

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



TESIS DOCTORAL

**Síntesis a altas presiones y temperaturas de óxidos en el
sistema Ru-Rh-02**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Pilar Herrero Fernández

DIRECTOR:

Miguel Ángel Alario Franco

Madrid, 2015

Pilar Herrero Fernández

10.371
58-80



x-53-044.101-1

SINTESIS A ALTAS PRESIONES Y TEMPERATURAS
DE OXIDOS EN EL SISTEMA $R_u-R_h-O_2$

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1980

© Pilar Herrero Hernández

Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1980

Xerox 9200 XB 480

Depósito Legal: M-11884-1980

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid y en los laboratorios de Química Inorgánica "Elhuyar" del CSIC, a cuyo Director expresamos aquí nuestro agradecimiento.

Asimismo, quiero manifestar mi gratitud al Profesor M.A. Alario Franco, Director de esta Tesis. Sus orientaciones y sugerencias han sido decisivas en la realización de este trabajo.

También quiero expresar mi gratitud al Profesor J.C. Joubert, por las facilidades concedidas para trabajar en los laboratorios de cristalografía del C.N.R.S. (Grenoble), y a M. Perroux por su ayuda técnica en la utilización de los equipos.

Quiero también agradecer a Alfonso Delgado, Blanca López y Santiago de Pedro, la ayuda prestada en diferentes aspectos técnicos de este trabajo, así como a los compañeros de este Departamento.

I N D I C E

I. INTRODUCCION	1
II. PARTE EXPERIMENTAL	6
II.1. Preparación de muestras	7
II.1.1. Obtención de monocristales de RuO_2 por transporte químico en fase de vapor ..	7
A) Descripción del aparato utilizado .	10
B) Método preparativo	13
II.1.2. Reducción de óxido de rutenio mediante rutenio metálico	14
II.1.3. Preparación de óxidos mixtos de Ru y Rh	15
II.2. Caracterización de las muestras	29
II.2.1. Difracción de rayos X	29
II.2.2. Microscopía electrónica	30
II.2.3. Microsonda electrónica	31
III. RESULTADOS Y DISCUSION	33
III.1. Caracterización de los productos obtenidos en las reacciones de transporte químico	34

III.2. Reducción del RuO_2 mediante Ru metálico	39
III.3. Síntesis de óxidos mixtos de Ru y Rh a partir de los óxidos binarios (RuO_2 y Rh_2O_3) en vacío	44
III.4. Síntesis de óxidos mixtos de Ru y Rh a presión atmosférica	58
III.4.1. A partir de los óxidos binarios simples RuO_2 y Rh_2O_3	58
III.4.2. Por coprecipitación en forma de geles hidratados y posterior calcinación ..	62
III.5. Síntesis de óxidos mixtos de Ru y Rh a presiones y temperaturas elevadas	81
III.5.1. Síntesis a 50 Kbar y 1000°C	81
III.5.2. Síntesis a 40 Kbar y 900°C	84
III.5.3. Síntesis a 60 Kbar y 1000°C	86
III.6. Análisis de la distorsión observada en la estructura rutilo	101
IV. DESORDEN ESTRUCTURAL EN EL Rh_2O_3	111
V. RESUMEN GENERAL Y CONCLUSIONES	127
VI. BIBLIOGRAFIA	131

I. INTRODUCCION.

El estudio de los óxidos de los elementos de transición ha alcanzado un considerable desarrollo en los últimos años y ello es debido, tanto a la importancia de sus aplicaciones como al enorme interés y variedad de sus propiedades físico-químicas. Dentro de esta amplia parcela de la Química Inorgánica, los estudios de las variaciones de composición ocupan actualmente un lugar de importancia, por cuanto los cambios en la estequiometría van acompañados, sistemáticamente, de cambios en las propiedades. Así, por ejemplo, son bien conocidas las variaciones en las propiedades del sistema $\text{TiO}_2\text{-Ti}_2\text{O}_3$, que se expresa en la actualidad como $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-p}$, al ir evolucionando los parámetros n y p en función de la presión del oxígeno (1). Análogamente, se producen muy sutiles cambios estructurales y de las propiedades, al introducir en la red cristalina de un sólido iónico, iones aliovalentes de otro elemento, como resulta en sistemas ternarios del tipo $\text{Ti}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_{2-y}$ (2). Ambos sistemas, y varios más, como $\text{VO}_2\text{-V}_2\text{O}_3$ (3), $\text{CrO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (4), $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (5,6), $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (7,8) y $\text{TiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$ (9), entre otros, se caracterizan, desde el punto de vista estructural, por la existencia de una estructura tipo rutilo en la que las variaciones de composición se acomodan, al menos a partir de un cierto margen en el que $y \geq 0,03$, no por defectos puntuales, esto es, no por medio de defectos clásicos (10), sino por defectos extensos y en particular por planos CS (11). Las razones de este comportamiento permanecen oscuras, aunque se han efectuado intentos de correlacionar la formación de estos defectos extensos con la formación de enlaces M-M (12) o, al menos, con una cierta tendencia a ello (4), con las propiedades dieléctricas del sólido (13) o con la polarización (14). En cualquier caso, antes de poder explicar con detalle estas razones pa-

rece evidente que uno de los aspectos que posee más interés es el de acumular información de este tipo. En otras palabras, de estudiar sistemas de óxidos que en combinaciones adecuadas den lugar a soluciones sólidas o fases de composición variable, comprobando si estas variaciones de composición se acomodan por defectos clásicos o de otro tipo. Dentro de los óxidos isoestructurales con el tipo rutilo, es de destacar que los únicos bien estudiados dentro de este contexto pertenecen a elementos de la primera serie de transición.

Dentro de la segunda y tercera serie de transición es conocido que los óxidos MoO_3 y WO_3 acomodan las variaciones de composición por defectos extensos basados en las estructuras tipo trióxido de renio (15, 16); sin embargo, no se han realizado hasta la fecha estudios de sistemas de óxidos binarios o ternarios de elementos de la segunda y tercera serie de transición que posean la estructura tipo rutilo. Dentro de los elementos de este tipo, y en la segunda serie de transición se conocen dióxidos de todos los elementos excepto del paladio y la plata, y ello por razones que resultan comprensibles dentro del contexto de su química (17, 18) y en particular por la inestabilidad de los iones Pd(IV) y Ag(IV) . El dióxido de circonio también se excluye por cristalizar en varios polimorfos, ninguno de los cuales es próximo al rutilo sino al tipo estructural fluorita (19, 20). De los cinco dióxidos restantes, el de tecnecio (21) (22) queda excluido por razones obvias, y de los demás, NbO_2 y MoO_2 tampoco son buenos candidatos, por cuanto ambos cristalizan en estructuras tipo rutilo distorsionadas y sus estados de oxidación (III) son poco o nada estables en presencia de oxígeno (23). Parece claro pues, que dentro de la segunda serie de transición, RuO_2 y RhO_2 , son candidatos óptimos -

por cuanto ambos cationes adoptan con facilidad los estados de oxidación (III): el rutenio en, por ejemplo, LaRuO_3 (24) y el rodio en su sexquióxido, Rh_2O_3 , que es su óxido más estable. No obstante, dado que el dióxido de rodio requiere para su síntesis una muy elevada presión de oxígeno, del orden de 65 Kbar (25) y, teniendo en cuenta que, de acuerdo con varios autores (26), el RuO_2 presenta en general deficiencia de oxígeno, parece ser éste el candidato idóneo para nuestro estudio. En cualquier caso, todos los óxidos de los metales de la denominada mena del platino son poco estables; son menos estables que, por ejemplo, los de los restantes elementos de transición, hecho que es un reflejo más de la denominada nobleza de estos metales (26) y se descomponen en general con bastante facilidad, aunque a temperaturas relativamente elevadas, en un margen relativamente estrecho de esta magnitud, así por ejemplo, el RuO_2 se descompone a unos 1000°C en metal y es difícil detenerse en etapas intermedias. Por este motivo, en el presente trabajo se ha abordado un estudio sistemático del óxido de rutenio y posibles óxidos de composición variable del tipo RuO_{2-x} y asimismo del sistema $\text{RuO}_2\text{-Rh}_2\text{O}_3$ que, "a priori", resulta más controlable en cuanto a los estados de valencia de los cationes.

Por otra parte, dado que la presión tiene una enorme influencia sobre las estructuras cristalinas de los compuestos inorgánicos se ha efectuado la síntesis a altas presiones y elevadas temperaturas de óxidos mixtos del tipo $\text{Ru}_x\text{Rh}_{1-x}\text{O}_{2-y}$ a presiones de hasta 60-kbar.

La instrumentación utilizada en nuestro estudio incluye un amplio conjunto de técnicas experimentales entre las que destacan:

sistemas de alta presión, transporte en fase de vapor, difracción de Rayos X, microscopía y difracción de electrones y microscopía de ba - rrido combinada con una microsonda electrónica.

Dicho estudio nos ha permitido establecer un esquema ini cial del diagrama de fases Rutenio-Rodio-Oxígeno en función de la pre sión mecánica y la temperatura.

II. PARTE EXPERIMENTAL.

II.1. PREPARACION DE MUESTRAS Y DESCRIPCION DE LAS TECNICAS EXPERIMENTALES UTILIZADAS.

II.1.1. Obtención de monocristales de RuO₂ por transporte químico en fase de vapor.

En un espacio de reacción, en el cual existe un gradiente de temperatura, si un sólido o un líquido migran reversiblemente desde un punto 2 a un punto 1 con temperaturas T_2 y T_1 , puede ser debido a dos causas distintas: un proceso de sublimación o una reacción de transporte químico.

La diferencia entre ambos procesos puede ponerse de manifiesto mediante cálculos termodinámicos, o si se carece de datos, mediante un estudio experimental del equilibrio. Existen observaciones bastante simples que nos permiten determinar claramente cual de los dos procesos tiene lugar:

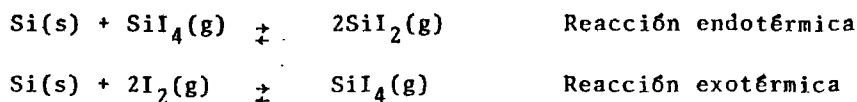
a) Las sustancias químicamente transportables no poseen una presión de vapor apreciable a las temperaturas de trabajo (27).

b) Las reacciones de sublimación pueden ocurrir tanto en vacío como en presencia de otro componente (28).

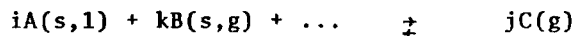
c) Las reacciones de transporte por el contrario requieren siempre la presencia de un agente transportador (27).

d) Todos los procesos de sublimación son endotérmicos. El sólido o líquido se evapora en la zona más caliente T_2 y se deposita en la más fría T_1 . Por tanto cuando en un gradiente de temperatura, un sólido migra de la zona más fría T_1 a la más caliente T_2 , se trata siempre de un transporte químico.

Como convenio utilizaremos los símbolos T_2 y T_1 para las temperaturas del gradiente, correspondiendo al símbolo 2 a la zona más caliente, de manera que si el transporte se verifica de T_2 a T_1 la reacción que ocurre es endotérmica y si es de T_1 a T_2 es exotérmica.



Sobre la base de estas ideas, podemos definir las reacciones de transporte como "aquellas en las cuales una sustancia A (sólida o líquida) reacciona con un agente externo de manera reversible para formar exclusivamente productos en fase de vapor, los cuales experimentan a su vez la reacción inversa en otra zona del sistema dando lugar al producto inicial A generalmente en estado cristalino".



Podemos distinguir entre procesos en los cuales el transporte tiene lugar por medio de una corriente o flujo del agente transportador -sistema abierto- o bien cuando el transporte se realiza por difusión o convección térmica, sistema cerrado.

- Sistema abierto (27).

Si el agente de transporte B es gaseoso a temperatura ambiente, por ejemplo oxígeno en el caso del transporte de un óxido metálico, podemos utilizar para las reacciones la siguiente técnica experimental (fig. 1).

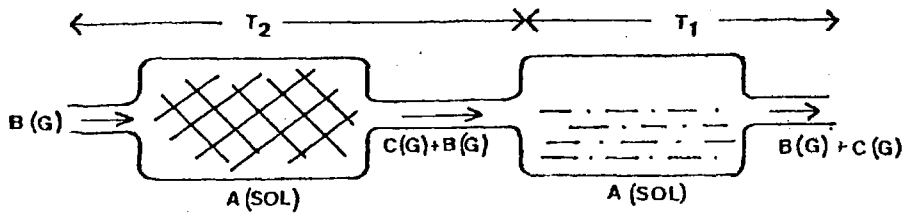
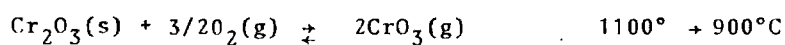


Fig. 1. Esquema de un sistema abierto de transporte en fase de vapor.

Este sistema se utiliza cuando la reacción heterogénea - directa sólido-gas es cinéticamente fácil.

La sustancia A se suele colocar en una navecilla y ésta a su vez en un tubo. El gas B pasa sobre el sólido, obteniéndose idealmente un estado de equilibrio. En otro lugar del tubo calentado a distinta temperatura es donde se deposita el sólido A transportado, ya que a esa otra temperatura rigen condiciones de equilibrio diferentes, en la que las fases termodinámicamente estables son el sólido transportado y el gas, mientras que a la temperatura de la zona A la fase termodinámicamente estable es el compuesto volátil.

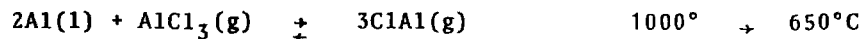
Un ejemplo típico de la aplicación de este método es el transporte del óxido de cromo:



Si por el contrario la volatilización del agente transportador es apreciable sólo a temperaturas elevadas, se puede recurrir a la utilización de un gas inerte como Ar y en algunos casos N_2 pa

ra arrastrarlo. En estas condiciones se hace pasar el gas sobre el sólido A, se produce la reacción a T_1 y el transporte, y al final del sistema se produce la reacción inversa.

Esta técnica se ha mostrado de gran utilidad en casos como el transporte de aluminio en una corriente de Cl_3Al arrastrada por medio de Ar:



- Sistema cerrado (27)

Para fines preparativos es más corriente utilizar ampollas cerradas. Estas son muy útiles en el caso de que existan varias fases estables de un mismo elemento a las temperaturas de trabajo, como por ejemplo en el sistema Vanadio-Oxígeno, donde se conocen entre las fases VO_2 y V_2O_3 las que poseen composiciones dadas por las fórmulas empíricas $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ con $n = 3-8$ (3,29). En estos casos, además de utilizar un sistema cerrado es necesario hacer vacío para evitar la reacción con oxígeno que podría hacer cambiar la composición.

El transporte que tiene lugar en los sistemas cerrados se produce debido al movimiento del gas por difusión, por convección térmica o por ambos a la vez.

A) Descripción de la técnica utilizada.

Para llevar a cabo las reacciones de transporte hemos utilizado un sistema abierto. El aparato utilizado, (Fig. 2), consiste esencialmente en un sistema para purificar y secar la corriente de oxi-

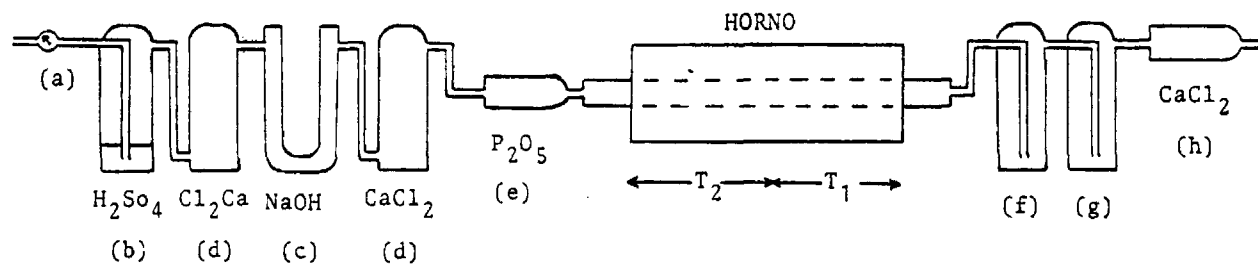


Fig. 2. Esquema del aparato utilizado para las reacciones de transporte.

geno, que permita controlar el flujo del mismo, y un horno de gradiente, de tubo horizontal, con dos zonas que pueden ser sometidas a un cuidadoso control de temperatura. Este control se ha conseguido mediante dos reguladores guiados por dos termopares de Pt-Pt/Rh 10%. El calibrado de estos termopares se llevó a cabo utilizando el punto de fusión del Sn como patrón.

El recinto en el cual tiene lugar la reacción de transporte es un tubo de cuarzo de 30 mm. de diámetro y 700 mm. de longitud, que está dispuesto en el interior del horno y dentro del cual está colocado otro tubo también de cuarzo, escindido horizontalmente en dos mitades cuya misión consiste en facilitar la separación de los cristales formados que suelen adherirse fuertemente a las paredes. Ambas mitades se mantienen unidas entre sí, durante la experiencia, por medio de un hilo de Pt arrollado exteriormente en ambos extremos.

En el interior de este último tubo se coloca el material a transportar dispuesto en una navecilla y a continuación se somete la que ha de ser zona de depósito de los cristales a una elevada temperatura con objeto de conseguir su purificación. Acto seguido se comienza a pasar corriente de oxígeno, cuyo flujo puede regularse con un caudalímetro (a), purificado por medio de los depósitos (b), (c), (d), (e), con ácido sulfúrico, hidróxido sódico, cloruro cálcico y pentóxido de fósforo respectivamente. A continuación se regula el gradiente de temperatura adecuado a la experiencia.

Con el fin de recoger la fracción de producto que pudiera escaparse al exterior se dispone al final de dos trampas (f) y (g) a temperatura ambiente y por último un tubo de CaCl_2 (h) para evitar la entrada de humedad al recinto.

Debido a la toxicidad de los óxidos volátiles de los metales de la mena del Pt y en concreto de los óxidos de Ru y Rh la salida del aparato se conecta a un extractor.

La experiencia termina cuando no queda sólido a transportar en la navecilla.

B) Método de preparación.

En el presente trabajo hemos puesto a punto la técnica de crecimiento de cristales por transporte en fase de vapor y efectuado la preparación de monocristales de RuO_2 , utilizando oxígeno como agente transportador.

Los productos de partida utilizados para la síntesis han sido Ru y RuO_2 , ROC/RIC 99.9% de pureza, ambos en polvo.

Las experiencias se han realizado en el aparato descrito anteriormente, Fig. (2). La única diferencia entre ellas ha sido utilizar como productos de partida el metal o el óxido. En ambos casos se colocaron 0.5 g. del material correspondiente en una navecilla de cuarzo situada en la zona caliente del horno. Las temperaturas finales de trabajo fueron 975°C en T_1 y 1190°C en T_2 , calentándose primero la zona fría T_1 con el fin de eliminar posibles impurezas. El tiempo de reacción fue de 3 días, al cabo de los cuales se dejó enfriar el horno hasta temperatura ambiente. En este momento se cerró el flujo de oxígeno.

Al término de las experiencias, se separaron de las paredes del tubo escindido numerosos cristales, no sólo en la zona correspondiente a la de temperatura más baja, sino en varias zonas del tubo.

Este hecho se puede atribuir, por una parte, a que el gradiente de temperatura no era uniforme y, por otra, a que posiblemente el flujo de oxígeno no se mantuvo perfectamente constante a lo largo de la experiencia.

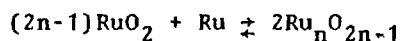
El rendimiento obtenido tanto a partir de rutenio metálico como del óxido ha sido similar en ambos casos. La reacción de transporte no fue total ya que en la navecilla quedó siempre una cierta cantidad de dióxido de rutenio.

Los cristales de óxido de rutenio una vez caracterizados se trataron en vacío dinámico (10^{-3} mm. de Hg) a temperaturas de 700°C y 790°C durante 1 y 5 horas respectivamente.

II.1.2. Reducción de óxido de rutenio mediante rutenio metálico.

Con el fin de comprobar la posible existencia en el sistema Ru-O₂ de otros óxidos, por analogía con lo que ocurre en los de otros elementos de transición (30) intentamos su obtención por reducción del óxido de rutenio mediante el metal.

Las preparaciones efectuadas se hicieron de acuerdo con el siguiente esquema de reacción:

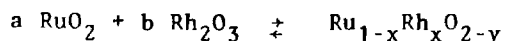


Las cantidades necesarias para obtener de 0.50 a 1 g. de producto final (Ru_nO_{2n-1}), se introdujeron después de homogeneizadas, en ampollas de cuarzo, que fueron cerradas al soplete previa evacua-

ción en un aparato de vacío (10^{-2} - 10^{-3} mm. de Hg). Estas ampollas después de sometidas a periodos de calefacción que oscilan entre 10 y 20 días y temperaturas comprendidas entre 700°C y 1100°C , se enfriaron rápidamente por inmersión de N_2 líquido.

II.1.3. Preparación de óxidos mixtos de Ru y Rh.

Todas las muestras se han preparado por reacción en estado sólido, a partir de los óxidos binarios correspondientes RuO_2 y Rh_2O_3 . En todos los casos se ha seguido el esquema de reacción siguiente:



donde b , siempre se ha mantenido constante e igual a la unidad, y se ha variado a para valores comprendidos entre $0,5 \leq a \leq 48$, que corresponden a porcentajes de óxido de rodio (III) de un 80% a un 4%.

Con el fin de analizar la influencia de la presión, se han efectuado:

- A) Síntesis a baja presión.
- B) Síntesis a presión atmosférica.
- C) Síntesis a alta presión.

A) Las síntesis a baja presión se han realizado a partir de mezclas de los óxidos correspondientes, bien usados directamente en su forma comercial, o bien, obtenidos por calefacción durante 24 horas a 900°C de los cloruros correspondientes. Estas mezclas fueron evacua-

das en ampollas de cuarzo (10^{-2} - 10^{-3} mm. de Hg) y sometidas a tratamiento térmico, a temperaturas de 900°C , durante tiempos de 10 a 12 días.

