares obtenidos por difracción de Rayos X para los productos de descomposición de hidrogranates $A_3B_2(OH)_{12}$ al aire a 1000°C.

Sr ₃ Al ₂ O ₆ bibl. (23)			Sr ₃ Al ₂ (OH) ₁₂ -1000°C		Sr ₃ Ga ₂ O ₆ bibl.(24)			Sr ₃ Ga ₂ (OH) ₁₂ -1000°C	
hkl	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	hkl	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀
210	7.10	4	7.07	2	2.10	7.18	2	7.17	2
-	--	-	--	-	--	--	-	6.19	1
211	6.49	2	6.48	1	2.11	6.57	2	--	-
220	5.60	10	5.61	12	220	5.66	2	--	-
221	5.29	2	5.28	1	221	5.35	4	5.34	3
311	4.782	2	4.780	1	311	4.84	4	4.85	-
230	4.397	5	4.396	10	320	4.46	6	4.46	6
321	4.235	12	4.237	20	321	4.29	12	4.30	12
400	3.964	8	3.968	12	400	4.02	2	4.02	1
-	--	-	--	-	--	--	-	3.76	1
331	3.635	2	3.637	1	331	3.69	2	3.68	1
421	3.458	5	3.460	3	421	3.51	4	3.506	4
422	3.235	2	3.232	1	422	3.28	6	3.290	4

TABLA V-5: (Continuación)

Sr ₃ Al ₂ O ₆ bibl. (23)			Sr ₃ Al ₂ (OH) ₁₂ -1000°C		Sr ₃ Ga ₂ O ₆ bibl. (24)			Sr ₃ Ga ₂ (OH) ₁₂ -1000°C	
hkl	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	hkl	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀
430	3.171	2	3.171	2	430	3.22	2	3.214	2
432	2.943	3	2.944	3	432	2.984	4	2.982	3
-	--	-	--	-	-	--	-	2.971	4
521	2.892	5	2.897	5	521	2.936	6	2.940	4
440	2.799	100	2.801	100	440	2.845	100	2.847	100
620	2.506	8	2.510	10	522	2.798	10	--	-
-	--	-	--	-	-	--	-	2.724	4
621	2.476	3	2.479	2	630	2.395	4	2.396	1
444	2.286	15	2.290	25	444	2.321	4	2.322	3
642	2.118	10	2.120	10	650	2.061	6	2.051	6
800	1.981	30	1.983	50	800	2.011	30	2.013	60
840	1.771	6	1.774	8	832	1.833	4	1.836	4
844	1.6172	35	1.618	50	844	1.643	35	1.644	70
-	--	-	--	-	880	1.423	14	1.424	28
a = 15.8440(4) cúbico G.E. Pa3			a = 15.864		a = 16.095 cúbico			a = 16.105	

TABLA V-5 (continuación)

Sr ₃ Fe ₂ (OH) ₁₂ · 1000°C		Sr ₃ Fe ₂ O _{6+x} bibl. (34)		
d	I/I ₀	d	I/I ₀	hkl
--	--	13.5	10	003
--	--	10.0	2	004
5.03	6	5.04	7	008
3.80	9	3.79	6	102
		3.36	7	0012, 106
2.798	80	2.793	100	10 10
2.740	100	2.738	75	110, 111
2.707	40	2.708	75	112
--	--	2.642	2	114
--	--	2.521	2	0016
2.313	7	2.311	6	0014
2.123	22	2.123	25	0010
2.019	12	2.018	10	0020
1.934	30	1.936	45	200
1.907	17	1.916	3	0021
1.678	6	1.679	6	2010
1.658	7	1.657	1	217
1.624	10	1.624	6	1120
1.588	20	1.591	25	2110
1.579	17	1.575	5	1121
--	--	1.455	3	0027
--	--	1.432	3	1124

TABLA V-5 (continuación)

$\text{Sr}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12} \sim 1000^\circ\text{C}$		$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6+x}$ bibl. (34)		
d	I/I ₀	d	I/I ₀	hkl
1.398	4	1.398	8	<u>2117</u>
1.371	6	1.370	10	220

Tetragonal

G.E. P4 mmm

a = 3.874

C = 40.314

isoestructural con $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, tipo RUDDLESDEN y POPPER

TABLA V-5: (continuación)

Sr ₃ Rh ₂ (OH) ₁₂ -1000°C		"Sr ₃ Rh ₂ O ₆ "		Ca ₃ Rh ₂ (OH) ₁₂ -1000°C		CaRh ₂ O ₄ (bibl)(29)		
d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀	hkl
-	-	--	-	-	-	5.39	3	020
4.822	40	4.827	45	4.60	M	4.632	11	120
3.223	50	3.217	60	-	-	4.532	20	200
2.789	100	2.787	100	-	-	3.467	6	220
2.616	3	2.618	10	-	-	--	-	-
2.521	3	2.523	5	-	-	3.337	2	130
2.498	7	2.500	20	-	-	2.904	6	310
2.405	2	2.403	2	-	-	2.819	5	230
2.213	22	2.219	30	2.70	M	2.693	30	040
2.108	32	2.107	30	-	-	--	-	-
2.014	27	2.014	30	2.64	F	2.632	50	320
1.977	7	1.968	11	2.57	FF	2.576	75	140
1.824	10	1.827	8	-	-	--	-	-
-	-	1.705	8	-	-	2.558	-	201
1.682	11	1.680	16	2.31	D	2.312	10	240,330