B) En las reacciones a presión atmosférica se han seguido dos métodos de preparación:

- Calefacción directa de los óxidos en crisoles de porcelana. Por este procedimiento se han preparado dos series de óxidos: la serie B, que abarca un rango de composición comprendido entre un 4.77% y un 79.16% de óxido de rodio (III) y la serie C, con contenidos en Rh_2O_3 que van desde un 3.82% a un 65.61%. Las preparaciones correspondientes a la primera serie se han calentado a 950°C durante 7 días, y los de la serie C a 1000°C durante 4 días.

- Coprecipitación mediante NH_4OH ($\text{pH} \approx 9$) de soluciones acuosas de los cloruros correspondientes y posterior tratamiento térmico. La composición de las muestras de este grupo, serie G, está comprendida entre un 24.12% y un 65.61% de óxido de rodio. Las preparaciones han sido tratadas a temperaturas de 800° , 900° y 1000°C durante periodos de tiempo que oscilan entre 72 y 96 horas.

C) En los procesos realizados a alta presión, se han tratado directamente las mezclas de los óxidos de partida a presiones comprendidas entre 40 y 60 Kbar (*) y temperaturas de 900°C y 1000°C . El margen de composición de las muestras, serie P, oscila entre un 4.77% y un 48.81% de óxido de rodio.

(*) 1 BAR = 0.98 atmósferas.

Todas las experiencias se han realizado en un aparato tipo "BELT" modificado, (fig. 3), que ha sido previamente calibrado para presión y temperatura. Las muestras se compactan en una cápsula de platino a unas 10 Tm/cm^2 y a continuación se calientan bajo presión por un periodo de 1 hora. El producto de la reacción a alta presión y alta temperatura se enfría rápidamente hasta temperatura ambiente, cortando bruscamente la corriente de calefacción.

El aparato utilizado se describe en el apartado II.1.4.

Los productos de partida utilizados han sido:

- RuO_2 : ROC/RIC 99.9%. El análisis por R-X muestra una fase muy poco cristalina.
- Rh_2O_3 : ROC/RIC 99.9%. Mediante la difracción de R-X se detecta una mezcla de las formas alta y baja temperatura de este óxido de muy baja cristalinidad.
- RuCl_3 : JONHSON-MATTHEY CHEM. UTD. Se ha utilizado en algunos casos la forma α de este haluro, soluble en agua y en alcohol (31).
- RhCl_3 : PROLABO. Por calefacción (900°C ; 24 horas) obtenemos siempre la forma alta temperatura del óxido.
- Ru : ROC/RIC 99.9%. En ocasiones se ha obtenido el óxido binario RuO_2 , directamente del metal, calentando este en corriente de oxígeno a una temperatura = 1000°C .

II.1.4. Alta presión (32), (33), (34).

La aplicación de altas presiones en química preparativa se conoce desde hace muchos años. Uno de los ejemplos más antiguos y de mayor importancia industrial fue la síntesis del amoníaco por HABER en 1913.

El uso más efectivo de las altas presiones en reacciones en estado sólido ha sido la inducción de transformaciones estructurales en compuestos que existen a presión y temperatura ambiente. Muchas de las transformaciones a alta presión y alta temperatura son reversibles y no se pueden mantener por enfriamiento rápido a presión atmosférica. Este tipo de transformaciones se detecta normalmente observando bajo presión alguna propiedad física, como por ejemplo la resistividad eléctrica. Los aparatos que permiten la síntesis y estudio conjunto de transformaciones reversibles, son muy variados ya que están concebidos para experiencias particulares. Actualmente se pueden medir, hasta presiones de 100 Kbar propiedades térmicas, ópticas, magnéticas y estructurales tanto a alta como a baja temperatura.

Afortunadamente hay un gran número de transformaciones, cuyas formas alta presión-alta temperatura, son estables o metaestables a presión y temperatura ambiente. En estos casos, el problema es mucho más simple ya que los productos obtenidos se pueden analizar por métodos convencionales.

Podemos decir en general que el estado sólido encuentra en la utilización conjunta de altas presiones y altas temperaturas una serie de nuevas y variadas posibilidades de síntesis. Se puede es

perar un aumento en la coordinación, cambios en la estructura relacionados con el aumento de las repulsiones catiónicas, estabilización tanto de estados de oxidación altos (Fe^{4+} , Ni^{3+} , Cu^{3+}) como intermedios (Cr^{4+} , Cr^{5+}), aumento del rango de homogeneidad de fases no estequiométricas y formación de fases estabilizadas por enlaces metal-metal.

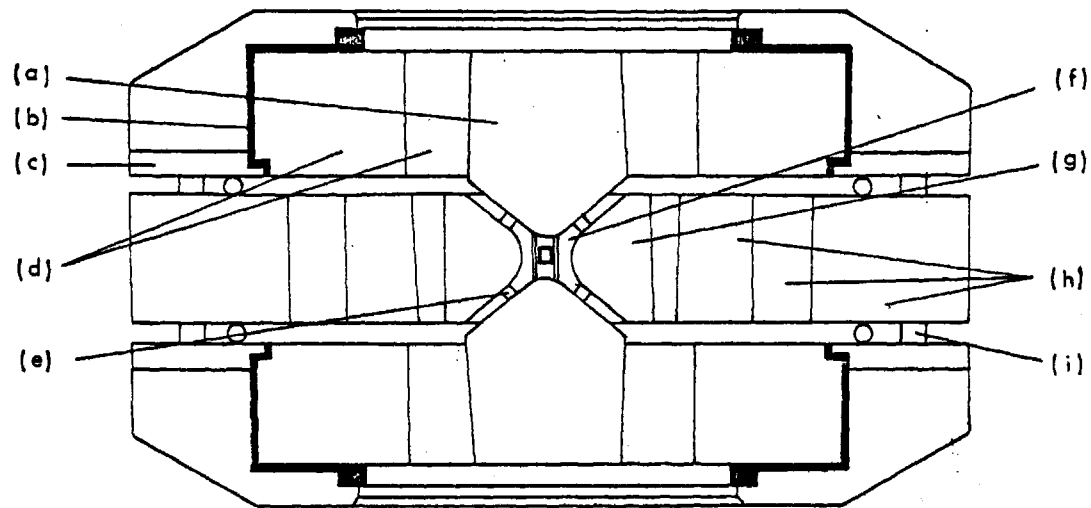
A) Descripción de la técnica experimental.

El principio de la síntesis bajo alta presión es muy simple: el producto o productos de partida, se comprimen mecánicamente mediante aparatos apropiados e inmediatamente después se someten a tratamiento térmico. Después de un periodo de calefacción, bajo presión, que suele oscilar entre los 30 minutos y una hora, se hace descender rápidamente la temperatura (velocidad $\approx 400^\circ\text{C Sec}^{-1}$) antes de llevar el conjunto a la presión ordinaria.

El aparato utilizado por nosotros, pertenece a los llamados del tipo BELT (35). El primero de ellos, construido por HALL en 1964, es probablemente el aparato de alta presión y temperatura que más éxito ha tenido. Fue en él donde se realizó por primera vez la síntesis del diamante a partir del grafito. El utilizado por nosotros en nuestras experiencias, BELT X (36), debe su nombre a la forma en X de su célula. A continuación describimos sus características generales:

- BELT X (Fig. 3):

Está constituido esencialmente por una célula (f) de material deformable contenida en una cámara anular (g) soportada por dos pistones cilindrocónicos (a). El material de que están formados



- | | |
|--|---|
| a. Pistón | e. Junta antiextrusión |
| b. Aislante | f. Célula |
| c. Anillo de dirección | g. Cámara |
| d. Abrazaderas externa e interna
del pistón | h. Abrazaderas interna,intermedia
y externa de la cámara |
| | i. Vástagos de dirección |

Fig. 3. Sección transversal de un aparato BELT X 12.5 mm.

(g) y (a) es carburo de tungsteno con un contenido en cobalto de un 8% a un 10% para la cámara y de un 6% para los pistones. Esta cantidad, ha sido objeto de numerosos estudios, ya que tanto un exceso como un defecto de cobalto puede provocar deformaciones en un caso y roturas en el otro.

Es necesario que el desplazamiento de los pistones sobre la cámara cuando se aplica la presión, sea perfectamente rectilíneo, con el fin de evitar toda ruptura de las juntas debido a deformación no simétrica. Para ello, se aseguran los pistones a la abrazadera externa (h) de la cámara, con cuatro vástagos de acero (i), que se ajustan a su vez en agujeros taladrados en el anillo de dirección (c).

El conjunto de los pistones y las abrazaderas (d) está situado entre el anillo de dirección y un revestimiento de alpaca y aislado eléctricamente del conjunto de dirección, sirviendo así para hacer llegar la corriente al horno interno de la célula. Todo ello está introducido en una prensa de 300 toneladas.

- CELULA (Fig. 4):

El material de que está constituida es pyrofilita, un silicato de aluminio hidratado natural. Este compuesto se utiliza universalmente en los sistemas de alta presión que operan en estado sólido, en razón de sus propiedades mecánicas y de su resistencia a la temperatura. La célula, que es el transmisor de la presión a la muestra, se ajusta perfectamente a la forma de los pistones y de la cámara. Durante la subida de presión la célula se rompe oponiéndose a la extrusión de la parte central y el flujo de la pyrofilita se limita mediante una junta de teflón.

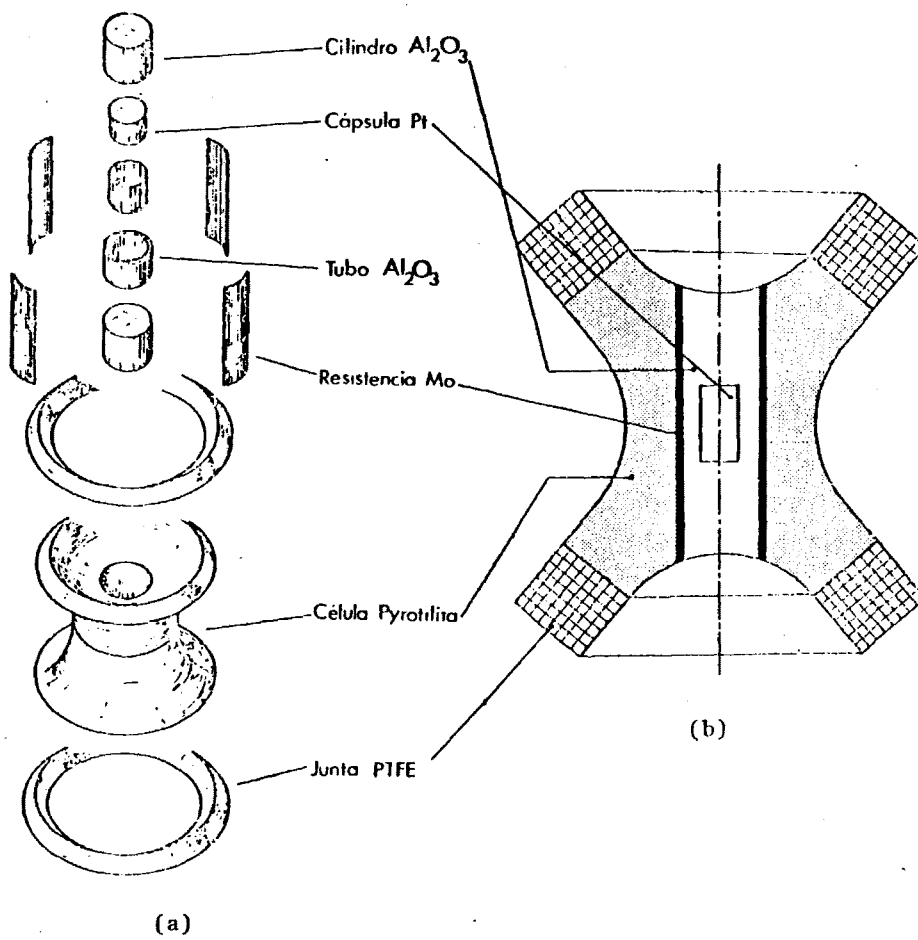


Fig. 4. Célula de la cámara: a) Conjunto de los elementos.
b) Sección transversal.

En el interior de la célula, se colocan la muestra en una cápsula de platino y el horno. Ya que el gradiente de presión es importante en el interior de la célula -el máximo de la presión se encuentra en su centro- el volumen útil de la muestra es necesariamente pequeño con respecto al tamaño de la célula. Si se intenta introducir una muestra demasiado voluminosa, ésta, que tiene propiedades distintas de la pyrofilita, provoca un desequilibrio en el interior de la célula, que podría llevar a una explosión de las juntas de teflón.

En la BELT X, de 12.5 mm., el diámetro máximo de la cápsula de platino es de 3 mm., lo que supone un volumen total de unos 35 mm³.

El horno utilizado es de molibdeno. El grafito presenta a priori más ventajas, debido a su gran resistividad, pero tiene el inconveniente de que es difícil hacer resistores suficientemente delgados y con resistencias de valor reproducible. Entre los metales refractarios, el molibdeno, presenta dos ventajas: su punto de fusión muy elevado (2500°C) y sus excelentes propiedades mecánicas que permiten su utilización en láminas muy delgadas.

Es mejor utilizar para el horno dos semicilindros en vez de un cilindro único para simplificar el montaje de la célula. Esto permite además introducir un termopar para el calibrado de la temperatura. Para evitar que el horno se cortocircuite por la cápsula metálica se aísla ésta por medio de cilindros de alúmina (sinterizada a 1200°C) de 1 mm. de pared. El espacio que queda libre entre los pistones y la muestra, se rellena con cilindros de este mismo material.

- CALIBRADO

a) De la presión.

Ya que no es posible medir directamente la presión de la muestra durante una experiencia, es necesario conocer la relación entre la presión real y alguna magnitud física. Las únicas medidas posibles son la presión de aceite en el elevador de presión, las deformaciones mecánicas de cilindros metálicos -calibrados previamente- o bien cambios en la resistividad eléctrica de algunos materiales.

El sistema utilizado para calibrar ha sido este último. Se basa en el hecho de que algunos metales presentan discontinuidades en la resistividad en un rango de presión de 0 a 100 Kbar. En la tabla siguiente se resumen los valores aproximados a los cuales tienen lugar las transiciones (37)

$\text{Bi}_{\text{I}} \rightarrow \text{II}$	24 Kbar
$\text{Bi}_{\text{II}} \rightarrow \text{III}$	28 Kbar
$\text{Tl}_{\text{II}} \rightarrow \text{III}$	35 Kbar
$\text{Ba}_{\text{I}} \rightarrow \text{II}$	53 Kbar
$\text{Bi}_{\text{III}} \rightarrow \text{V}$	74 Kbar
$\text{Sn}_{\text{I}} \rightarrow \text{II}$	100 Kbar
$\text{Ba}_{\text{III}} \rightarrow \text{IV}$	123-125 Kbar

El calibrado se realiza a temperatura ambiente. El procedimiento es aplicar una corriente continua sobre uno de los patrones-

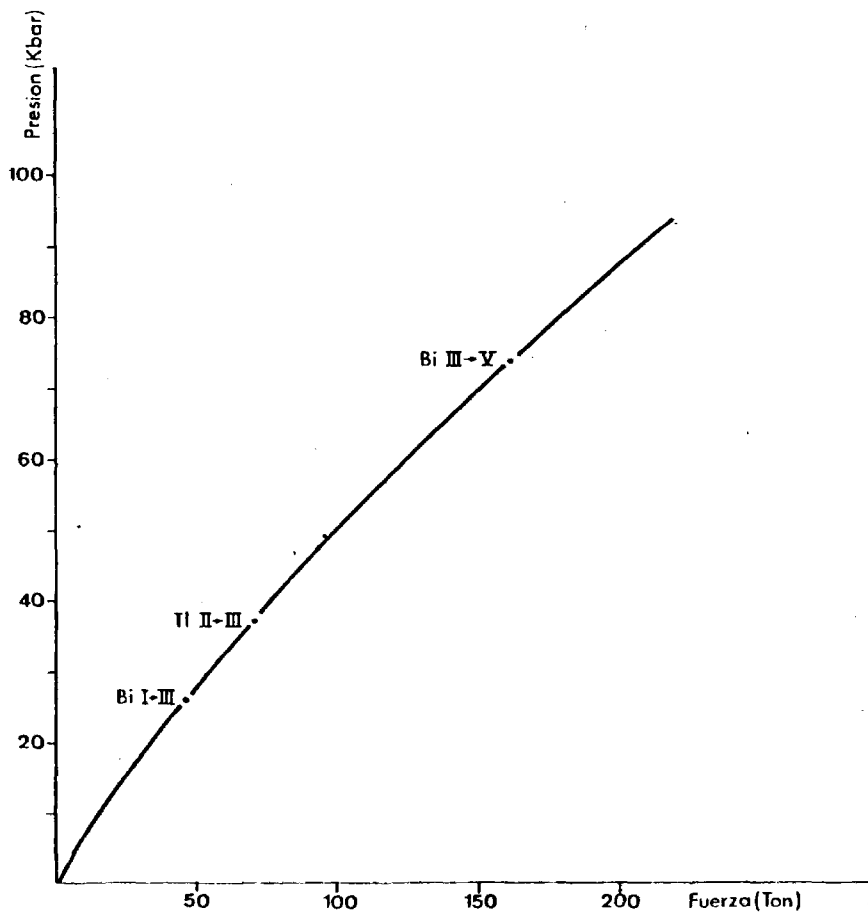


Fig. 5: Curva de calibrado de presión.

y seguir mediante un registro las variaciones de la diferencia de potencial entre sus bornes.

Dependiendo de la fuerza aplicada, se va viendo así las variaciones que sufre la resistividad del material. Si se hacen experiencias con varios metales se puede trazar una curva de calibrado del aparato (Fig. 5) que nos permite conocer la presión real en la muestra en función de la fuerza aplicada.

Aunque las condiciones en las que se realiza el calibrado no son iguales a las de la síntesis (600°C-1300°C), se supone que la relación entre la fuerza aplicada y la presión no varía, al aumentar la temperatura. Esto no es exacto, ya que medidas efectuadas en un aparato de este tipo (37) muestran que cuando la fuerza aplicada es constante, la presión crece con la temperatura, pero se puede considerar que la variación se mantiene dentro de unos límites aceptables.

b) De la temperatura.

Teniendo en cuenta la dificultad de medir en cada experiencia la temperatura exacta de la muestra, ya que ello supondría la introducción de un termopar en cada una de ellas, termopar que resultaría destruido en cada experiencia, se suele construir una curva de calibrado, midiendo la relación entre potencia eléctrica suministrada al horno y temperatura real. Esto se consigue mediante un termopar generalmente de Pt-Pt/Rh, cuya soldadura caliente se encuentra en contacto directo con la cápsula que contiene la muestra.

Las curvas se obtienen haciendo una media de las tempera

turas obtenidas para una misma potencia en el curso de varios ensayos. En la fig. 6 se puede ver la curva de calibrado que se obtiene para el aparato utilizado por nosotros.

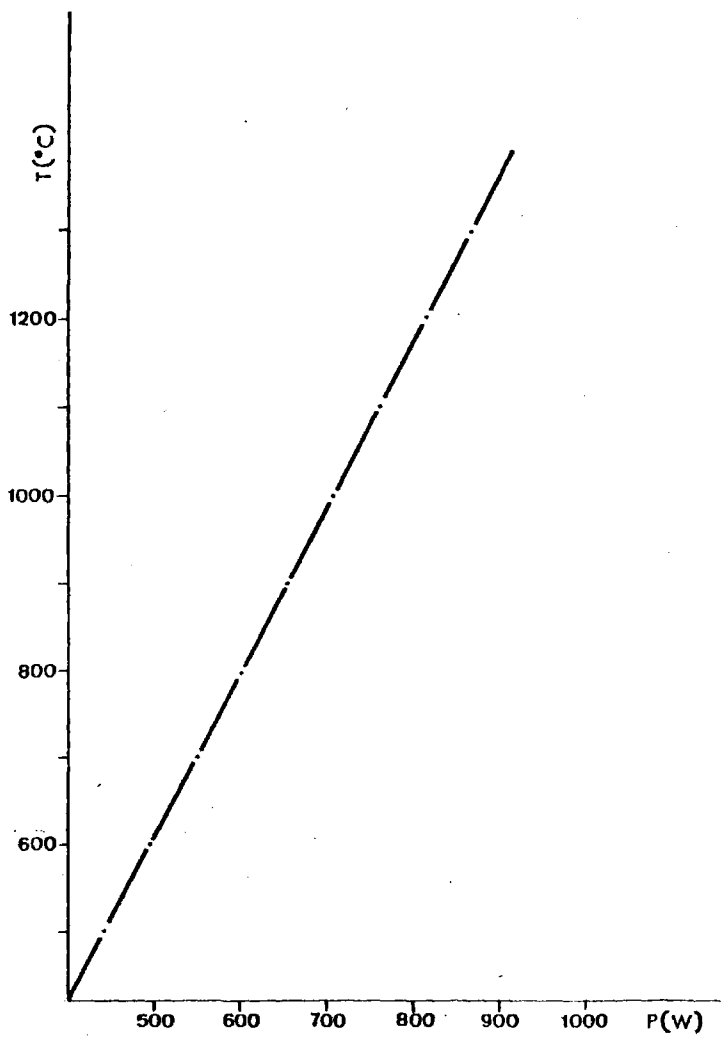


Fig. 6. Curva de calibrado de temperatura.

II.2. CARACTERIZACION DE LAS MUESTRAS.

La caracterización de los materiales obtenidos, tanto a altas como a bajas presiones se ha llevado a cabo en primer lugar mediante la difracción de Rayos X, y en los casos que se han considerado convenientes se ha utilizado la microscopía de alta resolución y difracción de electrones. Los análisis químicos cualitativos se han obtenido mediante una microsonda electrónica adaptada a un microscopio electrónico de barrido.

II.2.1. Difracción de Rayos X.

Los productos obtenidos en todas las experiencias, excepto en el caso de crecimiento de monocristales, lo han sido en forma de polvo, y para su caracterización se han utilizado los dos procedimientos siguientes:

- Técnica de DEBYE-SCHERRER, en un difractómetro de polvo-Philips modelo PW 4025, adaptado a un generador Philips PW 1320 de 2 Kw de potencia. La radiación utilizada en todos los casos ha sido la $K\alpha$ del cobre ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) monocromada con un cristal de grafito. Las condiciones de trabajo han sido de 40 Kw y 32 mA, registrándose los diagramas a velocidades muy lentas ($1/8^\circ/\text{min.}$) con el fin de obtener resultados más precisos.

- Utilizando una cámara de focalización, tipo Guinier, que lleva adaptado un monocromador Johansson de cuarzo, que permite separar el doblete $K_{\alpha_1\alpha_2}$. La radiación utilizada ha sido la K_{α_1} del cobre ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) y en algunos casos la K_{α} del hierro (1.9373 \AA).

En todos los casos se ha utilizado silicio como patrón interno, refinándose todos los datos por el método de los mínimos cuadrados.

Para el estudio de los cristales obtenidos se realizaron diagramas oscilatorios y de Weisemberg. Las condiciones de trabajo en un goniómetro de Weisemberg marca Nonius instalado en un generador Philips PW 1010, fueron de 40 Kw y 20 mA, variando el tiempo de exposición de 20 a 40 horas. La radiación utilizada fue la $K\alpha$ del molibdeno.

II.2.2. Microscopía electrónica.

En algunos casos se ha utilizado la microscopía de alta resolución y difracción de electrones como método de análisis e identificación a escala microestructural con el fin de ampliar la información que a nivel general nos proporciona la difracción de R-X.

Pequeñas porciones de las muestras pulverizadas en un mortero de ágata y dispersas en un líquido inerte (butanol-I) se depositan en rejillas de cobre recubiertas de una película de polivinyformal sobre la que se ha depositado una película de carbón como soporte.

Se ha utilizado un microscopio electrónico de alta resolución tipo Siemens Elmiskop 102, equipado con un portamuestras goniométrico de doble inclinación, hasta un máximo de $\pm 45^\circ$ y desplazamiento vertical de 2 mm.

A bajos aumentos, con el fin de tener un campo de visión más amplio, se seleccionan pequeños fragmentos monocristalinos de espesor adecuado, que se giran en distintas inclinaciones con el fin de ob-

tener diferentes porciones de la red recíproca en los diagramas de difracción.

II.2.3. Microsonda electrónica (38).

El desarrollo técnico más importante de los últimos años del análisis químico por espectrografía de R-X, lo constituye la microsonda electrónica, cuya principal aplicación es el análisis químico a nivel microcristalino.

Básicamente, la microsonda electrónica es un espectrómetro de R-X en el cual la excitación de la muestra tiene lugar mediante el bombardeo con un haz muy fino de electrones. Una porción de los electrones incidentes excitan los átomos de la muestra, los cuales emiten sus radiaciones características siendo analizados por el espectrómetro de Rayos X. El resto de los electrones son retrodispersados por la muestra sin pérdida apreciable de energía. La retrodispersión es proporcional al número atómico siendo menor para los elementos cuyo número atómico es más pequeño. La variación de la fracción del número de electrones retrodispersados en función del número atómico se utiliza para determinar la variación de la composición de la muestra.

Dado que la intensidad de la radiación de fondo es muy elevada como consecuencia de la excitación directa, es conveniente utilizar, siempre que sea posible, líneas de emisión L o M en vez de líneas K, ya que aquellas están situadas en el espectro de radiaciones emitidas más lejos del máximo de intensidad del espectro continuo.

El espectrómetro de R-X de una microsonda posee una óptica

ca de cristal curvo con objeto de focalizar el haz de Rayos X divergente emitido por la muestra. Existen diferentes tipos de cristales - analizadores y su característica principal es que están tallados paralelamente a alguno de sus planos cristalográficos, de espaciado conocido, sobre los que incide la radiación a analizar. El valor del espaciado debe cumplir la ley de Bragg para cada longitud de onda.

III. RESULTADOS Y DISCUSION.

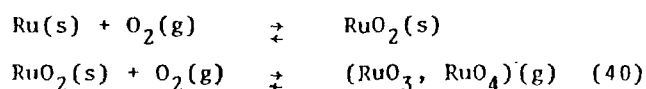
III.1. CARACTERIZACION DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS EN LAS REACCIONES DE TRANSPORTE QUIMICO.

Los productos obtenidos se caracterizaron por difracción de R-X. El polvo azulado que quedó en todas las experiencias en la navecilla, tanto en las realizadas a partir de Ru, como de RuO₂, se identificó como óxido de rutenio (IV), y los espaciados correspondientes, obtenidos mediante diagramas de polvo, se presentan en la tablaRI, junto con los encontrados en la bibliografía para este compuesto (39).

Los cristales obtenidos que poseían un tamaño apreciable, 2-3 mm. de longitud en algunos casos, se identificaron por técnicas de monocristal; diagramas de precesión y de Weisemberg. A partir de los primeros se calculó el eje c, y los ejes restantes a y b se obtuvieron mediante sucesivos diagramas de Weisemberg. El valor obtenido para los parámetros está en buen acuerdo con el encontrado en la bibliografía para el óxido de rutenio (IV).

$$\begin{aligned} a = b &= 4.499^{(5)} \\ c &= 3.103^{(3)} \end{aligned}$$

El proceso de transporte químico en fase de vapor que ha tenido lugar se puede esquematizar mediante las siguientes reacciones:



El tratamiento térmico en vacío dinámico de los monocris

tales obtenidos, con el fin de comprobar la existencia de defectos en el RuO_2 , no produjo alteración en dichos cristales. En las condiciones de tratamiento, la caracterización por difracción de electrones, indica en todos los casos la presencia de una red tipo rutilo. Así, por ejemplo, en las figs. 7, 8, 9 y 10 se presentan los diagramas de difracción de electrones de los cristales tratados, en los ejes de zona, $[\bar{1}21]_r$, $[1\bar{3}1]_r$, $[13\bar{3}]_r$ y $[001]_r$, donde el subíndice r se refiere a la celda rutilo. En ningún caso se observa alargamiento de los máximos de difracción ni tampoco condiciones de doble haz, por lo que parece deducirse que a estas temperaturas no se producen defectos extensos. A temperaturas superiores a 800°C siempre en vacío dinámico, estos monocristales se descomponen directamente a rutenio metálico.

TABLA R-I. Espaciados d obtenidos por difracción de Rayos X del RuO_2 de la navecilla.

RuO_2 (navecilla)	I/I_0	RuO_2	I/I_0	(hkl)
3.164	80	3.17	100	110
2.543	80	2.550	50	101
2.243	45	2.243	10	200
-	-	2.217	4	111
-	-	2.005	4	210
1.689	100	1.685	30	211
1.602	60	1.586	9	220
1.553	45	1.552	4	002
1.423	60	1.420	5	310
1.398	60	1.394	5	301
1.353	80	1.349	5	202
1.281	60	1.277	2	321

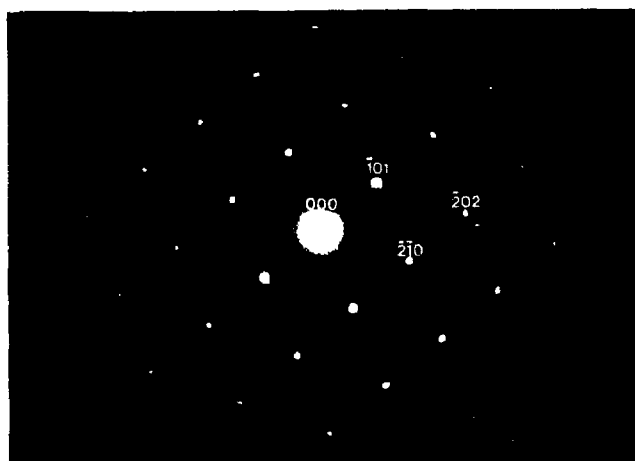


Fig. 7. Diagrama de difracción de electrones del RuO_2 en el eje de zona $[1\bar{2}1]_R$.

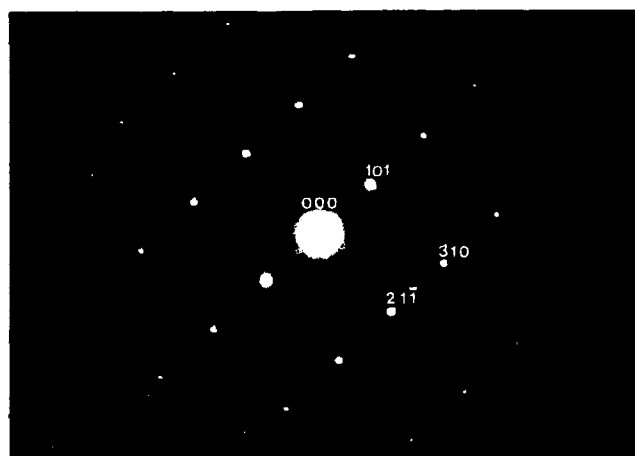


Fig. 8. Diagrama de difracción de electrones correspondiente al RuO_2 en su eje de zona $[131]_R$.

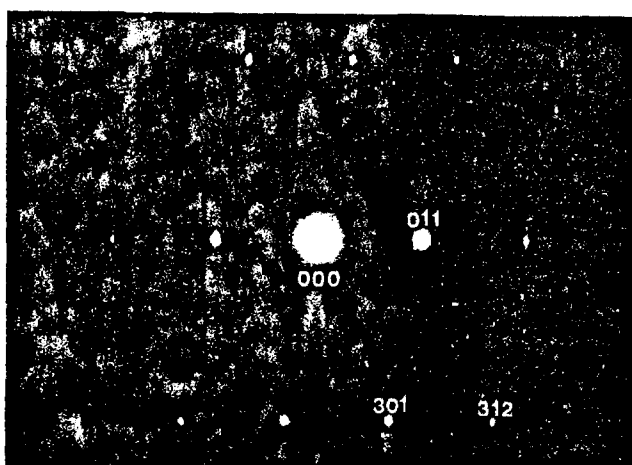


Fig. 9. Diagrama de difracción de electrones interpretado como RuO_2 en el eje de zona $[13\bar{3}]_T$.

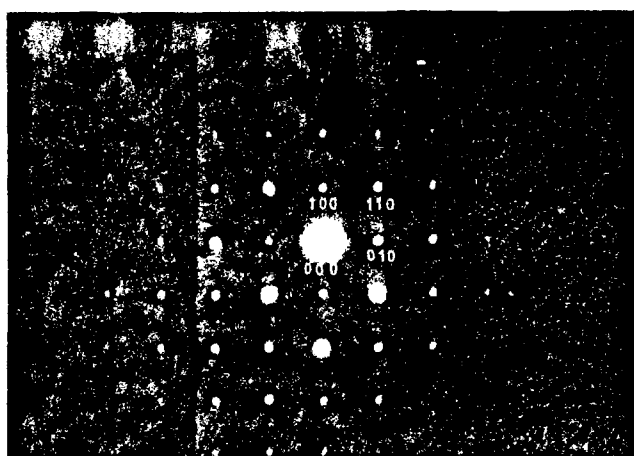
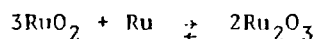


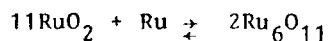
Fig. 10. Diagrama de difracción de electrones del RuO_2 en el eje de zona $[001]_T$.

III.2. CRECIMIENTO DE MONOCRISTALES DE Ru METALICO.

Se han efectuado cuatro ensayos, de los cuales los correspondientes a las muestras H₁, H₂ y H₃, se han preparado de acuerdo con la reacción:



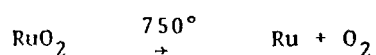
y la muestra H₄, según la estequiometría:



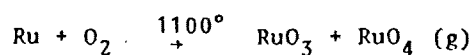
La existencia del Ru₂O₃, aunque descrita en la bibliografía (23), no está suficientemente definida, mientras que, no se ha encontrado nada en la literatura consultada acerca del Ru₆O₁₁.

En la Tabla HI, se indican las condiciones de tratamiento en cada caso, así como la naturaleza de los productos obtenidos tal y como se desprende de su caracterización por Rayos X (Tabla HIII).

Puede observarse que la calefacción a temperaturas del orden de 1100°C de una mezcla en diversas proporciones de Ru y RuO₂ en polvo da lugar al crecimiento de monocristales de ambas especies químicas. Aunque el crecimiento se produce a una sola temperatura es muy posible que pueda hablarse de transporte químico. En efecto, el dióxido de rutenio a temperaturas mayores de 750°C se descompone según:



actuando como fuente de oxígeno. A temperaturas elevadas el O_2 resultante reacciona con el Ru metálico dando las especies gaseosas RuO_3 y RuO_4 .

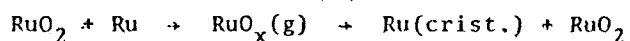


A presiones de oxígeno suficiente bajas y temperaturas suficientemente altas, esto es en la región en la que el RuO_2 no es estable, la descomposición de los óxidos moleculares superiores da directamente el metal:



Por el contrario, si estas condiciones no se cumplen, los óxidos volátiles se descomponen, como hemos visto en el apartado anterior, dando lugar a cristales simples de RuO_2 .

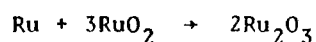
La aparición de monocristales de Ru metálico de hasta 4 mm. de longitud, en estas condiciones, la atribuimos a que se ha producido un cambio en el equilibrio del sistema de manera que el proceso global de transporte en este caso es:



En vista de la facilidad de cristalización de Ru metálico intentamos efectuar su crecimiento de manera uniforme sobre láminas de silicio puro de las utilizadas en células solares con el fin de tratar de obtener un recubrimiento metálico de la misma que permi-

ta situar sobre ella los correspondientes contactos.

Con este fin preparamos una ampolla con cantidades estequiométricas de Ru y RuO₂ según la reacción:



Esta ampolla, después de sometida a vacío, se cerró colocando en un extremo la mezcla de RuO₂ y Ru y en el otro una lámina de silicio de 2 x 0,5 cm².

Al colocarlo en el horno para que tenga lugar el transporte, la mezcla de Ru y RuO₂ se dispuso en la zona correspondiente a la temperatura más alta T₂ y la lámina de silicio en la zona de temperatura menor T₁. Estas temperaturas fueron: T₁ = 900°C y T₂ = 1000°C; y el tiempo de duración del ensayo, 4 días.

Al sacar la ampolla se observó que sobre la lámina de silicio se habían depositado cristales de Ru, pero que habían crecido verticalmente a la superficie de la lámina. Sin embargo, su adhesión a la superficie no era suficientemente grande como para permitir su utilización. Se están desarrollando en la actualidad estudios análogos para fijar las condiciones óptimas de adhesión.

TABLA H-I. Condiciones de tratamiento y fases obtenidas de las muestras

Muestra	T (°C)	t (días)	Productos obtenidos
H ₁	960	13	Ru (laminillas) RuO ₂ (polvo)
H ₂	1100	19	Ru (cristales) RuO ₂ (polvo)
H ₃	700	10	Ru (laminillas) RuO ₂ (polvo)
H ₄	1100	14	RuO ₂ (cristales) RuO ₂ (polvo) Ru (cristales)

TABLA H-II. Espaciados d obtenidos por difracción de R-X correspondientes a las muestras H.

H1		H2		H3		H4		Ru(41)	
d	I/I_0	d	I/I_0	d	I/I_0	d	I/I_0	d	I/I_0
		3.187	70	3.180	100	3.183	80	3.182	60
		2.550	60	2.554	80	2.558	80	2.559	80
2.330	75	2.334	20					2.3430	40
				2.247	15	2.247	45	2.249	10
2.132	50	2.148	10			2.140	10	2.142	35
2.051	100	2.059	60			2.058	45	2.056	100
		2.015	10	2.024	20				
		1.683	100	1.686	75	1.689	100	1.688	100
		1.584	60	1.586	25	1.588	60	1.589	45
1.580	25							1.581	25
		1.553	30	1.551	10	1.553	45	1.556	30
		1.422	40	1.418	20	1.423	60	1.420	30
1.358	75							1.353	25
						1.398	60	1.393	45
		1.349	70	1.346	40	1.353	80	1.349	60
		1.278	20	1.274	30	1.281	60	1.277	30
1.224	50							1.219	6

III.3. SINTESIS DE OXIDOS MIXTOS DE Ru Y Rh A PARTIR DE LOS OXIDOS BINARIOS (RuO_2 Y Rh_2O_3) EN VACIO.

La síntesis realizadas dentro de este grupo de experiencias, así como las condiciones de tratamiento y las fases obtenidas en cada caso, figuran en la tabla AI. Los productos obtenidos se caracterizaron por difracción de Rayos X, utilizando en todos los casos silicio como patrón interno. En la Tabla AII, se presentan los valores de los espaciados (corregidos por el método de los mínimos cuadrados), así como las intensidades relativas de cada uno de ellos, junto con las encontradas en la bibliografía para los correspondientes óxidos binarios simples. En la Tabla AIII, se recogen los valores de los parámetros reticulares y volúmenes de celda unidad calculados a partir de dichos espaciados, para las muestras A1, A3 y A4.

Si analizamos la Tabla AII, puede observarse que para las temperaturas de trabajo, en la muestra A1, cuyo contenido en óxido de rodio es el mayor (24.12%), aparecen junto con las reflexiones del RuO_2 las más intensas del óxido de rodio correspondientes a su forma alta temperatura (42).

Cuando la proporción de óxido de rodio disminuye, es decir, para las muestras A2, A3, A'3, A4 y A'4, en las cuales la cantidad de óxido de rutenio es superior al 80%, aparece una fase predominante de estructura tipo rutilo. Hay que hacer notar la presencia en ellas de una pequeña cantidad de rodio metálico, debido probablemente a la descomposición del óxido de rodio en estas condiciones, para tiempos largos de calefacción.

En las muestras A3 y A4, se observó la aparición de un ma-

terial cristalino de color rojo en un extremo de la ampolla cuyo aspecto en un microscopio óptico se puede ver en la fig. 11.

Las dimensiones de los cristales nos han permitido efectuar un estudio por difracción de R-X, con técnicas de monocristal.

El valor de los parámetros calculados a partir de los diagramas de precesión según una malla hexagonal es:

$$a = b = 5.94 \pm 0.05$$

$$c = 5.69 \pm 0.05$$

El análisis por medio de una microsonda electrónica, adaptada a un microscopio electrónico de barrido, dio como resultado la presencia de rodio como único metal en este material. En la fig. 12, se puede observar la micrografía obtenida en dicho microscopio, en la cual se aprecian láminas muy delgadas superpuestas, y en la fig. 13, el análisis que muestra que la distribución del rodio en dicho cristal es homogénea.

Estos datos, junto con los proporcionados por la difracción de R-X y la microscopía de alta resolución y difracción de electrones nos ha permitido identificar este compuesto como RhCl_3 cristalizado.

En las figs. 14 y 15, se presenta un diagrama de difracción de electrones, en el eje de zona $[001]$, y una micrografía de los planos $[100]$ de este compuesto.

La estructura cristalina del RhCl_3 , fue determinada por BARNINGHAUSER y HANDA en 1964 (43), indicando que es monoclinica con los siguientes parámetros reticulares:

$$\begin{aligned}
 a &= 5.95 \pm 0.01 \\
 b &= 10.30 \pm 0.02 \\
 c &= 6.03 \pm 0.01 \\
 \beta &= 109.2 \pm 0.2^\circ
 \end{aligned}$$

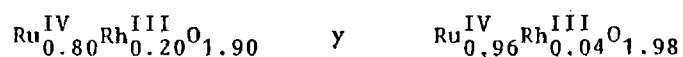
Este compuesto es isoestructural con el AlCl_3 , y se ha indicado (44) que posee una red pseudo-hexagonal en capas en empaquetamiento relativamente desordenado de las mismas.

La aparición de estos cristales no es sorprendente si se tiene en cuenta el hecho de que las muestras donde aparecieron fueron preparadas a partir de óxidos obtenidos por calefacción de los cloruros metálicos correspondientes y posiblemente la transformación en óxidos no fue completa. La cristalización habría tenido lugar entonces por un proceso de transporte químico en fase de vapor, actuando el cloro como agente transportador.

La presencia en las muestras A1, A'3 y A'4, de una fase rutilo única, ya que la cantidad de rodio metálico es mínima frente a la cantidad inicial de óxido, nos permite hablar de una "solución sólida anómala" (45), de composición $\text{Ru}_x\text{Rh}_{1-x}\text{O}_{2-y}$ con valores x e y comprendidos entre

$$\begin{aligned}
 0.04 &< x < 0.020 \\
 y & 1.98 < y < 1.90
 \end{aligned}$$

que corresponden a las composiciones:



Las "soluciones sólidas anómalas", esto es, aquellas en-

las que por razones del estado de oxidación de los iones, la relación entre el número de átomos y el número de posiciones cristalográficas es distinto de la unidad, poseen un gran interés teórico, por cuanto permiten, en ocasiones, la formación de defectos extensos, por agrupación de defectos puntuales. Los defectos extensos, a su vez, pueden encontrarse aislados o agrupados dependiendo de su número y de la temperatura. En ocasiones, y por razones que permanecen oscuras (45), únicamente existen defectos puntuales aislados. Por otra parte, la presencia de defectos aislados, y en particular de vacantes oxígeno, confiere frecuentemente interesantes propiedades físico-químicas a dichas fases sólidas. Así, por ejemplo, se ha demostrado recientemente que el CrTiO_{3-x} (46), posee carácter metálico superconductor, y también que el $\text{SrFeO}_{2.5}$ (47), que presenta a altas temperaturas ($t > 800^\circ\text{C}$) una forma cúbica tipo perovskita con vacantes desordenadas, es un buen catalizador de oxidación. Por todo ello, la síntesis efectuada resulta de gran interés, en vista de sus potenciales aplicaciones a procesos catalíticos, en especial de óxido-reducción.

Con el fin de comprobar la presencia o ausencia de defectos extensos y de su posible agrupamiento se ha efectuado un estudio por microscopía y difracción de electrones. En las figs. 16 y 17, podemos observar los diagramas de difracción de electrones correspondientes a las muestras A2 (19.25% Rh_2O_3) y A'3 (6.83% Rh_2O_3), que se han podido interpretar como rutilos sin distorsionar en los ejes de zona $[001]_r$ y $[\bar{1}12]_r$, respectivamente, donde el subíndice r , como hemos indicado, se refiere a la celda rutilo.