TABLA V-S: (continuación)

Sr ₃ Rh ₂ (OH) ₁₂ -1000°C		Sr ₃ Rh ₂ O ₆		Ca ₃ Rh ₂ (OH) ₁₂ -1000°C		CaRh ₂ O ₄ (bibl)(29)		
d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀	hkl
1.609	18	1.609	25	2.27	D	2.269	6	400,131
1.548	12	1.547	11	--	-	2.119	2	311
						2.004	5	321
				1.98	D	1.902	10	141
				--	-	1.943	4	250
				1.85	M	1.853	23	331.241
				1.82	D	1.825	15	401
						1.799	7	411,060
				1.67	DD	1.668	5	260
				intensidades:		1.628	4	431
				FF = muy fuerte		1.546	10	360,511
				F = fuerte		1.529	7	
				M = media		1.510	13	
				D = débil		ortorrómbico		
				DD = muy débil		G.E Pnam - D _{2h} ¹⁶		
						a = 9.07; b = 10.77		
						c = 3.085		

TABLA V-6 (continuación)

Sr ₃ Cr ₂ (OH) ₁₂ -1000°C		SrCrO ₄ bibl.(30)		SrCrO ₄ bibl.(31)		SrCrO ₄ bibl.(32)		Sr ₂ CrO ₄ bibl.(33)	
d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀
-	--	5.05	20	5.04	8	-	-	5.01	20
4.37	12	-	-	-	-	4.45	30	--	-
4.35	12	-	-	-	-	-	-	--	-
3.71	9	3.70	35	3.71	-	-	-	3.66	20
-	-	-	-	3.692	30	-	-	--	-
3.44	10	3.453	80	3.442	75	3.485	16	3.44	20
3.41	10	-	-	-	-	-	-	--	-
-	-	-	-	-	-	-	-	3.34	60
3.26	13	3.26	100	3.252	100	-	-	--	-
3.11	100	3.130	20	3.122	16	3.168	20	--	-
-	-	-	-	-	-	-	-	3.05	40
2.99	40	3.006	55	2.999	25	2.974	16	--	-
2.88	17	-	-	-	-	-	-	-	-
2.80	85	-	-	-	-	2.791	100	2.892	100

TABLA V-6 (continuación)

Sr ₃ Cr ₂ (OH) ₁₂ -1000°C		SrCrO ₄ bibl.(30)		SrCrO ₄ bibl.(31)		SrCrO ₄ bibl.(32)		Sr ₂ CrO ₄ bibl.(33)	
d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀
2.25	8	2.243	8	-	-	2.257	6	-	-
-	-	2.235	30	2.234	10	-	-	-	-
2.18	8	-	-	-	-	2.178	25	2.190	10
-	-	-	-	-	-	-	-	2.163	20
2.15	7	2.145	6	-	-	2.140	20	2.140	50
2.08	45	2.063	30	2.060	14	-	-	2.091	50
2.02	6	2.044	4	-	-	-	-	2.049	80
1.98	10	-	-	1.980	6	-	-	2.007	40
1.97	8	1.969	25	1.969	16	-	-	1.987	10
-	-	1.953	25	1.950	12	-	-	-	-
1.92	7	-	-	-	-	1.927	50	-	-
1.89	5	-	-	-	-	-	-	1.903	40
1.86	30	1.858	18	1.848	8	-	-	1.854	60
1.77	3	1.786	18	1.784	16	-	-	1.758	10
1.67	16	1.68	16	1.674	6	1.662	30	1.672	90