Se puede decir, en general, que en los sistemas $\text{MO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$ (en los que MO_2 tiene la estructura rutilo y M_2O_3 la estructura tipo-

corindón), la presencia de defectos extensos se manifiesta en los diagramas de difracción de electrones por la existencia de alargamientos en los máximos de difracción (streaking), en el caso de que estén desordenados, o por la aparición de puntos extra entre los máximos correspondientes a la subcelda rutilo, en el caso de que estén agrupados. En los sistemas $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$, etc., todos los defectos se pueden explicar como planos CS y estos pueden ser descritos como intercrecimientos ordenados del tipo:

$$(\text{hk}l)_r = p(121)_r + q(001)_r$$

donde p y q son enteros y ≥ 1 , situados en todos los casos en el eje de zona $[\bar{1}\bar{1}1]_r$ (1), (48), (49), (50).

En el diagrama de la fig. 18, de la muestra A_3 (6.83% Rh_2O_3), en el que aparecen las reflexiones correspondientes al eje de zona $[\bar{1}01]$ no se advierte en la dirección $\bar{g}_{(121)}$ ningún máximo de difracción que no se pueda asignar a la celda rutilo, confirmando-se ésto en la fig. 19, en la cual nos encontramos en el eje de zona $[\bar{1}\bar{1}1]_r$ donde no existe superestructura paralela a los vectores $\bar{g}_{(132)}$ y $\bar{g}_{(121)}$ ni a ninguna de las direcciones intermedias. Es éste el eje de zona imprescindible para la detección y elucidación de las fases CS, en las estructuras tipo rutilo y, el hecho de no haber encontrado evidencia de estos planos en las imágenes obtenidas por microscopía electrónica y asimismo la ausencia de deformaciones (streaking) en los máximos de difracción de electrones indica que, las vacantes de oxígeno, necesariamente presentes en la solución sólida, están desordenadas.

Por lo que se refiere a los parámetros reticulares, puede observarse en la Tabla AIII, que la introducción del Rh(III) en la estructura rutilo del RuO_2 va acompañada de un ligero incremento en el volumen de la celda unidad. Dicho incremento de volumen que alcanza su máximo valor para la muestra A1, en la que no obstante quedó algo de Rh_2O_3 sin reaccionar, resulta lógico teniendo en cuenta la menor carga de los iones Rh(III) y la presencia de vacantes oxígeno, factores ambos que deben producir una disminución en el componente electrostático atractivo de la energía reticular.

TABLA A-I. Composición nominal, tratamiento y materiales obtenidos, de las muestras tratadas en vacío.

MUESTRA	%Rh ₂ O ₃	Ru	Rh	O	T(°C)	T(días)	PRODUCTOS OBTENIDOS
A ₁	24.12	0.750	0.250	1.875	900	10	RuO ₂ + Rh ₂ O ₃ + Rh (trazas)
A ₂	19.25	0.800	0.200	1.900	900	10	Fase rutilo + Rh (trazas)
A ₃					900	10	Fase rutilo + cristales rojos
	6.83	0.929	0.071	1.964	900	12	
A' ₃					+ 1000	+ 8	Fase rutilo + Rh (trazas)
A ₄					900	10	Fase rutilo + cristales rojos
	4.77	0.950	0.050	1.975			
A' ₄					900	12	Fase rutilo + Rh (trazas)

TABLA A-II. Espaciados d obtenidos por difracción de Rayos X de las muestras tratadas en vacío.

Rh_2O_3	I/I_0	A_1	I/I_0	A_2	I/I_0	A_3	I/I_0	A_3'	I/I_0	A_4	I/I_0	A_4'	I/I_0	RuO_2	I/I_0	hkl
3.68	15															
3.623	11															
-		3.18	100	3.18	100	3.18	100	3.18	100	3.18	100	3.18	100	3.17	100	110
2.722	31	2.718	3													
2.673	4															
2.623	99	2.621	8													
2.574	39															
2.378	2	2.557	63	2.557	80	2.557	100	2.559	100	2.555	81	2.556	90	2.550	50	101
		2.249	28	2.249	30	2.248	52	2.246	37	2.244	42	2.248	30	2.243	10	200
		2.223	8	2.227	8	2.223	17	2.221	11	2.221	7	2.223	10	2.217	4	111
2.188	6															
2.106	4	2.009	4	2.007	5	2.010	7	2.010	5	2.007	5	2.009	5	2.005	1	210
1.869	27	1.868	3													
1.836	10															
1.747	6															
1.698	9															
1.665	7	1.687	69	1.687	70	1.686	100	1.689	75	1.688	81	1.686	75	1.685	30	211
1.649	10															
		1.589	29	1.588	29	1.588	41	1.589	26	1.588	26	1.590	30	1.586	9	220
		1.553	9	1.551	8	1.553	31	1.555	12	1.553	14	1.554	12	1.552	4	002
1.549	8															
1.522	4															
1.495	33	1.495	4													
		1.421	21	1.420	21	1.420	40	1.422	22	1.420	20	1.421	25	1.420	5	310

TABLA A-III. Parámetros reticulares y volumen de celda unidad calculados a partir de los diagramas de difracción de R-X de las muestras de la serie A.

Muestra	a(Å)	c(Å)	v(Å ³)
A ₁	4.4978 (3)	3.1083 (4)	62.88 (2)
A ₃	4.4953 (2)	3.1100 (4)	62.85 (5)
A ₄	4.4969 (6)	3.1079 (3)	62.85 (4)
RuO ₂ (39)	4.4902	3.1059	62.62



Fig. 11. Micrografia correspondiente a un
cristal de RhCl_3 .

Aumentos totales = 1300 x



Fig. 12. Micrografía correspondiente a un cristal de RhCl_3 , obtenida en un microscopio electrónico de barrido.



Fig. 13. Análisis de rayos X que muestra la distribución homogénea del Rh en dicho cristal.

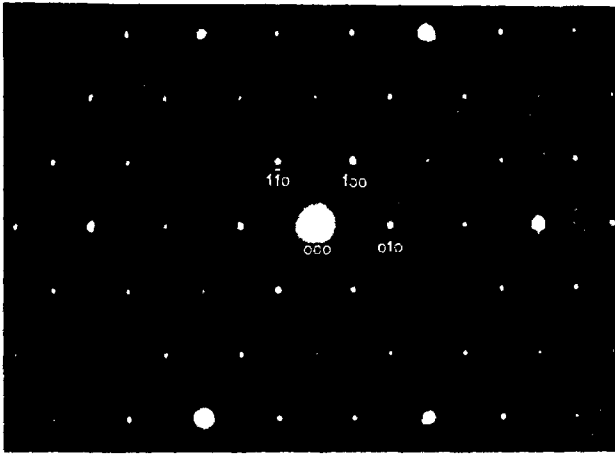


Fig. 14. Diagrama de difracción de electrones del RhCl_3 correspondiente al eje de zona $[001]_r$



Fig. 15. Micrografía de un cristal de RhCl_3 donde se pueden apreciar los planos cristalinos (001). Aumentos totales

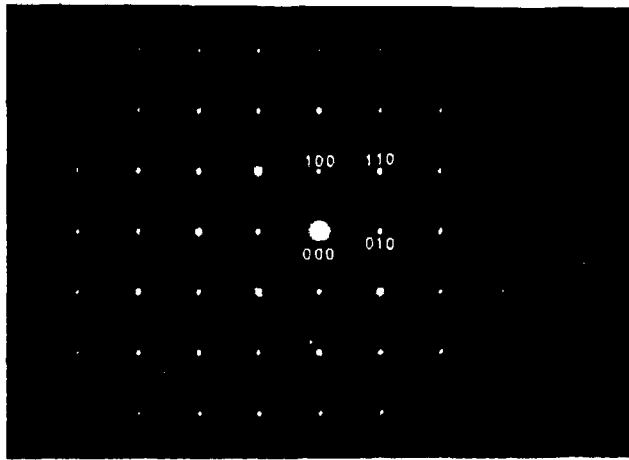


Fig. 16. Diagrama de difracción de electrones correspondiente a la muestra A_2 en el eje de zona $[001]_r$.

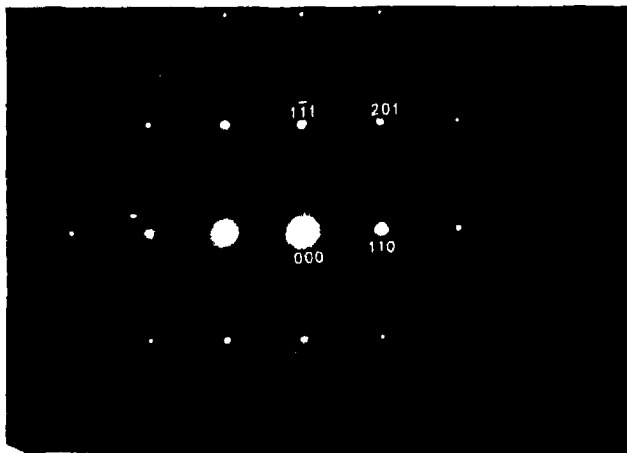


Fig. 17. Diagrama de difracción de electrones de la muestra A'_3 . Eje de zona $[\bar{1}12]_r$.

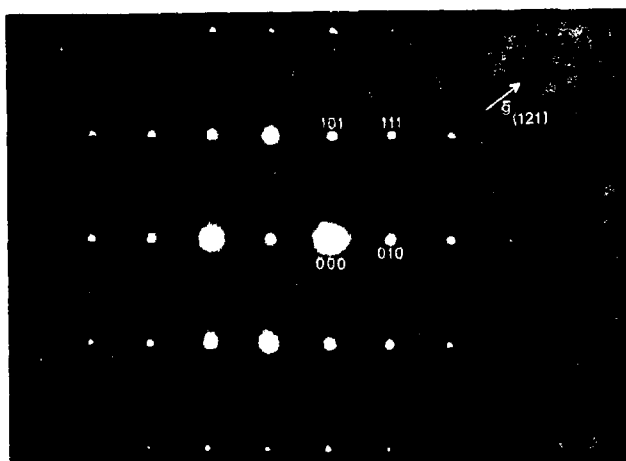


Fig. 18. Diagrama de difracción de electrones de la muestra A₃. Eje de zona $[\bar{1}01]_r$.

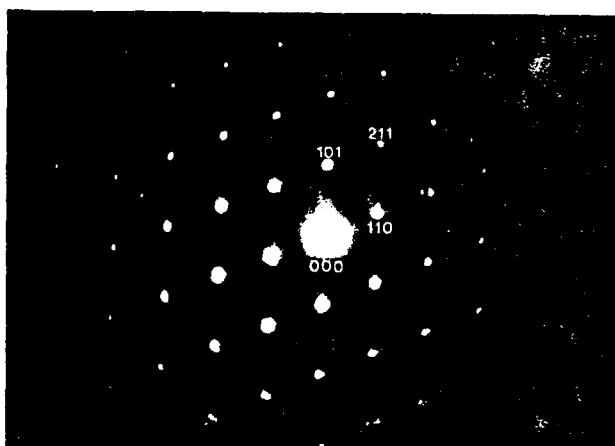


Fig. 19. Diagrama de difracción de electrones de la muestra A'₃. Eje de zona $[111]_r$.

III.4. SINTESIS DE OXIDOS MIXTOS DE Ru Y Rh A PRESION ATMOSFERICA.

III.4.1. A partir de los óxidos binarios simples RuO_2 y Rh_2O_3 .

Dentro de este grupo de experiencias se han realizado las reacciones de síntesis que figuran en las Tablas BI para las muestras tratadas a $950^\circ C$ y CI para las tratadas a $1000^\circ C$. En ellas se recogen también las condiciones de tratamiento y las fases obtenidas en cada caso. En las Tablas BII y CII se presentan los datos de difracción de Rayos X correspondientes a las fases obtenidas en cada tratamiento.

En la serie de las muestras B ($950^\circ C$), hemos ampliado el margen de composición de las preparaciones (4.77% - 79.16% Rh_2O_3). Para contenidos altos de óxido de rodio, muestras B1, B2, B3 y B4, los diagramas de difracción muestran las reflexiones correspondientes a los dos óxidos de partida. Las líneas del Rh_2O_3 se identifican con la de su forma alta temperatura (42). A partir de las intensidades de estos diagramas se puede sugerir que en las muestras B3 ($RuRhO_{1.800}$) y B4 ($RuRhO_{1.87}$ ($RuRhO_{1.875}$)), la cantidad de óxido de rodio que se detecta es menor que la que correspondería al porcentaje inicial. Esto parece indicar que comienza a formarse la solución sólida con estructura rutilo mencionada anteriormente, y que aparece en este caso como fase única a partir de la composición $Ru_{0.80}Rh_{0.20}O_{1.90}$, es decir, para el mismo contenido en óxido de rodio que en caso anterior (apartado III.3.). Hay que señalar que en este caso, no existe ningún indicio de la presencia de rodio metálico, lo que sugiere el aumento en la estabilidad de la fase alta temperatura del Rh_2O_3 en presencia de oxígeno, en contraposición a su menor estabilidad bajo vacío. De las formas Rh_2O_3 , hablaremos con más de

talle en el apartado IV.

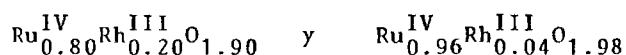
El análisis por medio de la microsonda de la muestra B5, con un 19.25% de óxido de rodio, y en la que por difracción de R-X sólo se observa una fase tipo rutilo, ha permitido comprobar la presencia de rutenio y rodio (Fig. 20) así como la distribución homogénea de ambos.

Los parámetros reticulares y volumen de celda unidad, de las fases rutilo, calculados a partir de los espaciados refinados de R-X, se recogen en la Tabla BIII. Al considerar los valores del volumen de la celda unidad se pueden distinguir claramente tres regiones: A, entre un 100% y un 48.81% de Rh_2O_3 , en la cual hay una mezcla de RuO_2 y Rh_2O_3 III; B, entre un 48.81% y un 24.12% de Rh_2O_3 , donde aparece esencialmente una fase de estructura rutilo y trazas de Rh_2O_3 III; y C, entre esta última composición y RuO_2 , en la cual únicamente aparece la fase tipo rutilo. Los datos de parámetros reticulares que aparecen en la Tabla BIII sugieren que en las regiones A y B se produce una disminución en los parámetros a y b (que por otra parte siguen siendo iguales, esto es, se mantiene la simetría) y también del parámetro c , con relación al RuO_2 inicial. Estas disminuciones llevan consigo el que el volumen de la celda unidad se haga más pequeño. Ello parece sugerir que la introducción del rodio en la estructura tipo rutilo del RuO_2 en este margen de composición tiene lugar como Rh (IV) ya que los volúmenes de la celda unidad correspondientes a RuO_2 y RhO_2 son respectivamente:

$$V_{\text{RuO}_2} = 62.62 \text{ \AA}^3 \quad \text{y} \quad V_{\text{RhO}_2} = 62.27 \text{ \AA}^3$$

valores que reflejan el menor radio iónico del Rh^{4+} ($\text{idc}=6$, $r=0.615$) - con relación al del Ru^{4+} ($\text{idc}=6$, $r=0.620$), (51). Parece pues, que en esta región del diagrama de fase se ha producido la formación de una solución sólida $\text{Ru}_{1-x}^{\text{IV}}\text{Rh}_x^{\text{IV}}\text{O}_2$ en la que el rodio adopta el estado de oxidación (+4) dentro de la red rutilo.

Por el contrario, en la región C de composiciones comprendidas entre un 80.75% y un 100% de RuO_2 , el volumen permanece prácticamente constante. Ello parece indicar que en este caso el rodio se introduce en la estructura como Rh^{III} , lo que sugiere la formación de una solución sólida $\text{Ru}_{1-x}^{\text{IV}}\text{Rh}_x^{\text{III}}\text{O}_{2-y}$, con los mismos límites que habíamos definido anteriormente (pag. 46).



Evidentemente, los solos datos de Rayos X no permiten establecer de manera inequívoca la presencia de Rh^{III} o Rh^{IV} en la red-tipo rutilo de estos materiales. Si bien es cierto que recientemente las determinaciones muy precisas de distancias interatómicas de estructuras cristalinas ha permitido establecer sin ambigüedad estados de oxidación en fases tales como Ti_4O_7 (52), Ti_5O_9 (53) y V_4O_7 (54), etc., en nuestro caso la preparación de monocristales se ha revelado imposible por lo que no se ha podido utilizar dicha técnica radiocristalográfica. La resonancia de espín electrónico permite asimismo establecer, en ocasiones, los diferentes estados de oxidación de un metal en sus diferentes compuestos, sin embargo, tanto RuO_2 como Rh_2O_3 son metálicos por lo que sus soluciones sólidas también lo son y es conocido que en estas condiciones la técnica de R.P.E. no es demasia-

do útil. Efectivamente, los espectros de este tipo realizados por el Dr. J. SORIA del Instituto de Catálisis y Petroquímica, demuestran que nuestras soluciones sólidas, tanto la $Ru_{1-x}Rh_xO_2$ como las $Ru_{1-x}Rh_xO_{2-y}$, son metálicas y no ha sido, por tanto, posible zanjar esta cuestión.

Hemos estudiado por medio de microscopía electrónica, la muestra B6, cuyo margen de composición corresponde a $Ru_{0.90}Rh_{0.10}O_{0.95}$. En la fig. 21, se puede observar un diagrama de difracción de electrones correspondiente al eje de zona $[1\bar{1}1]_R$, del cual ya hemos destacado su importancia en la caracterización de defectos extensos, y en el que no se observa la presencia de superestructura o un marcado alargamiento en los máximos de difracción entre las direcciones $\bar{g}_{(121)}$ y $\bar{g}_{(132)}$. Los diagramas de difracción de electrones de las figs. 22, 23 y 24, de la misma muestra, que pueden asignarse a los ejes de zona $[1\bar{1}2]_R$, $[\bar{1}11]_R$ y $[1\bar{2}1]_R$ respectivamente, no presentan tampoco evidencia de defectos ordenados.

Por lo que se refiere a la serie C, correspondiente a los óxidos calentados a $1000^\circ C$ (Tablas CI y CII) se observa que para la composición $Ru_{0.33}Rh_{0.77}O_{1.67}$, que corresponde a un porcentaje de Rh_2O_3 de 65.61%, muestra C1, aparecen junto a los óxidos de partida una serie de líneas nuevas, con espaciados altos, 20 bajo, que hemos denominado fase A. En la tabla CIII se presentan los espaciados que resultan para esta fase, una vez asignados los correspondientes a RuO_2 , Rh_2O_3 III y Rh. Estos espaciados según se observa en dicha tabla, parecen tener una cierta semejanza con los correspondientes al Ti_3O_5 , tipo D, sintetizado por IWASAKI (55). Algunos de los espaciados

que aparecen en el Ti_3O_5 , no se pueden asignar claramente a la fase A, ya que en esas posiciones aparecen líneas correspondientes a los óxidos de partida o al Rh metálico.

En la muestra C_3 , se ha realizado un estudio por microscopía electrónica. Los diagramas de difracción de electrones, fig. 25 y 26, correspondientes a esta muestra, que pueden asignarse a los ejes de zona $[001]_r$ y $[1\bar{1}\bar{1}]_r$, muestran únicamente reflexiones de la estructura rutilo sin distorsionar, por lo que puede concluirse que las vacantes oxígeno están desordenadas.

III.4.2. Por coprecipitación en forma de geles hidratados y calcinación.

Dado que la reacción entre los óxidos de rutenio y rodio da lugar en determinadas condiciones a la formación de una solución sólida anómala, que como decíamos anteriormente puede ser interesante en procesos catalíticos de oxidación, hemos efectuado síntesis análogas a partir de los tricloruros de rutenio (III) y de rodio (III) coprecipitándose así los óxidos en forma de geles amorfos hidratados. De esta manera resulta más fácil obtener materiales de superficie específica elevada y, en general, de textura abierta.

Todas las síntesis realizadas por este procedimiento se presentan en la Tabla GI. Los productos obtenidos después de la coprecipitación, filtrados y secos, son amorfos a los Rayos X, y poseen superficies específicas del orden de los $30-40 \text{ m}^2/\text{g}$. Después de tratamientos a temperaturas comprendidas entre 800 y 1000°C , las muestras presentan mayor cristalinidad, pero ello comporta una disminución muy marcada de la superficie específica que resulta ser de $4 \text{ m}^2/\text{g}$. El es-

tudio de las mismas en el microscopio electrónico indica la presencia de agregados policristalinos, figs. 27 y 28.

Los espaciados d , observados por difracción de Rayos X, de las muestras tratadas a 800°C durante tres días, G1, G2, G3, G4, G5 y G6, se presentan en la Tabla GII, en la cual se han señalado solamente, por simplicidad, las líneas más intensas del óxido de rodio en su forma de baja temperatura. Efectivamente, en las muestras G1 y G2, las de mayor contenido en este óxido (41.82% y 43.27%), los datos de difracción de Rayos X, señalan la presencia de una pequeña cantidad de óxido de rodio sin reaccionar que corresponde a la forma exagonal del mismo. WOLD, ARNOTT y CROFT (42), indican que la transición de la forma de baja temperatura a la de alta temperatura transcurre por encima de 750°C. MULLER (55), sin embargo, hace referencia a que la temperatura de transición entre las dos formas no está bien delimitada debido a la lentitud con la que transcurre el proceso. En la muestra G7 (65.61% Rh_2O_3), que se ha calentado a 900°C, existe todavía el Rh_2O_3 en su forma de baja temperatura. Las interrelaciones estructurales existentes entre diferentes polimorfos de Rh_2O_3 y la incidencia de las mismas en la consecución de esta transformación se analizan en el apartado IV.

La fase rutilo en estas condiciones de trabajo (800°C), aparece a partir de la composición $\text{Ru}_{0.60}\text{Rh}_{0.40}\text{O}_{1.800}$ como única fase (muestras G3, G4, G5 y G6).

Hay que recordar que, en el caso de los óxidos tratados a 1000°C (serie C), la fase rutilo aparecía también para esta composición, pero acompañada de una cierta cantidad de rodio metálico que

proviene de la descomposición del rodio.

En la muestra G8 (Tabla G'II) tratada a 900°C se observó también la existencia, para esta composición (38.86% Rh_2O_3), de la fase rutilo únicamente.

En las muestras G9, G10, G11 y G12 tratadas a 1000°C, hemos encontrado la fase rutilo, sólo para la composición citada (muestra G10), y acompañada de rodio metálico. Los datos de difracción de Rayos X, correspondientes a esta muestra se presentan en la Tabla G''II.

Para contenidos en rodio superiores e inferiores a 38.86%, muestras G9, G11 y G12, el análisis por difracción de Rayos X ha puesto de manifiesto la presencia de los óxidos de partida y de rodio metálico.

Parece claro pues, que el procedimiento seguido en la preparación de estos materiales posee una influencia decisiva en la reactividad. Efectivamente, a partir de los geles hidratados, hemos conseguido reducir las temperaturas de tratamiento para la obtención de la solución sólida anómala y también aumentar el margen de existencia de dicha fase (800-950°C).

TABLA B-I. Composición nominal, tratamiento y materiales obtenidos de los óxidos tratados a 950°C.

MUESTRA	%Rh ₂ O ₃	Ru	Rh	O	T(°C)	T(días)	PRODUCTOS OBTENIDOS
B ₁	79.16	0.200	0.800	1.600	950*	7	RuO ₂ + Rh ₂ O ₃ I
B ₂	48.81	0.500	0.500	1.750	950*	7	RuO ₂ + Rh ₂ O ₃ I
B ₃	38.86	0.600	0.400	1.800	950*	7	RuO ₂ + Rh ₂ O ₃ I (trazas)
B ₄	24.12	0.750	0.250	1.875	950**	7	RuO ₂ + Rh ₂ O ₃ I (trazas)
B ₅	19.25	0.800	0.200	1.900	950**	7	Fase rutilo
B ₆	9.58	0.900	0.100	1.950	950**	7	Fase rutilo
B ₇	4.77	0.930	0.070	1.964	950**	7	Fase rutilo

* Enfriadas lentamente al aire. ** Congeladas en nitrógeno líquido.

TABLA B-II. Espaciados d obtenidos por difracción de Rayos X de los óxidos tratados a 950°C.

B_1	I/I_0	B_2	I/I_0	B_3	I/I_0	B_4	I/I_0	B_5	I/I_0	B_6	I/I_0	B_7	I/I_0
5.673	D					5.757	DD						
5.697	D												
5.184	FE	5.180	FFF	5.173	FFF	5.150	FFF	5.177	FFF	5.184	FFF	5.179	FFF
2.730	FE	2.718	D	2.730	DDD	2.726	DD						
2.622	FFF	2.620	F	2.630	D	2.619	DD						
2.578	FE	2.575	D	2.575	DDD	2.571	DDD						
2.550	FE	2.555	FFF	2.555	FFF	2.555	FFF	2.555	FFF	2.558	FFF	2.551	FFF
2.246	F	2.246	F	2.247	D	2.245	F	2.246	D	2.247	D	2.247	D
2.219	D	2.217	D	2.220	DD	2.219	D	2.222	DD	2.220	DD	2.220	DD
2.109	DD	2.108	DDD										
1.869	FE	2.008	DDD	2.007	DDD	2.009	DDD	2.008	DDD	2.010	DDD	2.008	DDD
1.855	D	1.868	DDD	1.869	DDD	1.867	D						
1.747	DDD			1.855	DDD								
1.693	D												
1.681	FE	1.686	FFF	1.685	FFF	1.685	FFF	1.686	FFF	1.687	FFF	1.686	FFF
1.665	D												
1.549	D	1.549	D	1.550	F	1.552	F	1.555	F	1.555	D	1.555	D
1.537	F	1.549	F	1.537	FE	1.536	FE	1.537	FE	1.538	F	1.537	F
1.495	F	1.491	D	1.495	DD	1.493	DDD						
1.419	D	1.419	D	1.419	DD	1.413	D	1.420	D	1.419	D	1.420	D
1.392	F	1.392	F	1.395	F	1.393	F	1.395	FE	1.395	F	1.396	F
1.346	D	1.349	F	1.347	D	1.347	D	1.348	D	1.348	D	1.348	D

TABLA B-III. Parámetros reticulares y volumen de celda unidad calculados a partir de los diagramas de difracción de R-X de la muestra tras de la serie B.

MUESTRA	a (Å)	c (Å)	Volumen (Å ³)	
B	B ₁	4.488 (3)	3.095 (4)	62.34 (3)
	B ₂	4.491 (4)	3.098 (1)	62.50 (3)
	B ₃	4.490 (1)	3.096 (4)	62.43 (3)
	B ₄	4.487 (1)	3.103 (1)	62.46 (4)
	B ₅	4.491 (4)	3.106 (2)	62.63 (2)
	B ₆	4.491 (1)	3.105 (1)	62.64 (4)
	B ₇	4.491 (2)	3.105 (2)	62.61 (3)
C	RuO ₂ (39)	4.4902	3.1059	62.62

TABLA C-I. Composición nominal, tratamiento y materiales obtenidos de los óxidos tratados a 1000°C.

MUESTRA	%Rh ₂ O ₃	Ru	Rh	O	T(°C)*	t(días)	PRODUCTOS OBTENIDOS
C ₁	65.61	0.330	0.670	1.667	1000	4	Rh ₂ O ₃ + RuO ₂ + Fase A
C ₂	38.86	0.600	0.400	1.800	1000	4	Fase rutilo + Rh
C ₃	9.58	0.900	0.100	1.950	1000	4	Fase rutilo
C ₄	4.77	0.950	0.050	1.975	1000	4	Fase rutilo
C ₅	3.82	0.960	0.040	1.980	1000	4	Fase rutilo

* Todas las muestras han sido enfriadas rápidamente al aire.

TABLA C-II. Espaciados obtenidos por difracción de Rayos X de los óxidos tratados a 1000°C.

C-1	I/I ₀	C-2	I/I ₀	C-3	I/I ₀	C-4	I/I ₀	C-5	I/I ₀
4.913	5	4.915	1						
3.669	2								
3.626	2								
3.309	3								
3.176	100	3.178	> 100	3.179	100	3.174	100	3.162	100
2.873	22								
2.719	7								
2.619	31								
2.570	15								
2.552	66	2.553	95	2.557	82	2.554	90	2.550	70
2.495	4								
2.460	3								
2.417	1								
2.313	8								
2.246	23	2.247	33	2.246	27	2.245	32	2.243	28
2.217	7	2.220	10	2.221	7	2.220	9	2.216	8
2.129	3	2.137	1						
2.009	<1	2.007	3	2.009	3	2.007	3	2.006	4
1.955	1								
1.867	4								
1.835	1								
1.755	2								
1.729	4								
1.696	13								
1.685	54	1.685	71	1.686	68	1.685	77	1.687	60
1.587	19	1.587	26	1.595	21	1.587	27	1.588	22
1.549	10	1.550	12	1.552	11	1.551	12	1.551	8
1.534	7								
1.505	8								
1.493	6								
1.458	4								
1.420	12	1.419	19	1.419	17	1.419	20	1.420	18
1.393	14	1.393	19	1.395	16	1.394	20	1.395	16

TABLA C-III. Espaciados d obtenidos para la fase A.

Fase A	I/I_0	Ti_3O_5 -D	I/I_0
4.913	5	4.92	F
		3.52	FF
3.309	3	3.33	DD
2.873	22	2.86	DDD
		2.77	M
		2.715	M
2.495	4	2.472	D
2.460	3		
2.417	1	2.410	D
2.313	8		
(*)		2.203	Difusa
2.129	3	1.992	D
		1.953	DD
1.955	1	1.889	F
		1.862	DDD
		1.832	DD
1.755	2	1.764	DD
1.729	4	1.734	DD
		1.655	D
		1.633	D
		1.561	D
		1.551	D
1.534	7	1.535	Difusa
1.505	8	1.496	Difusa
1.458	4	1.434	Difusa

(*) En estas posiciones aparecen las líneas del Rh.

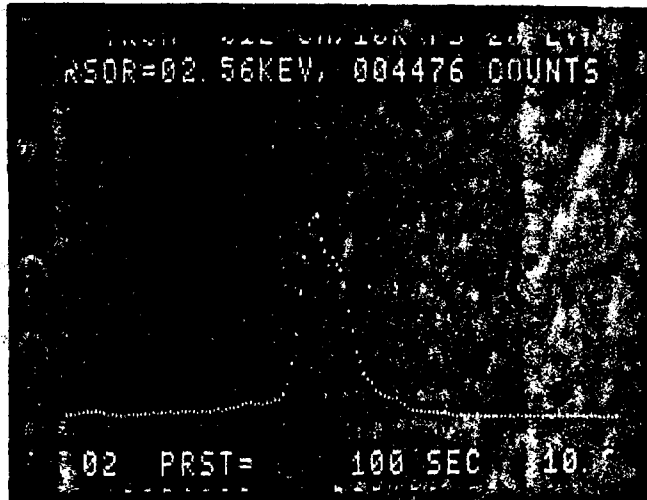


Fig. 20. Análisis por medio de una microsonda electrónica de la muestra B5 ($\text{Ru}_{0.80}\text{Rh}_{0.20}\text{O}_{1.900}$):
 La_1 Ru : 2.56 KeV
 La_1 Rh : 2.66 KeV

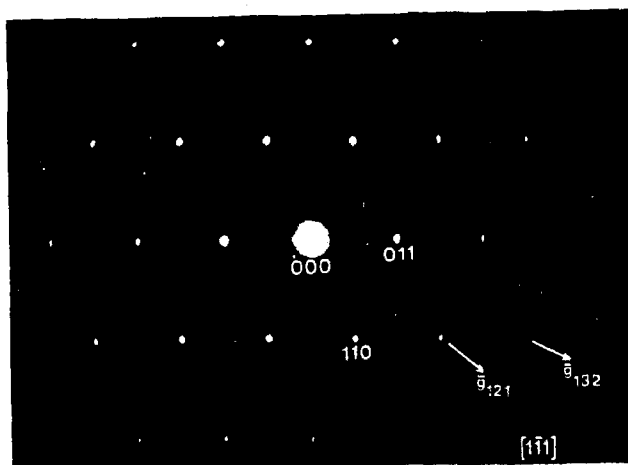


Fig. 21. Diagrama de difracción de electrones de la muestra B_6 en el eje de zona $|1\bar{1}1|$. En el no aparece en las direcciones \bar{g}_{121} y \bar{g}_{132} ó intermedias evidencia de defectos.

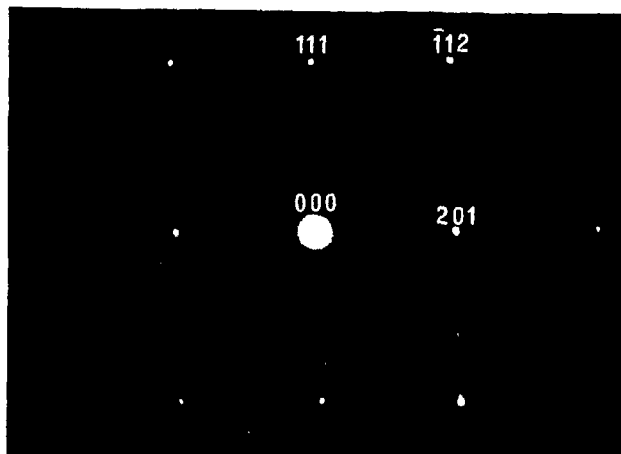


Fig. 22. Diagrama de difracción de electrones de la muestra B_6 . Eje de zona $|1\bar{1}2|$.

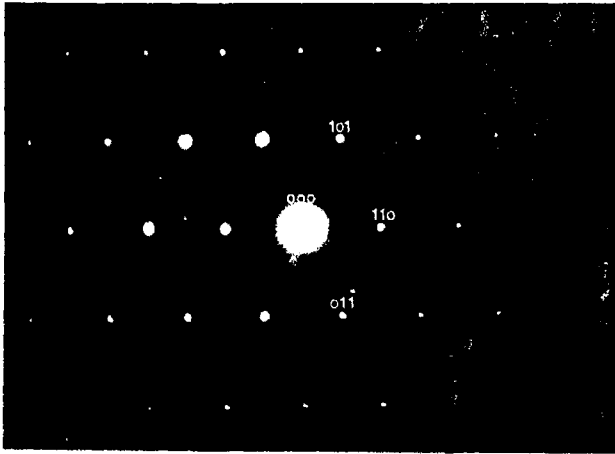


Fig. 23. Diagrama de difracción de electrones de la muestra B₆. Eje de zona $|\bar{1}11|$.

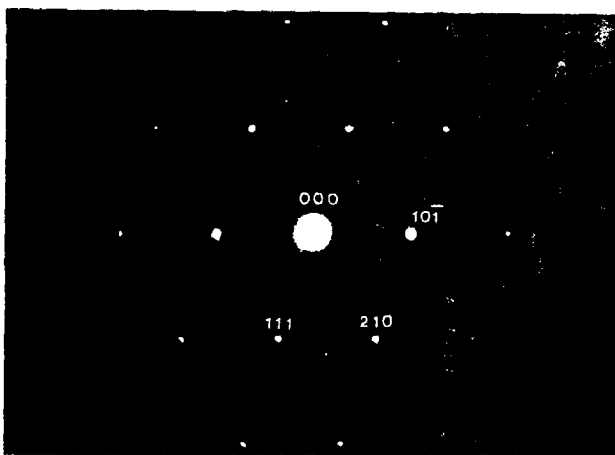


Fig. 24. Diagrama de difracción de electrones correspondiente a la muestra B₆ en el eje de zona $|1\bar{2}1|$.

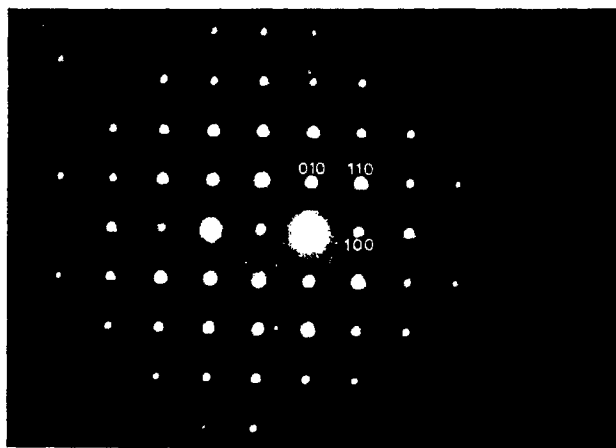


Fig. 25. Diagrama de difracción de electrones de la muestra C_3 en el eje de zona $|001|$.

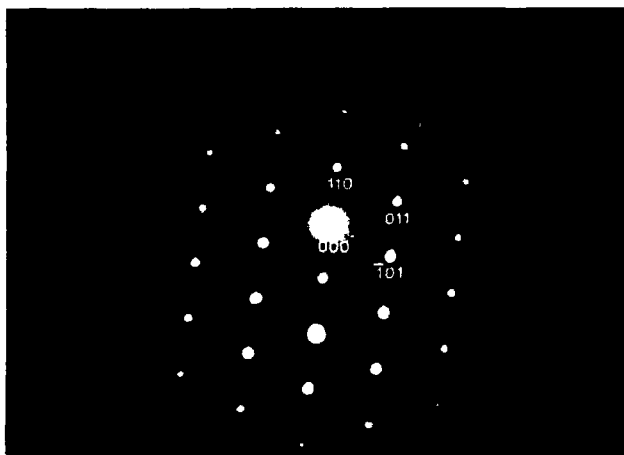


Fig. 26. Diagrama de difracción de electrones de la muestra C_3 en el eje de zona $|1\bar{1}\bar{1}|$.

TABLA G-I. Composición nominal, tratamiento y materiales obtenidos de las muestras tratadas en forma de geles hidratados.

MUESTRA	%Rh ₂ O ₃	Ru	Rh	O	T(°C)	t(horas)	PRODUCTOS OBTENIDOS
G ₁	48.81	0.500	0.500	1.750	800	72	RuO ₂ + Rh ₂ O ₃ -I
G ₂	43.27	0.440	0.660	1.778	800	72	RuO ₂ + Rh ₂ O ₃ -I
G ₃	38.86	0.600	0.400	1.800	800	72	Fase rutilo
G ₄	32.29	0.670	0.330	1.833	800	72	Fase rutilo
G ₅	24.12	0.750	0.250	1.875	800	72	Fase rutilo
G ₆	19.25	0.800	0.200	1.900	800	72	Fase rutilo
G ₇	65.61	0.330	0.670	1.667	900	96	RuO ₂ + Rh ₂ O ₃ -I(traza)
G ₈	38.86	0.600	0.400	1.800	900	96	Fase rutilo
G ₉	65.61	0.800	0.200	1.900	1000	96	Rh ₂ O ₃ -III + Rh
G ₁₀	38.86	0.600	0.400	1.800	1000	84	RuO ₂ + Rh
G ₁₁	32.29	0.670	0.330	1.833	1000	96	RuO ₂ + Rh ₂ O ₃ -III
G ₁₂	24.12	0.750	0.250	1.875	1000	96	RuO ₂ + Rh ₂ O ₃ -III
G ₁₃	19.25	0.800	0.200	1.900	1000	96	RuO ₂ + Rh ₂ O ₃ -III

TABLA G-II. Espaciados d observados para las muestras tratadas a 800°C durante tres días.

Rh_2O_3	I	I/I_0	G_1	I/I_0	G_2	I/I_0	G_3	I/I_0	G_4	I/I_0	G_5	I/I_0	G_6	I/I_0	RuO_2	I/I_0
3.738	53		3.728	4	3.732	2										
			3.179	100	3.179	100	3.179	100	3.180	81	3.180	100	3.175	100	3.170	100
2.731	88		2.733	7	2.723	4										
2.564	100															
			2.555	100	2.551	95	2.551	100	2.555	86	2.556	93	2.554	90	2.550	50
2.309	11															
			2.247	50	2.247	25	2.245	50	2.247	27	2.247	34	2.246	27	2.243	10
			2.220	18	2.218	10	2.219	17	2.219	11	2.222	9	2.219	10	2.217	4
			2.010	4	2.011	3	2.009	5	2.011	4	2.001	5	2.009	3	2.005	1
1.869	37		1.868	3	1.867	3										
1.716	53		1.713	8												
			1.686	100	1.684	75	1.686	100	1.685	100	1.688	74	1.687	77	1.685	30
			1.589	35	1.589	20	1.588	37	1.587	32	1.588	26	1.589	23	1.586	9
			1.550	20	1.547	12	1.548	22	1.549	18	1.551	11	1.551	13	1.552	4
1.510	33															
1.480	30		1.485	2	1.490	1										
			1.421	26	1.419	17	1.421	27	1.419	27	1.420	20	1.421	23	1.420	5
			1.394	31	1.393	17	1.392	35	1.392	27	1.394	19	1.395	20	1.394	5
			1.349	35	1.349	17	1.347	35	1.348	27	1.348	22	1.349	23	1.349	5
			1.276	15	1.275	10			1.275	14	1.276	11	1.277	13	1.277	2

TABLA G'II. Espaciados d obtenidos por difracción de Rayos X de las muestras tratadas a 900°C.

Rh_2O_3	I/I_0	G-7	I/I_0	G-8	I/I_0	RuO_2	I/I_0
3.738	13	3.737	9				
-	-	3.182	60	3.184	82	3.17	100
2.731	88	2.730	12				
		2.552	56	2.558	80	2.55	50
		2.249	17	2.250	20	2.243	10
		2.220	7	2.228	9	2.217	4
		2.028	2	2.012	1	2.005	1
1.869	37	1.870	9				
1.716	53	1.731	10				
		1.687	45	1.688	77	1.685	30
		1.590	14	1.590	17	1.586	9
		1.549	9	1.550	10	1.552	4
1.510	33	1.509	4				
1.480	30	1.484	4				
		1.422	10	1.422	15	1.420	5
		1.393	12	1.393	17	1.394	5
		1.349	13	1.349	17	1.349	5
		1.273	7	1.275	8	1.277	2
		1.157	10	1.157	12	1.156	4
		1.123	4	1.123	3	1.123	4
		1.109	8	1.109	10	1.110	3

11

TABLA G'' II. Espaciados d obtenidos por difracción de rayos X de la muestra G 10 ($\text{Ru}_{0.60}\text{Rh}_{0.40}\text{O}_{1.800}$)

d	I/I_0	Rh (63)	I/I_0	$\text{RuO}_2(39)$	I/I_0	hkl
3.174	100			3.17	100	110
2.550	85			2.550	50	101
2.245	23			2.243	10	200
2.218	7			2.217	4	111
2.196	88	2.196	100			
2.010	1			2.005	1	210
1.901	53	1.902	50			
1.685	66			1.685	30	121
1.588	15			1.586	9	220
1.538	8			1.552	4	002
1.420	15			1.4200	5	310
1.393	16			1.3943	5	112
1.346	44			1.3491	5	301
1.274	7			1.2770	2	202
1.155	12			1.1559	4	321
1.146	45	1.1468	33			
1.123	4			1.1230	1	400
1.108	8			1.1097	3	222
1.100	13	1.0979	11			
1.058	5			1.0585	2	330

TABLA G-III. Parámetros reticulares y volumen de celda unidad calculados a partir de los datos de difracción de Rayos X.

Muestra	a(Å)	b(Å)	Volumen (Å ³)
G ₁	4.4939 (4)	3.1032 (6)	62.67 (1)
G ₂	4.496 (3)	3.096 (5)	62.60 (3)
G ₃	4.492 (1)	3.099 (3)	62.53 (2)
G ₄	4.496 (4)	3.102 (5)	62.70 (5)
G ₆	4.493 (5)	3.102 (3)	62.64 (2)
RuO ₂ (39)	4.4902	3.1059	62.62



Fig. 27. Micrografía que muestra el aspecto de los geles. Aumentos totales =240000x



Fig. 28. Diagrama de difracción de electrones que muestra los anillos típicos de un material policristalino.

III.5. SINTESIS DE OXIDOS MIXTOS DE Ru Y Rh A PRESIONES Y TEMPERATURAS ELEVADAS.

Cada uno de los productos de partida, óxido de rutenio (RuO_2) y óxido de rodio (Rh_2O_3) fue tratado independientemente a diversas presiones y temperaturas.