V.4. BIBLIOGRAFIA

1. G.MENZER. Centralbl. Min. (A), 1925, 344-345.
2. Ibid. Z.Kristallogr., 63, 157-158. (1926).
3. Ibid. Z. Kristallogr., 69, 300-396, (1928).
4. F.BERTAUT et F.FORRAT. Comt. Rend. Acad. Sci., 243, 382-384, (1956).
5. J.E.GEUSIC, H.M.MARCOS and L.G.VAN UITERT, Appl. Physics Letters, 4, 182-184 (1964).
6. T.H.MAIMAN, Physics Today, 20, 24-28 (1967).
7. S.GELLER and M.A.GILLES, Acta Cryst., 10, 239 (1957).
8. B.FERRAND. These. Université Scientifique et medicale. Grenoble. 1976.
9. A.DURIF. Symposium on Solid State Physics in Electronics and Telecommunications. London. Acad. Press. 1959.
10. A.DURIF. Bull. Soc. Franc. Miner. Crist. 82, 285 (1959).
11. C.COHEN-ADDAD, P.DUCROS, A.DURIF, F.BERTAUT et A.DELAPALME, Le Journal de Phusique, 25, 478-483, (1964).
12. C.COHEN-ADDAD, P.DUCROS et F.BERTAUT, Acta Cryst., 23, 220 (1967).
13. E.P.FLINT, F.Cm.MURDIE and S.WELLS, J. Res. Nat. Bur. Stands, 26, 13 (1941).
14. A.PALBST, Amer. Miner. 27, 783, (1942).
15. A.S.BERGER, Khim. Tekhnol. Glizonema, 270-80, (1971).
16. J. ITO and C.FRONDEL, Amer. Min., 52, 1105-1106, (1967).
17. H.SCHWARZ, Z.Naturforsch., B.22, 554, (1967).
18. W.KWESTROO, H.C.A.VAN GEREN and H.A.M.VAN HAL, Mat. Res. Bull, 12, 161-164 (1977).
19. S.N.RUDDLESDEN and P.POPPER, Acta Cryst., 11, 54-55 (1958).
20. R.D.SHANNON and C.T.PREWITT, Acta Cryst. B25, 925 (1969).
21. M.B.BARDIN, Koord. Khim. 3(2), 247-251 (1977).
22. NBS. Mono.25, Sec. 10, 50 (1972) - ASTM File. 24-1186.
23. NBS. Mono.25, Sec. 10, 52 (1972) - ASTM File. 24-1187.
24. BRISI and MONTORSI. Atti. Accad. Science Torino, 101, 391 (1966-67). ASTM File 24-1200.

25. P.MONDAL and J.W.JEFFREY, *Acta Cryst.* B.31, 689 (1975).
26. L.VEGARD, *Z.Phys.* 5, 393 (1921).
27. J.A.KAFALAS and J.M.LONGO, *J. Sol. St. Chem.* 4, 55-59 (1972).
28. C.BRISI, *Ricerca Scientifica*, 24, 1858, (1954).
29. J.PREUDHOMME, *Compt. Rend. Acad Sci.Ser. C* 271 (17) 1073-5 (1970).
30. PISTORIUS, *Z. Krist.* 117 259-271 (1962) ASTM - File 15- 356.
31. *Ibid.* ASTM - File. 368.
32. *Ibid.* ASTM - File. 15- 377.
33. WILHELMI, *Arkiv. Kemi*, 26, 2, 157 (1967) ASTM - File 19- 1206.
34. LUCCHINI et al., *Acta Cryst.*, B29 2356 (1973). ASTM - file.
26 - 981.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Las investigaciones realizadas, que han sido descritas en las páginas anteriores, permiten extraer una serie de conclusiones, de entre las cuales merece la pena destacar las siguientes:

- 1.- En la descomposición térmica de los geles de óxido de rodio la textura porosa se incrementa para temperaturas de tratamiento de hasta 275°C, obteniéndose así materiales que poseen áreas externas del orden de 80 m²/gr y volúmenes de poros de unos 0.02 cm³/gr.

En el curso de este tratamiento se pone así mismo de manifiesto, hacia unos 600°C, una composición próxima a la del monohidrato Rh₂O₃.H₂O. Este material es sin embargo amorfo y no ha podido ser cristalizado ni siquiera a presiones del orden de 80 Kbar y temperaturas de 600°C. A la temperatura de 750°C y presión atmosférica se produce una transformación exotérmica desorden → orden acompañada de la pérdida de agua, siendo el producto la fase corindón Rh₂O₃.

- 2.- Las condiciones óptimas de obtención del monohidrato cristalino -que es en realidad un oxihidróxido: Rh₂O₃.H₂O < > RhOOH- se consiguen por medio de la síntesis hidrotermal y en un amplio margen de pH: 1 a 14. En condiciones parecidas, pero con ácidos oxidantes hemos podido preparar el dióxido que hasta ahora sólo había sido obtenido con muy alta presión de oxígeno.

- 3.- El oxihidróxido obtenido es en realidad un compuesto no estequiométrico cuya composición varía en función de las especies Rh²⁺ ó Rh⁴⁺, estudiadas por medio de RPE. La presencia de estas especies paramagnéticas depende a su vez de las características oxidorreductoras del medio de reacción.

- 4.- Las interrelaciones e interconversiones existentes entre estas dos fases han sido estudiadas ampliamente y un resumen de las mismas aparece en la figura 6 del capítulo III, página 126.
- 5.- Se ha efectuado también la síntesis por vía hidrotermal de una serie de hidrogranates, de fórmula $A_3B_2(OH)_{12}$, donde A = Ca, Sr y B = Al, Cr, Fe, Ga y Rh, de entre los que los compuestos de rodio no habían sido preparados hasta ahora. Así mismo se han preparado soluciones sólidas entre los hidrogranates de Sr y Fe y los de Sr y Al, en todo el margen de composiciones, indicando su análisis estructural que se cumple la ley de Vegard.