En el caso del RuO_2 , hasta presiones de 60 Kbar y 1000°C de temperatura, se mantiene la estructura tipo rutilo sin que se pueda apreciar ningún cambio o distorsión en ella.

Para el Rh_2O_3 se obtiene la forma alta presión de este óxido, descrita por SHANNON y PREWITT (25). Hay que hacer notar que estos autores obtuvieron este polimorfo del óxido de rodio (III) a $1200-1500^\circ\text{C}$ bajo una presión de 65 Kbar mientras que en nuestro caso hemos obtenido la misma transformación a sólo 1000°C y 40 Kbar de presión, lo que sugiere que el margen de existencia de la forma A.P. (Rh_2O_3 III) es más amplio de lo que se creía.

III.5.1. Síntesis a 50 Kbar y 1000°C .

En estas condiciones se prepararon las muestras P1...P9, cuya composición nominal (Tabla PI) abarca un margen comprendido entre un 3.82% a un 48.81% de óxido de rodio (III), correspondiendo las muestras de mayor subíndice a los contenidos en rodio más pequeños. Los datos proporcionados por la difracción de R-X, se presentan en la Tabla PII. Los diagramas de polvo de todas las muestras tienen una gran similitud entre ellos y a su vez una relación muy acusada con el del óxido de rutenio.

Las reflexiones que aparecen en la muestra P5, P6, P7, P8 y P9 ponen de manifiesto la existencia de una única fase tipo rutilo, no encontrándose en ningún caso trazas del óxido de rodio (III). - Esto nos hace pensar que estamos en presencia de una solución sólida con estructura rutilo, análoga a la encontrada a presión atmosférica.

Por el contrario, en las muestras que tienen un contenido en óxido de rodio superior a un 35%, P1 ... P4 la existencia de dobles en las posiciones correspondientes a los índices $(101)_r$, $(202)_r$ y $(211)_r$ del óxido de rutenio, según se ilustra en la fig. 29, sugiere que ha tenido lugar una distorsión del rutilo que implica un cambio de simetría tetragonal \rightarrow ortorrómbica.

La desaparición de las reflexiones con índices $(h \neq k)$ más débiles y una pérdida de nitidez en las más intensas, siempre en índices $(h \neq k)$, en la muestra P1 (48.81% Rh_2O_3), cuya relación inicial $\text{RuO}_2 : \text{Rh}_2\text{O}_3$ es 2 : 1, correspondiente a una composición de $\text{Ru}_{0.50}\text{Rh}_{0.50}\text{O}_{1.750}$, parece indicar el comienzo de la pérdida de simetría. En la muestra P2 (43.27% Rh_2O_3), que corresponde a una relación de óxidos 2,5 : 1, lo que significa una composición $\text{Ru}_{0.56}\text{Rh}_{0.44}\text{O}_{1.778}$ se comienza a apreciar el desdoblamiento de las líneas, en las posiciones antes indicadas, acentuándose éste para la relación de óxidos 3 : 1, muestra P3 (38.86% Rh_2O_3) de composición $\text{Ru}_{0.60}\text{Rh}_{0.40}\text{O}_{1.800}$. A partir de ella, el aumento en la cantidad de óxido de rutenio en los productos de partida conduce solamente a la formación de una nueva fase, de tipo rutilo y sin distorsión aparente.

En las Tablas PIII y PIV, se recoge la indexación de los diagramas de polvo correspondientes a las muestras P2 y P3 (respecti-

vamente, $\text{Ru}_{0.56}\text{Rh}_{0.44}\text{O}_{1.778}$ y $\text{Ru}_{0.60}\text{Rh}_{0.40}\text{O}_{1.800}$) donde la distorsión parece máxima. Se ha calculado para cada una de ellas la variación relativa de los parámetros de la nueva celda con respecto a los del óxido de rutenio:

<u>Muestra P2</u>	<u>Muestra P3</u>
a = + 0.76%	a = + 1.3 %
b = - 0.4 %	b = - 1.1 %
c = - 0.03%	c = - 0.3 %

Esta variación indica que la distorsión ha tenido lugar mediante un alargamiento del eje a y una disminución de los parámetros b y c, aunque la de este último es realmente muy pequeña.

En estas condiciones de presión y temperatura podemos pues decir, que cuando la cantidad de óxido de rodio corresponde a un 48.81%, muestra P1, tiene lugar un principio de distorsión que implica un cambio de simetría, tetragonal \rightarrow ortorrómbica, apreciándose éste más claramente, al disminuir el porcentaje de Rh_2O_3 , muestra P2 (43.27%), y alcanzando su máximo para la muestra P3 (38.86%), cuya composición puede escribirse como $\text{Ru}_{0.60}^{\text{IV}}\text{Rh}_{0.40}^{\text{III}}\text{O}_{1.800}$. A partir de ella sólo se observa para muestras con menor contenido en rodio una única fase rutilo sin distorsionar.

El análisis de las muestras P2 y P3 por microscopía electrónica ha puesto de manifiesto la variación de los parámetros a y b. En los diagramas de difracción de electrones de la fig. 30, muestra P3 y fig. 31, muestra P2, que corresponden ambos al eje de zona

[001] se puede apreciar claramente la diferencia entre dichos parámetros. Asimismo en la fig. 32, se presenta otro diagrama de la muestra P3, en el eje de zona $[\bar{1}11]$. Los espaciados d calculados a partir de este diagrama muestran un buen acuerdo con los obtenidos por difracción de R-X. En el rutilo sin distorsionar, dado que los parámetros a y b son iguales, los espaciados correspondientes a índices (hkl) tienen el mismo valor que los índices (khl) .

El análisis por medio de microsonda electrónica de la muestra P3 ha puesto de manifiesto la presencia en esta muestra, de rutenio y rodio, como se puede ver en la fig. 33. Las señales correspondientes a ambos elementos aparecen muy próximas en el diagrama debido a que el intervalo de energía entre las líneas de emisión $L\alpha_1$, es muy pequeño, 2,56 y 2,66 KeV respectivamente. La distribución de los metales en la muestra observada es totalmente homogénea.

En las muestras restantes P4 ... P9, en las que por difracción de Rayos X sólo aparecía una fase rutilo, el estudio por difracción de electrones ha puesto de manifiesto la presencia de esta única fase, sin encontrarse en ella indicios de distorsión. En las figs. 34 y 35 se presentan los diagramas de difracción de electrones correspondientes a la muestra P6 en los ejes de zona $[1\bar{1}1]_r$ y $[\bar{1}20]_r$ respectivamente, junto con los ángulos calculados para el rutilo tetragonal y los obtenidos experimentalmente. Se confirma así, que en estas condiciones no hay distorsión.

III.5.2. Síntesis a 40 Kbar y 900°C.

Fijados los límites de composición en los que tienen lu-

gar la distorsión del rutilo, hemos querido conocer la influencia que un cambio en la presión y temperatura pudiera tener en ella. Con este fin, hemos preparado la composición $\text{Ru}_{0.60}\text{Rh}_{0.40}\text{O}_{1.800}$ muestra P10, - bajo condiciones de 40 Kbar de presión y 900°C de temperatura. Los datos de difracción de R-X de la Tabla PV, muestran junto con los espaciados correspondientes a una fase rutilo distorsionada otros espaciados a ángulos 2θ menores, de intensidad muy débil, lo que hace pensar en una mezcla de fases. Ya que esta segunda fase parece existir en - muy pequeña proporción y no se ha podido aislar, no nos ha sido posi- ble lograr su identificación, si bien los correspondientes espaciados se asemejan bastante a los de una estructura tipo columbita.

La variación relativa de los parámetros calculados para la fase distorsionada con respecto a los del óxido de rutenio es menor que en los casos precedentes lo que indica un nivel más bajo de dis- torsión:

$$a = + 0.21\%$$

$$b = - 0.08\%$$

$$c = + 0.09\%$$

El análisis por medio de microscopía electrónica ha puesto de manifiesto, también en este caso, la existencia de la fase ruti- lo distorsionada. En la fig. 36, se observa un diagrama de difracción de electrones en el eje de zona $[\bar{1}11]$, en el cual se aprecia la dife- rencia entre los espaciados correspondientes a los índices (101) y - (011). En la fig. 37, se presenta otro diagrama, que se ha interpreta- do como un rutilo distorsionado en el eje de zona $[3\bar{1}\bar{1}]$.

III.5.3. Síntesis a 60 Kbar y 1000°C.

Ya que la distorsión encontrada en la muestra P10, tratada a 40 Kbar y 900°C, es menor que la encontrada a 50 Kbar (muestra P3), se ha efectuado una síntesis de la misma de 60 Kbar y 1000°C (muestra P11). Los datos de difracción de Rayos X, Tabla PVI, ponen de manifiesto la presencia de la distorsión, pero también la coexistencia de esta fase con otra de espaciados altos, que parecen ser los mismos que aparecían a 40 Kbar. La distorsión obtenida en este caso es, no obstante, menor que la que se apreciaba a 50 Kbar para la misma composición. En la fig. 38 se presenta un diagrama de difracción de electrones, que se ha interpretado como un rutilo distorsionado en el eje de zona $[\bar{1}20]$.

La comparación de los parámetros calculados para esta fase con los del óxido de rutenio nos da la siguiente variación relativa:

$$a = + 0.60\%$$

$$b = - 0.40\%$$

$$c = - 0.40\%$$

TABLA P-I. Composición nominal y materiales obtenidos en las muestras tratadas a 50 Kbar y 1000°C.

MUESTRA	%Rh ₂ O ₃	Ru	Rh	O	Productos obtenidos
P ₁	48.81	0.50	0.50	1.750	Fase rutilo
P ₂	43.27	0.56	0.44	1.778	Fase rutilo distorsio nada
P ₃	38.86	0.60	0.40	1.800	Fase rutilo distorsio nada
P ₄	35.27	0.64	0.36	1.818	Fase rutilo
P ₅	32.29	0.67	0.33	1.833	Fase rutilo
P ₆	24.12	0.75	0.25	1.875	Fase rutilo
P ₇	13.71	0.86	0.14	1.929	Fase rutilo
P ₈	7.36	0.92	0.08	1.961	Fase rutilo
P ₉	4.77	0.95	0.05	1.975	Fase rutilo

TABLA P-II. Espaciados d obtenidos por difracción de Rayos X.

hkl	RuO ₂	I/I ₀	P1	I/I ₀	P2	I/I ₀	P3	I/I ₀	P4	I/I ₀
					3.686	DD				
110	3.17	FFF	3.185	FFF	3.189	FFF	3.188	FFF	3.182	FFF
					2.978	DD				
					2.821	DDD				
101	2.550	FFF	2.554	D	2.561	FFF	2.566	FF	2.554	FF
							2.554	FFF		
200	2.243	FF			2.262	D	2.274	DD	2.246	D
					2.238	D				
111	2.217	F	2.216	D	2.224	F	2.218	D	2.220	D
	(*)		2.195	F	2.196	FF	2.198	F	2.196	F
210	2.005	D								
	(*)		1.903	D	1.902	F	1.900	D	1.902	D
211	1.685	FFF	1.684	DDD	1.693	FFF	1.694	FFF	1.686	FFF
					1.685	FFF	1.677	F		
220	1.586	F	1.586	F	1.591	FF	1.588	FF	1.588	FF
002	1.522	F	1.547	D	1.552	FF	1.549	FF	1.549	FF
310	1.420	F								

TABLA P-II (CONTINUACION).

hkl	P5	I/I ₀	P6	I/I ₀	P7	I/I ₀	P8	I/I ₀	P9	I/I ₀
110	3.187	FFF	3.182	FFF	3.181	FFF	3.189	FFF	3.180	FFF
101	2.556	FFF	2.554	FFF	2.554	FFF	2.561	FFF	2.553	FFF
200	2.247	D	2.246	FF	2.244	FF	2.252	F	2.247	F
111	2.221	D	2.221	FF	2.221	FF	2.224	D	2.221	F
(*)	2.187	F	2.197	FF	2.196	F	2.196	DD	2.197	D
210			2.009	D	2.007	DD	2.011	DD	2.009	F
(*)	1.901	D	1.901	F	1.902	D	1.902	DDD	1.902	DD
211	1.685	FFF	1.684	FFF	1.685	FFF	1.688	FFF	1.685	FFF
220	1.587	FF	1.589	FF	1.587	FF	1.589	FF	1.588	FF
002	1.548	FF	1.550	FF	1.552	FF	1.553	FF	1.555	FF
310			1.418	F	1.420	F	1.421	F	1.420	F

(*) Espaciados correspondientes al Rh metálico.

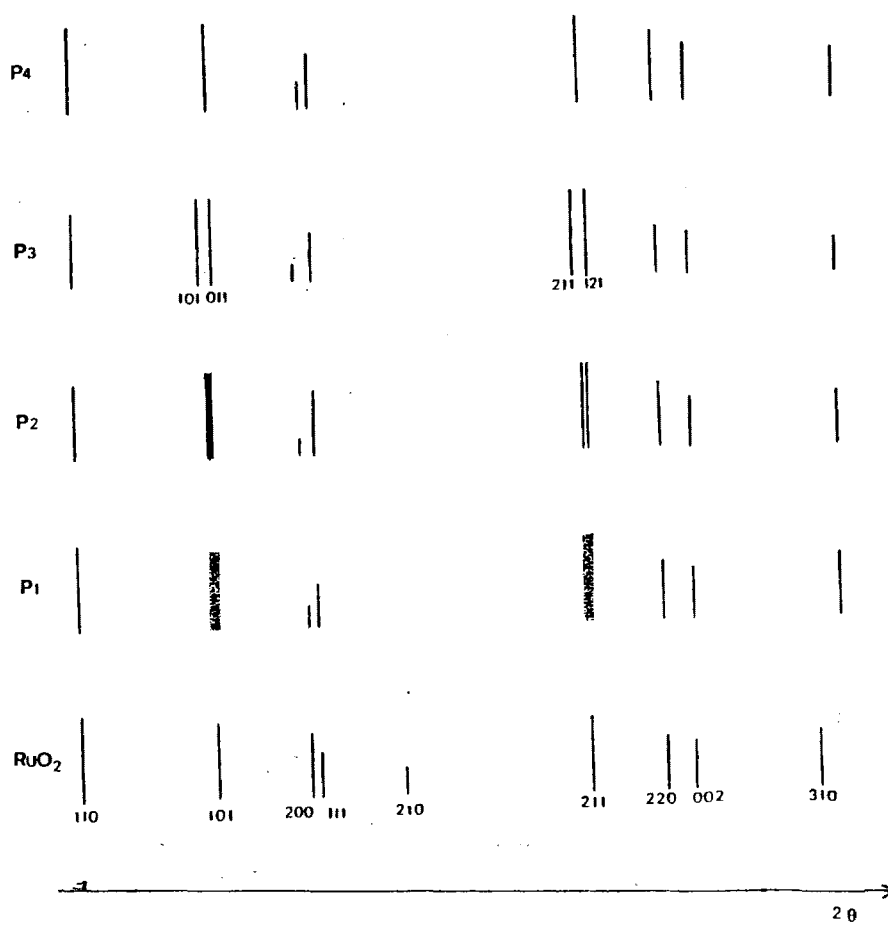


Fig. 29. Representación gráfica de los diagramas de difracción de Rayos X de las muestras P1, P2, P3 y P4 comparados con el correspondiente a RuO₂.

TABLA P-III. Índices, parámetros reticulares y volumen de celda unidad de la muestra P2.

d	$\text{sen}^2\theta_{\text{obs}}$	$\text{sen}^2\theta_{\text{calc}}$	I/I ₀	hkl	hkl _r
3.189	0.0584	0.0587	FFF	110	110
2.561	0.0906	0.0906	FFF	101	101,011
2.263	0.1161	0.1160	D	200	200
2.238	0.1187	0.1188	D	020	
2.224	0.1202	0.1203	F	111	111
1.693	0.2073	0.2073	FFF	211	211
1.685	0.2093	0.2093	FFF	121	
1.591	0.2348	0.2348	FF	220	220
1.552	0.2466	0.2466	FF	002	002

$$a = 4.524 (3) \text{ \AA}$$

$$b = 4.473 (2) \text{ \AA}$$

$$c = 3.105 (2) \text{ \AA}$$

$$V = 62.83 (3) \text{ \AA}^3$$

TABLA P-IV. Índices, parámetros reticulares y volumen de celda unidad de la muestra P3.

d	$\text{sen}^2\theta_{\text{obs}}$	$\text{sen}^2\theta_{\text{calc}}$	I/I ₀	hkl	hkl _r
3.188	0.0584	0.0589	FFF	110	110
2.566	0.0903	0.0907	FF	101	101
2.544	0.0918	0.0921	FFF	011	
2.274	0.1149	0.1150	DD	200	200
2.218	0.1208	0.1208	D	111	111
1.694	0.2072	0.2071	FFF	211	211
1.677	0.2113	0.2113	F	121	
1.588	0.2356	0.2356	FF	220	220
1.549	0.2478	0.2478	FF	002	002

$$a = 4.547 \text{ (3) } \overset{\circ}{\text{Å}}$$

$$b = 4.439 \text{ (5) } \overset{\circ}{\text{Å}}$$

$$c = 3.097 \text{ (2) } \overset{\circ}{\text{Å}}$$

$$V = 62.52 \text{ (4) } \overset{\circ}{\text{Å}}^3$$

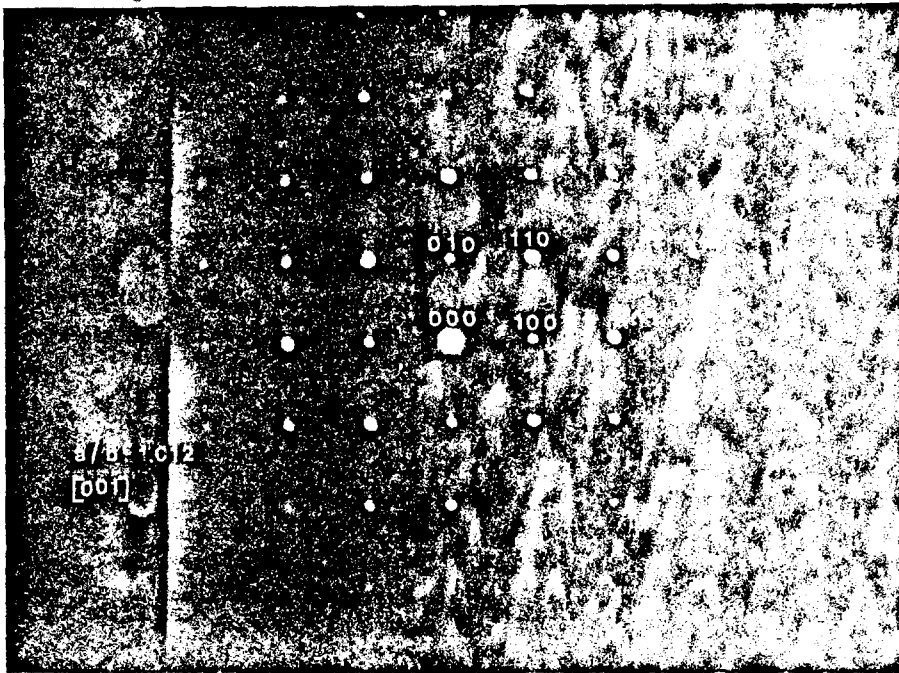


Fig. 30. Diagrama de difracción de electrones de la muestra P3 ($\text{Ru}_{0.60}\text{Rh}_{0.40}\text{O}_{1.800}$) en el eje de zona $[001]$ que pone de manifiesto la distorsión ortorrómbica en el rutilo. $a/b = 1.012$.

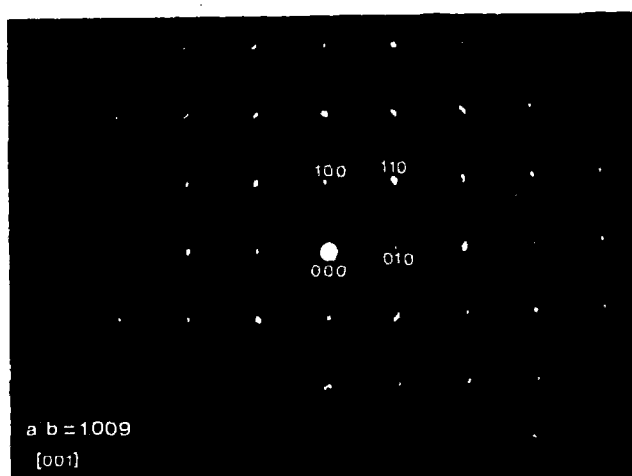


Fig. 31. Diagrama de difracción de electrones de la muestra P2 ($\text{Ru}_{0.56}\text{Rh}_{0.44}\text{O}_{1.778}$) en el eje de zona $[001]$. La relación de ejes en este caso es $a/b = 1.009$.

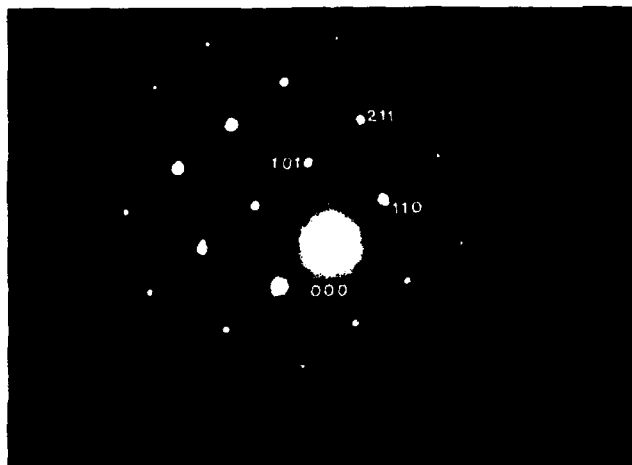


Fig. 32. Diagrama de difracción de electrones de la muestra P3 en el eje de zona $[\bar{1}11]$.
 $\alpha_{\text{utilizado}} \text{ dist. } (110)(211) = 37.21 \pm 0.05^\circ$
 $\alpha_{\text{experimental}} (110)(211) = 37.50 \pm 0.05^\circ$

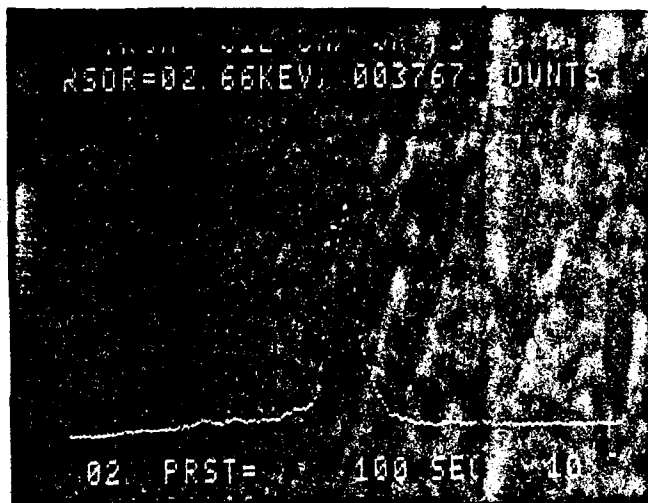


Fig. 33. Análisis por medio de la microsonda electrónica de

la muestra P3. ($\text{Ru}_{0.60}\text{Rh}_{0.40}\text{O}_{1.800}$).

$L\alpha_1$ Rh = 2.68 KeV

$L\alpha_1$ Ru = 2.56 KeV

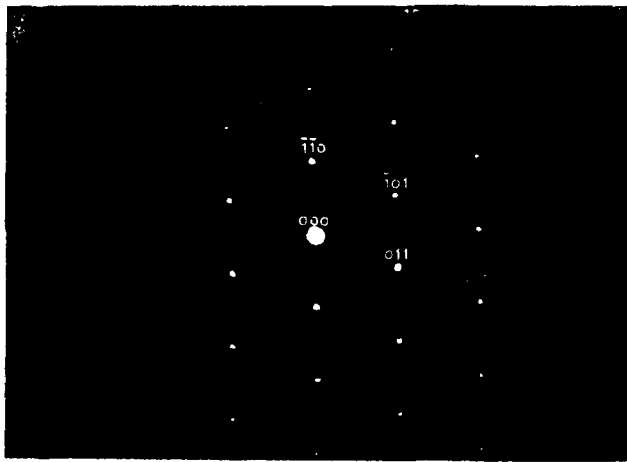


Fig. 34. Diagrama de difracción de electrones de la muestra P6 en el eje de zona $[1\bar{1}1]$.

$$\alpha_{\text{rutilo}} (110)(011) = 66.36^\circ$$

$$\alpha_{\text{exp.}} (110)(011) = 66.70^\circ$$

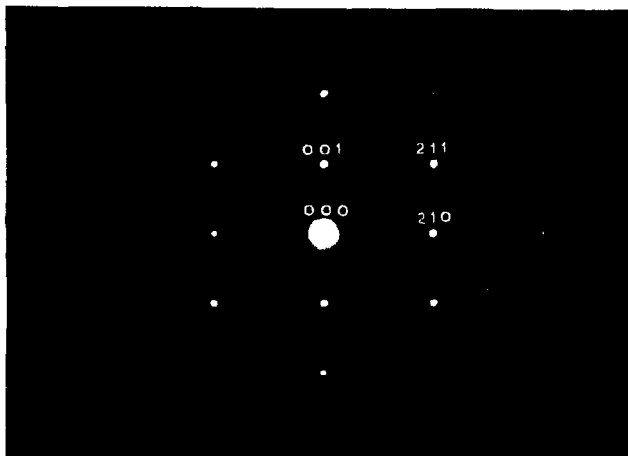


Fig. 35. Diagrama de difracción de electrones correspondiente a la muestra P6 en el eje de zona $[1\bar{2}0]$.

$$\alpha_{\text{rutilo}} (211)(210) = 33.09^\circ$$

$$\alpha_{\text{exp.}} (211)(210) = 33.50^\circ$$

TABLA P-V. Indices, parámetros reticulares y volumen de celda unidad de la muestra P10.

d	$\text{sen}^2\theta_{\text{obs}}$	$\text{sen}^2\theta_{\text{calc}}$	I/I ₀	hkl	hkl _r
7.165			DDD		
6.837			DDD		
3.178	0.0588	0.0589	FFF	110	110
3.106			DDD		
2.691			DDD		
2.599			D		
2.553	0.0912	0.0911	FFF	101	101
2.545	0.0917	0.0913	D	011	
2.246	0.1178	0.1181	F	202	200
2.220	0.1206	0.1206	F	111	111
1.686	0.2091	0.2092	FFF	121	211
1.589	0.2355	0.2355	F	220	220
1.551	0.2470	0.2470	F	002	002
1.496	0.2657	0.2657	DD	030	

$$a = 4.500 (2) \text{ \AA}$$

$$b = 4.487 (2) \text{ \AA}$$

$$c = 3.109 (4) \text{ \AA}$$

$$V = 62.79 (3) \text{ \AA}^3$$

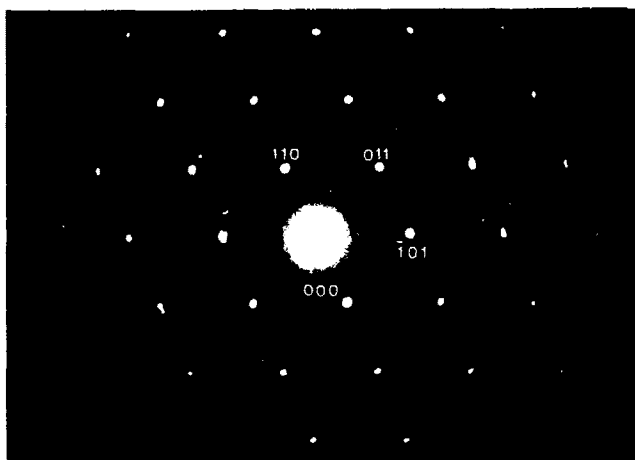


Fig. 36. Diagrama de difracción de electrones correspondiente a la muestra P10 en el eje de zona $[1\bar{1}1]$.

$$d_{101}/d_{011} = 1.0023.$$

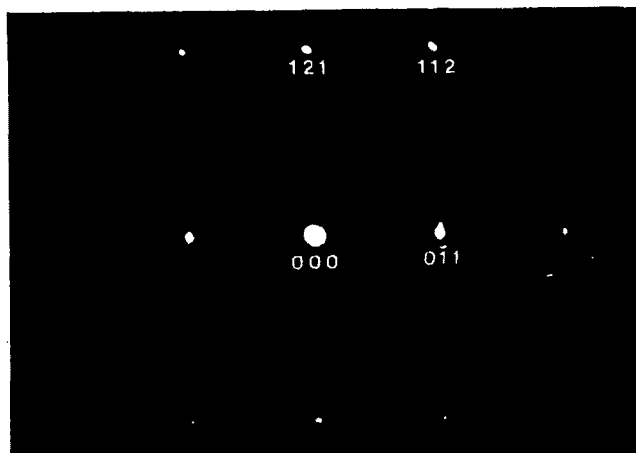


Fig. 37. Diagrama de difracción de electrones correspondiente a la muestra P10 en el eje de zona $[3\bar{1}\bar{1}]$.

TABLA P-VI. Índices, parámetros reticulares y volumen de celda unidad de la muestra P6.

d	$\text{sen}^2\theta_{\text{obs}}$	$\text{sen}^2\theta_{\text{calc}}$	I/I ₀	hkl	hkl _r
7.221			DDD		
6.846			DDD		
5.140			DDD		
4.822			DDD		
3.178	0.0588	0.0588	FFF	110	110
2.105			DDD		
2.575			D		
2.553	0.0912	0.0912	FFF	101	101
2.545	0.0918	0.0918	D	011	
2.513			D		
2.222	0.1204	0.1209	F	111	111
1.686	0.2092	0.2100	FFF	211	121
1.589	0.2353	0.2354	F	220	220
1.550	0.2473	0.2483	F	002	002
1.394	0.3059	0.3071	DD	112	112

$$a = 4.517 \text{ (2) } \overset{\circ}{\text{Å}}$$

$$b = 4.473 \text{ (5) } \overset{\circ}{\text{Å}}$$

$$c = 3.094 \text{ (3) } \overset{\circ}{\text{Å}}$$

$$V = 62.51 \text{ (2) } \overset{\circ}{\text{Å}}^3$$

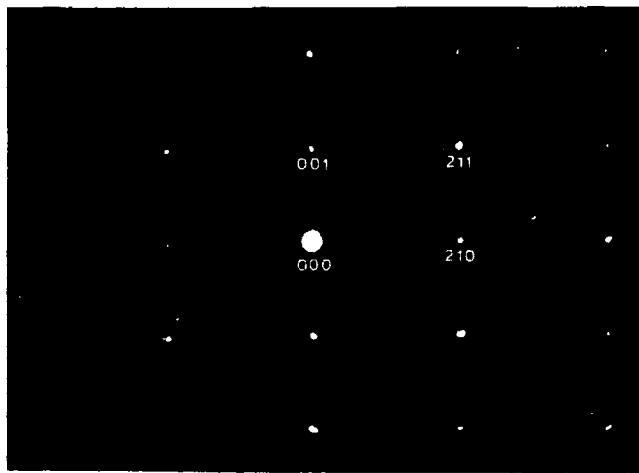
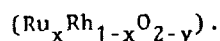


Fig. 38. Diagrama de difracción de electrones de la muestra P11, en el eje de zona $[120]$.

III.6. ANALISIS DE LA DISTORSION OBSERVADA EN LA ESTRUCTURA RUTILO.



La estructura tipo rutilo puede describirse (57) como formada por cadenas de octaedros que, compartiendo aristas opuestas, se encuentran paralelas al eje c . Dichas cadenas se unen, cada una a otras cuatro, por compartición de vértices, por lo que unas cadenas están efectivamente giradas con respecto a otras por medio de un eje cuaternario paralelo a dicho eje (fig. 39). Aunque esta descripción resulta de enorme utilidad (58), en nuestro contexto es más interesante describir el rutilo a partir de un empaquetamiento hexagonal compacto de aniones oxígeno. En esta descripción, el rutilo se supone formado por la ocupación, tal como se deduce de su estequiometría, de la mitad de todos los huecos octaédricos de dicho empaquetamiento hexagonal. Dicha ocupación no tiene lugar según todos los huecos existentes entre dos capas, etc., lo que resultaría en el tipo estructural CdI_2 , a veces denominado tipo Brucita, sino que se ocupan la mitad de todos los existentes entre cada dos planos compactos (fig. 40). Esta descripción se ajusta sin embargo a un hipotético precursor del rutilo que a veces se denomina como tipo estructural $\text{Ni}_{1/2}\text{As}$, ya que la ocupación total de todos los huecos octaédricos da lugar al tipo estructural NiAs (64).

La estructura real del rutilo está distorsionada con respecto a la que acabamos de describir, y la distorsión se atribuye a dos fenómenos. El primero de ellos procede de la tendencia del oxígeno a ocupar una disposición triangular, referida a una hibridación sp^2 en términos de la teoría de PAULING. La segunda distorsión, deno-

minada ferroeléctrica, se atribuye a las repulsiones electrostáticas entre los cationes a lo largo del eje c. Como consecuencia de ello, los planos compactos no son realmente planos, sino que están ondulados. En este teórico rutilo hexagonal y considerando la distancia oxígeno-oxígeno en esferas compactas como 2.90 Å, los parámetros reticulares serían los siguientes:

$$\begin{aligned} a &= 2.90 \sqrt{3} = 5.02 \text{ Å} \\ b &= 2r \sqrt{8/3} = 4.72 \text{ Å} \text{ (distancia entre dos planos compactos)} \\ c &= 2r = 2.90 \text{ Å} \\ V &= 68.71 \text{ Å}^3 \end{aligned}$$

En la práctica, sin embargo, nunca se obtienen estos parámetros reticulares, ni siquiera en experiencias a alta presión ya que en estas condiciones el ión oxígeno se comprime y su tamaño se hace menor que los $r = 1.45 \text{ Å}$ supuestos. Así, por ejemplo, el propio dióxido de titanio se transforma a presiones del orden de 80-100 Kbar en un nuevo polimorfo TiO_2 (II) que cristaliza en el tipo estructural $\alpha\text{-PbO}_2$. Los parámetros reticulares de ambas estructuras son los siguientes (59):

TiO_2 I	TiO_2 II
$a = b = 4.5933 \text{ Å}$	$a = 4.529 \text{ Å}$
$c = 2.9592 \text{ Å}$	$b = 5.464 \text{ Å}$
$V = 61.26 \text{ Å}^3$ (dos fórmulas unidad)	$c = 4.905 \text{ Å}$
	$V = 121.38 \text{ Å}^3$ (cuatro fórmulas unidad)

Teniendo en cuenta que el volumen del rutilo está referido a dos fórmulas unidad y el del TiO_2 II a cuatro fórmulas, se produce una contracción de volumen del 1%.

Como hemos visto anteriormente, las soluciones sólidas del tipo $\text{Ru}_x\text{Rh}_{1-x}\text{O}_{2-y}$ poseen a presión ambiente una estructura tetragonal tipo rutilo (I), mientras que a presiones superiores a 40 Kbar, este material sufre una distorsión ortorrómbica (II). Los parámetros que resultan en ambos tipos para la composición $\text{Ru}_{0.60}\text{Rh}_{0.40}\text{O}_{1.800}$, son los siguientes:

I	II
$a = b = 4.492 \text{ \AA}$	$a = 4.547 \text{ \AA}$
$c = 3.099 \text{ \AA}$	$b = 4.439 \text{ \AA}$
$V = 62.53 \text{ \AA}^3$	$c = 3.097 \text{ \AA}$
	$V = 62.52 \text{ \AA}^3$

Puede observarse que el parámetro c disminuye, mientras que a aumenta y b disminuye.

Se conocen diferentes distorsiones de la estructura tipo rutilo, esto es, diferentes estructuras que, guardando una estrecha relación con el tipo estructural rutilo, presentan ligeras diferencias con él. Las distorsiones conocidas son de diferentes tipos y consecuentemente poseen diferentes orígenes. Tal vez la más conocida sea la que se presenta en el difluoruro de cobre (fig. 42). En este caso, y debido a la existencia de un notable efecto JAHN-TELLER en las especies que poseen el catión Cu (II), los octaedros $[\text{CuF}_6]$ están ligera-

mente distorsionados con distancias Cu-F de 1.93 y 2.27 Å. Dicha distorsión provoca una ligera rotación de cada octaedro, y en conjunto la estructura resulta monoclinica (grupo espacial $P2_1/n$) (64).

La segunda distorsión más importante que experimenta el tipo estructural rutilo, se encuentra en los dióxidos de V, Mo y W. Siendo también monoclinica (grupo espacial $P2_1/c$), se debe a la formación de enlaces metal-metal, cada dos átomos alternados a lo largo del eje *c* (fig. 43) (65) (66).

La tercera distorsión frecuente en el rutilo, se presenta en los oxihidróxidos de muchos metales trivalentes, alguno de cuyos polimorfos son isoestructurales con el denominado tipo estructural $InOOH$ (grupo espacial $P2_1/nm$) (fig. 44). Esta distorsión que aparece, por ejemplo, en $\beta CrOOH$, $\delta FeOOH$, $RhOOH$, etc., se debe a la formación de enlaces de hidrógeno entre cada dos oxígenos, de octaedros pertenecientes a cadenas vecinas más próximas (67).

Otra distorsión ortorrómbica pero diferente de la anterior, se presenta en los haluros de calcio, $CaCl_2$ y $CaBr_2$ y en el $CrCl_2$ (grupo espacial $Pnmm$) y da lugar a un empaquetamiento más próximo al hexagonal compacto que el propio rutilo (fig. 45). Como decíamos anteriormente, en la mayoría de los compuestos con estructura rutilo, las elevadas repulsiones electrostáticas entre los cationes a través de las aristas compartidas impiden el empaquetamiento compacto. En los haluros sin embargo, las repulsiones intercatiónicas no son tan marcadas y es más fácil acercarse al empaquetamiento más compacto. Los únicos óxidos que hasta ahora se conocen con esta distorsión son el PtO_2 (60), forma alta presión obtenida tratando la forma habitual, hexagonal, de este dióxido a 1100°C y una presión de oxígeno.

no de 65 Kbar y el $\text{Cr}^{3+}\text{Mn}^{5+}\text{O}_4$ (61), obtenido asimismo a presiones de unos 60 Kbar. SAHL (62) ha demostrado en términos de energía reticulares que, en ausencia de repulsiones catiónicas fuertes, el rutilo adoptaría dicha distorsión ortorrómbica.

En la fig. 41a aparece una proyección a lo largo del eje c de la estructura tipo rutilo mientras que en la fig. 41b se ha representado la misma proyección del rutilo hexagonal compacto. Puede observarse que en la primera, los planos compactos señalados con una línea de trazos son menos compactos que en la segunda. La distorsión que hemos encontrado en la solución sólida $\text{Ru}_x\text{Rh}_{1-x}\text{O}_2$ es por tanto de este tipo. Es interesante señalar que ni RuO_2 ni RhO_2 , ambos con estructura tipo rutilo, presentan dicha distorsión, tal como hemos comprobado, hasta presiones del orden de 60 Kbar.

La introducción del Rh (III), acompañada de la presencia de vacantes oxígeno en la estructura del RuO_2 , implica necesariamente la introducción de un catión d^6 , en estado de oxidación menor y en el que además los electrones ocupan completamente el nivel t_{2g} (al igual que ocurre en el Pt (IV)). Consecuentemente, las repulsiones electrostáticas entre los cationes dispuestos en cadenas a lo largo del eje c , que impiden el empaquetamiento compacto de la red aniónica, se verán muy disminuídas permitiendo una mayor capacidad al conjunto. Considerando una magnitud poco rigurosa pero generalmente útil, como es el denominado potencial iónico, $P = Q/r$, para los tres cationes correspondientes P sería (51):

$$P_{\text{Ru(IV)}} = 6.45 \quad P_{\text{Rh(IV)}} = 6.50 \quad P_{\text{Pt(IV)}} = 3.36 \quad P_{\text{Rh(III)}} = 4.51$$

y las menores repulsiones electrostáticas tendrían lugar en el caso del Rh (III). Ello viene además apoyado por la propia composición de la fase ortorrómbica, dado que la distorsión aparece cuando están presentes un 40% de iones Rh (III). Más aún, los análisis por medio de la microsonda electrónica indicaron, pag. 84, que la distribución de átomos de Ru y Rh era prácticamente homogénea en la estructura, esto es, ambos cationes se distribuyen al azar. Para concentraciones bajas de Rh (III) existen pocos iones de este tipo en posición de vecinos más próximos a lo largo del eje c, por lo que al aplicar la presión, la estructura no se distorsiona. Sin embargo, cuando dicho número aumenta se va favoreciendo la distorsión al aplicar presión, y la zona umbral parece situarse hacia el 40% del Rh y se presenta hasta por lo menos un 50% que es el límite estudiado en este trabajo. En apoyo de este razonamiento se puede citar el hecho de que la fase $\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$ (61), que de acuerdo con CHAMBERLAND et al. se formula como $\text{Cr}_{0.5}^{3+}\text{Mn}_{0.5}^{5+}\text{O}_4$, presenta esa misma distorsión.

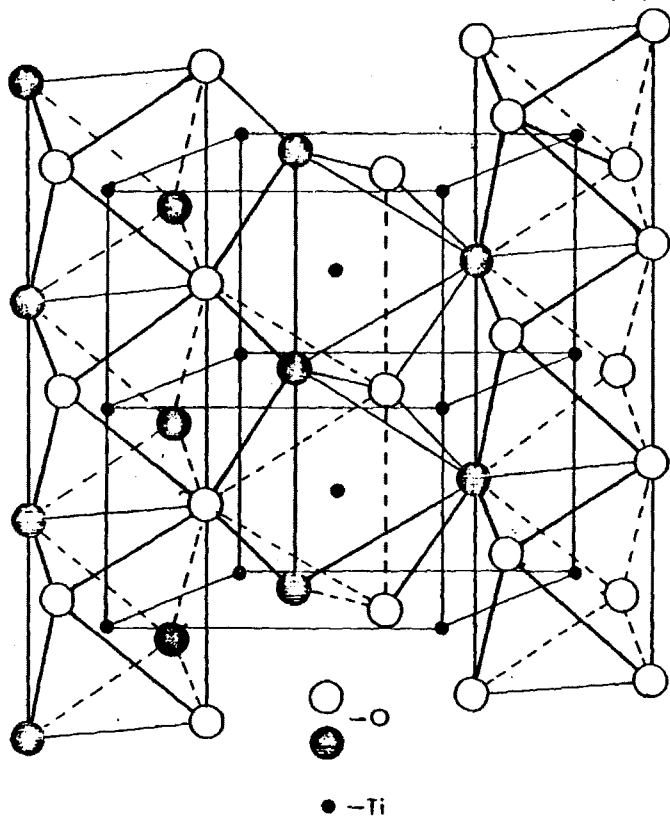


Fig. 39. Representación de la estructura tipo rutilo mostrando las cadenas de octaedros y dos celdas unidad.

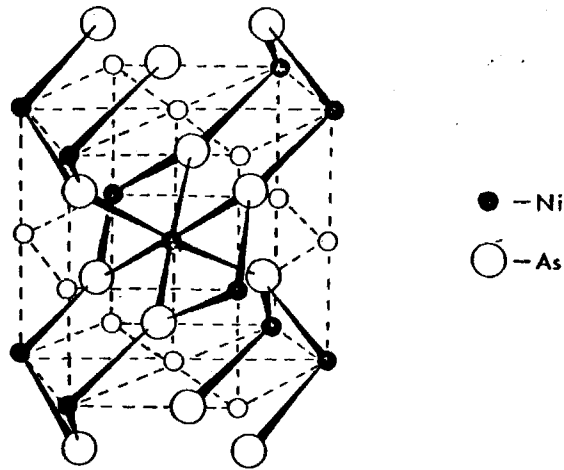


Fig. 40. Tipo estructural NiAs. La ocupación por átomos metálicos de las posiciones octaédricas indicadas por los círculos pequeños sombreados constituye el hipotético precursor del rutilo, $Ni_{1/2}As$.

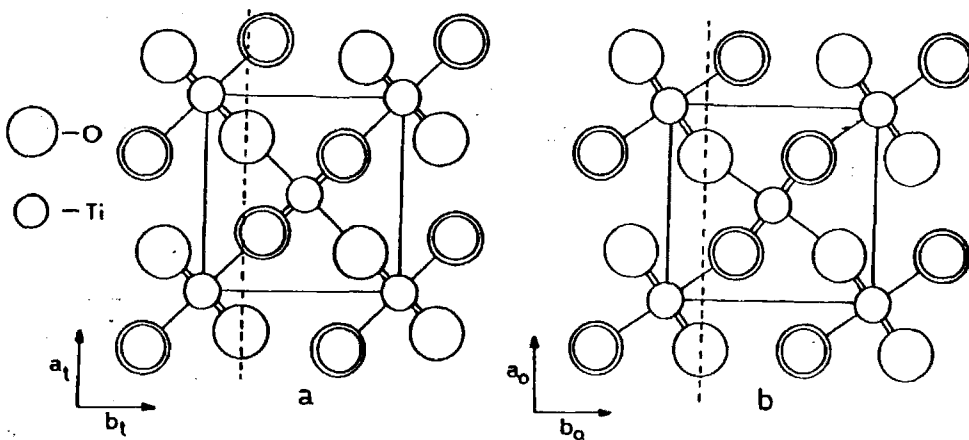


Fig. 41. Proyección en el plano $[001]$, a) de la estructura tipo rutilo, b) de la deformación de la estructura rutilo - según un empaquetamiento hexagonal compacto de los aniones.

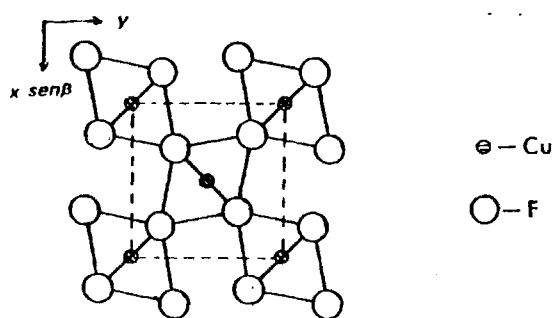


Fig. 42. Proyección en el plano (001) de la estructura del CuF_2 . Deformación monoclinica del rutilo.

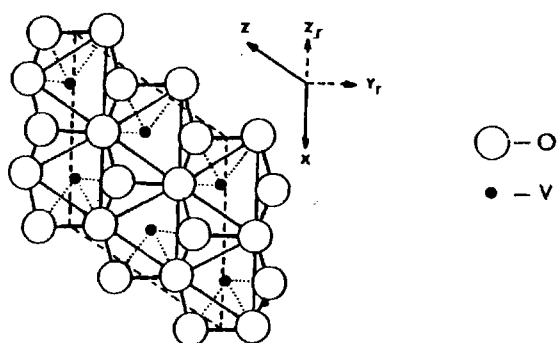


Fig. 43. Proyección en (001) , correspondiente al (100) en el rutilo, de la estructura monoclinica del VO_2 .

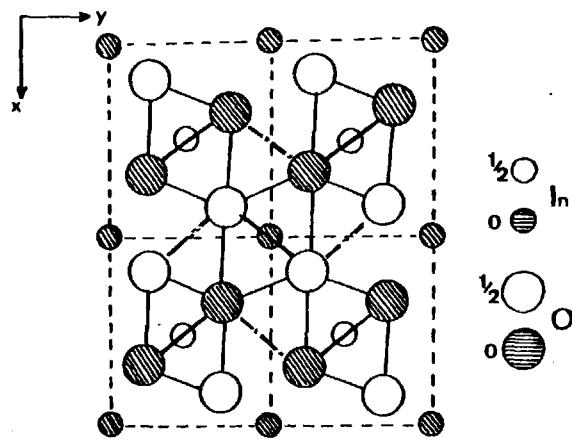


Fig. 44. Proyección de la estructura InOOH en el plano (001). Deformación ortorrómbica del rutilo.

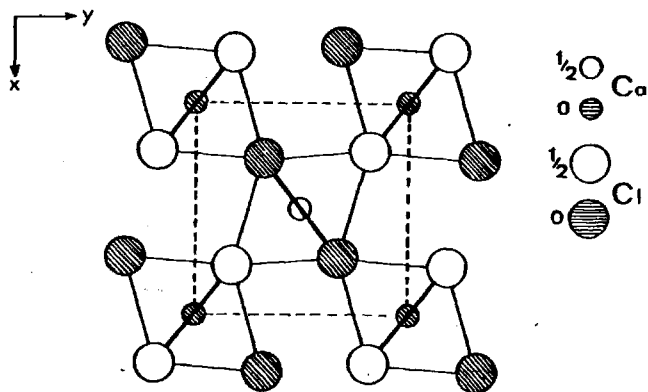


Fig. 45. Estructura del CaCl_2 proyectada en el plano (001). Distorsión ortorrómbica del rutilo.

IV. DESORDEN ESTRUCTURAL EN EL Rh_2O_3 .

Se conocen tres formas polimórficas del sexquióxido de rodio, dos de presión ambiente y una forma alta presión. El polimorfo estable a presión y temperatura ambiente Rh_2O_3I (68)(69), posee una estructura tipo corindón característica del óxido de aluminio, $\alpha-Al_2O_3$, y de muchos otros sexquióxidos metálicos, en particular de los elementos de transición, como Ti_2O_3 , V_2O_3 , $\alpha-Fe_2O_3$, etc. La estructura corindón puede describirse como un empaquetamiento hexagonal compacto de iones oxígeno en el que los iones metálicos ocupan $1/3$ de los huecos octaédricos de manera que cada dos de ellos se encuentran en dos octaédros que comparten una cara. Ya que se trata de una estructura difícil de visualizar la hemos representado de diversos modos en la fig. 46 (a,b,c). Las tres representaciones se basan en una proyección en el plano $(11\bar{2}0)$ de la celda hexagonal. En la fig. 46a, se pone especialmente de manifiesto la disposición de los enlaces metal-oxígeno. En la fig. 46b, se hace énfasis en los octaédros de coordinación en torno a los átomos metálicos. En ambas figuras resulta evidente la compartición de caras y la alternancia en la ocupación de los huecos octaédricos a lo largo del eje c . Por el contrario, en la fig. 46c -sobre la misma proyección- se han destacado las unidades de tipo M_2O_3 y geometría de bipirámide trigonal que como se verá a continuación resultan de gran utilidad en la discusión del desorden estructural encontrado en el sexquióxido de rodio.

Los parámetros correspondientes a esta celda hexagonal son:

$$\begin{array}{ll} a = b = 5.108 \text{ \AA} & V = 312.05 \text{ \AA}^3 \\ c = 13.81 \text{ \AA} & \rho = 8.029 \text{ g/cm}^3 \end{array}$$

La fase alta presión, Rh_2O_3 II, sintetizada por vez primera por SHANNON y PREWITT a 65 Kbar y 1200°C - 1500°C posee una estructura parecida, pero algo más compacta, y una celda unidad relativamente similar a la de las perovskitas ortorrómbicas (25). Los parámetros de la celda unidad correspondientes son:

$$\begin{aligned} a &= 5.1686 \text{ (3) } \overset{\circ}{\text{Å}} & V &= 201.45 \overset{\circ}{\text{Å}}^3 \\ b &= 5.3814 \text{ (4) } \overset{\circ}{\text{Å}} & \rho &= 8.36 \text{ g/cm}^3 \\ c &= 7.2446 \text{ (4) } \overset{\circ}{\text{Å}} \end{aligned}$$

Puede observarse que en este caso la densidad es más grande, como corresponde a una fase alta presión. Es interesante señalar, como indicábamos anteriormente, que hemos podido obtener dicha fase alta presión en condiciones menos drásticas: 40 Kbar y 1000°C .

En la tabla X-I se presentan los datos de difracción de rayos X de Rh_2O_3 II, obtenidos en las condiciones señaladas.

El Rh_2O_3 I se convierte a presión ambiente y temperaturas elevadas en otra fase, asimismo ortorrómbica, Rh_2O_3 III (70), cuya celda unidad está caracterizada por los siguientes parámetros:

$$\begin{aligned} a &= 5.1477 \text{ (2) } \overset{\circ}{\text{Å}} & V &= 205.88 \overset{\circ}{\text{Å}}^3 \\ b &= 5.4425 \text{ (6) } \overset{\circ}{\text{Å}} & \rho &= 8.06 \text{ g/cm}^3 \\ c &= 14.6977 \text{ (1) } \overset{\circ}{\text{Å}} \end{aligned}$$

Podemos observar que la densidad experimental es intermedia entre la de las fases I y II. Es interesante señalar que esta fase, caracterizada por un parámetro c que es prácticamente doble, es la que se obtiene por oxidación del rodio metálico (71), o por cale

facción de la fase I a temperaturas superiores a los 700°C.

Los diagramas de Rayos X de muestras de Rh_2O_3 obtenidos en dichas condiciones, Tabla X-II, muestran un excelente acuerdo con los publicados en la bibliografía y pueden ajustarse a una celda unidad ortorrómbica que es prácticamente idéntica a la publicada por BIESTERBOS y HORNSTRA (70).

La observación por medio del microscopio electrónico de dicha muestra pone de manifiesto, sin embargo, la presencia de un cierto desorden estructural a lo largo del eje c. Los diagramas de difracción de electrones pudieron indexarse en todos los casos de acuerdo con la mencionada celda unidad y en las figs. 47, 48, 49 y 50 se presentan los correspondientes a los ejes de zona $[\bar{1}20]$, $[001]$, $[\bar{1}\bar{1}0]$ y $[100]$ respectivamente. Puede observarse en todos ellos la existencia de reflexiones que no aparecen en difracción de Rayos X. Así por ejemplo, en las figs. 47, 49 y 50 aparecen espaciados del tipo 00l con $l \neq 2n$ (n par), por ejemplo, (001), (002), (003), etc., mientras que en la fig. 48 aparecen los (100) y (010), los cuales están ausentes en difracción de Rayos X. La presencia de estos máximos en difracción de electrones puede suponerse debida al fenómeno de doble difracción.

Otro aspecto interesante que revelan todos los planos del espacio recíproco que contienen el vector \bar{g}_{001} , esto es, el eje c, es la presencia de un marcado alargamiento de los máximos de difracción en esta dirección, veáanse por ejemplo las figs. 47 y 50. La presencia de este alargamiento (streaking) sugiere la existencia de desorden en la correspondiente familia de planos. Esto viene confirmado de manera clara en la fig. 51 donde se observa claramente la existencia de faltas en la regularidad de los planos (001). Este hecho

era una característica de estos materiales y, la fig. 52 presenta otro caso que aparece con mayor resolución en la fig. 53. Las figs. 54 y 55 (correspondientes a un cristal diferente) confirman asimismo la existencia de desorden. En la fig. 54 se pone de manifiesto la presencia de metal en el cristal debido a la descomposición de éste por efecto del haz electrónico. La existencia de desorden a lo largo de un eje de dimensiones relativamente elevadas es un fenómeno frecuente tanto en materiales de síntesis, como el carburo de silicio (72), como en muestras de origen mineral, tal como es el caso de los silicatos. La microscopía electrónica de alta resolución se ha convertido recientemente en la técnica ideal para este tipo de estudios (73). (74).

Con el fin de interpretar este desorden es interesante detenerse a analizar con algún detalle las estructuras de los tres polimorfos del Rh_2O_3 . Si consideramos el Rh_2O_3 I como si fuera ortorrómico los tres polimorfos pueden representarse a lo largo de un mismo eje, el eje a_H de la celda hexagonal. En los apartados a, b, c de la fig. 56, aparece dicha representación donde puede considerarse a estas estructuras como formadas por unidades de bipirámides trigonales, análoga a la que aparece en la fig. 46c. En ellas los átomos de rodio ocupan los vértices paralelos al eje c hexagonal y los tres átomos de oxígeno de la base de la bipirámide son los de la cara compartida de los dos octaedros centrados en los rodios. Cada rodio está a su vez unido a otros tres oxígenos y los seis forman un octaedro, relativamente regular en el tipo corindón. La forma alta presión R_2O_3 II, fig. 56b, se diferencia del tipo corindón, fig. 56a, en que una de cada dos bipirámides está girada un ángulo de unos 70° en torno a un eje

perpendicular al plano del dibujo y que pasa por el átomo central de la unidad. De este modo, si en el corindón denominamos a las columnas, por otra parte idénticas, de estas unidades A y D, en la forma alta - presión tendríamos columnas distintas entre sí C y D. En la fig. 56c aparece la forma alta temperatura Rh_2O_3 III en la misma representación que las anteriores. Puede observarse que las unidades bipirámide trigonal están asimismo giradas y también una de cada dos, pero alternando en filas y columnas por lo que dicha estructura es en realidad intermedia entre la I y II. Debido a esta alternancia, el eje c es doble del existente en estas últimas formas.

Con estas interrelaciones estructurales y teniendo en cuenta las distancias interplanares medidas en la fig. 53, es posible interpretar el desorden existente. Así, por ejemplo, en la región marcada LMNP existen una serie de planos separados según:

$$L - M \quad ; \quad 18 \text{ mm. } \langle \rangle \approx 14,69 \overset{\circ}{\text{Å}} : \begin{array}{ccc} /ADCD/ & /ABCD/ & \dots /ABCD/ \\ \text{III} & \text{III} & \text{III} \end{array}$$

$$M - N \quad : \quad 2.65 \text{ mm. } \langle \rangle \approx 21,5 \overset{\circ}{\text{Å}} : \begin{array}{cc} /ABCD/ & /AD/ \\ \approx 14.69 + 7.46 = 22.15 \overset{\circ}{\text{Å}} & \text{III} \quad \text{I} \end{array}$$

$$M - P \quad : \quad 3.1 \text{ mm. } \langle \rangle \approx 25 \overset{\circ}{\text{Å}} : \begin{array}{ccc} /ABCD//AD//A/ & & \\ \approx 14.67 + 7.46 + & \text{III} & \text{I} \quad 1/2 \\ + 7.46/2 = 25.8 \overset{\circ}{\text{Å}} & & \end{array}$$

En la región RST se observa una situación análoga pero - dado que el cristal es más delgado en dicha zona, la resolución es al

go mejor y se aprecia, en la zona ST la línea intermedia que separa la zona de 14 \AA de la de $7,6 \text{ \AA}$.

El desorden existente en la forma Rh_2O_3 III se debe, pues, a la existencia de regiones de la fase baja temperatura intercrecida de manera coherente en la matriz del Rh_2O_3 III. Ello se debe muy probablemente a razones cinéticas dado que para pasar de una a otra es necesaria una considerable reconstrucción de la estructura en la que la mitad de los iones rodio ha de experimentar un desplazamiento considerable; además, si bien cinco de los seis oxígenos de cada octaedro permanecen prácticamente en las mismas posiciones, el sexto cambia marcadamente de posición lo que hace que el octaedro esté más distorsionado que en el tipo corindón (51). Esto explica asimismo el que la transformación $\text{I} \rightarrow \text{III}$ sea lenta y que ocurra en un margen relativamente amplio de temperatura y difícil de determinar. Se trata, pues, de una transformación reconstructiva.

Dado que los parámetros c de las formas I y II son muy parecidos ($c_{\text{I}} = 7.46 \text{ \AA}$, $c_{\text{II}} = 7.24 \text{ \AA}$) podría pensarse que los intercrecimientos observados sean del tipo $\text{I} + \text{II}$. Sin embargo, si bien la precisión en la medida del espaciado interplanar en las micrografías no es elevada, el hecho de que la fase alta presión sólo se observe por encima de 45 Kbar parece excluir esta posibilidad en experiencias a presión ambiente. No obstante, parece interesante proseguir esta línea de trabajo estudiando por alta resolución muestras de la fase II.

TABLA X-I. Espaciados d obtenidos por difracción de Rayos X de Rh_2O_3 II sintetizado a 40 Kbar y 1000°C .

d	I/I_0	$\text{Rh}_2\text{O}_3(51)^*$	I/I_0	hk1
3.618	D	3.62	20	002
3.315	D	3.31	30	111
2.693	F	2.691	70	020
2.600	FFF	2.598	100	112
2.584	F	2.584	70	200
2.091	DDD	2.103	5	202
2.028	DDD	2.027	5	113
1.864	FF	1.864	80	220
1.812	D	1.811	30	004
1.806	DD	1.805	10	221
1.796	DDD	1.797	5	023
1.658	DDD	1.657	10	222
1.650	D	1.650	40	131
1.629	D	1.629	30	114
1.536	F	1.535	60	132
1.503	D	1.502	20	024
1.495	FF	1.494	80	312
1.484	D	1.483	30	204
1.476	DD	1.475	10	223

$$a = 5.171 (2) \text{ \AA}$$

$$b = 5.377 (2) \text{ \AA}$$

$$c = 7.244 (1) \text{ \AA}$$

$$V = 201.42 (4) \text{ \AA}^3$$

* Reseñadas solamente las líneas más intensas.

TABLA X-II. Espaciados d obtenidos por difracción de Rayos X de Rh_2O_3 III obtenido por calefacción de Rh_2O_3 I a 900°C .

d	I/I_0	$\text{Rh}_2\text{O}_3(70)$	I/I_0	hkl
3.673	22	3.671	19	004
3.623	30	3.621	19	111
2.718	61	2.720	22	020
2.676	10	2.673	3	021
2.620	>100	2.618	100	114
2.572	57	2.573	27	200
2.377	8	2.378	2	123
2.107	8	2.106	2	204
1.869	50	1.869	22	220
1.837	25	1.836	11	008
1.747	19	1.746	5	223
1.698	23	1.698	9	131
1.666	15	1.665	7	132, 224
1.650	24	1.648	10	118
1.550	20	1.550	13	134
1.495	69	1.494	37	314
1.326	9	1.325	3	235, 137
1.295	16	1.309	9	043, 228
1.286	9	1.286	3	400

$$a = 5.144 (1) \text{ \AA}$$

$$b = 5.444 (3) \text{ \AA}$$

$$c = 14.698 (3) \text{ \AA}$$

$$V = 411.60 (2) \text{ \AA}^3$$

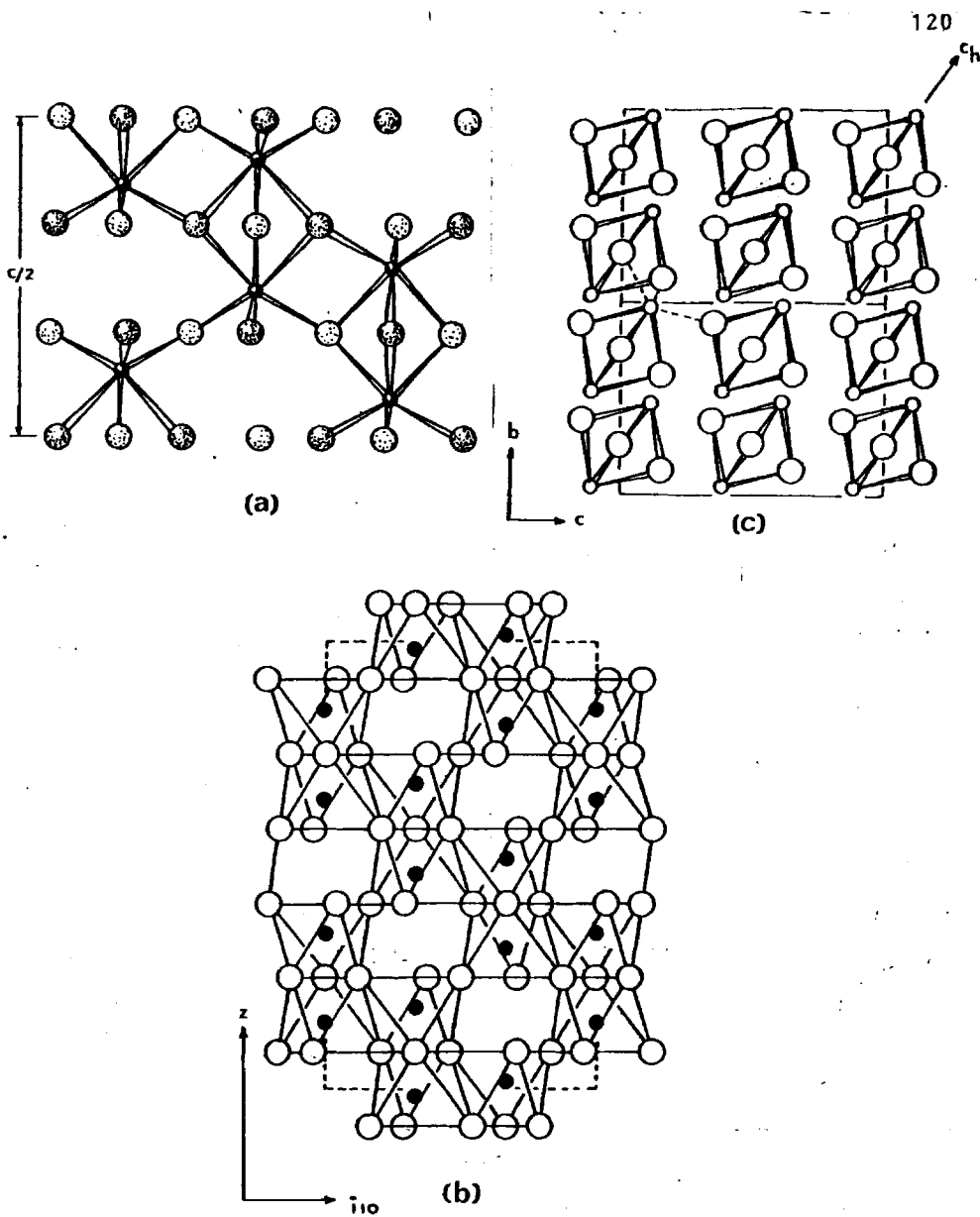


Fig.46. Proyección de la estructura tipo corindón a lo largo del eje a de la celda hexagonal.

a) Poniendo de manifiesto los enlaces metal-oxígeno.

b) Presentando los octaedros (MO_6).

c) Mostrando las bipirámides trigonales (M_2O_3).

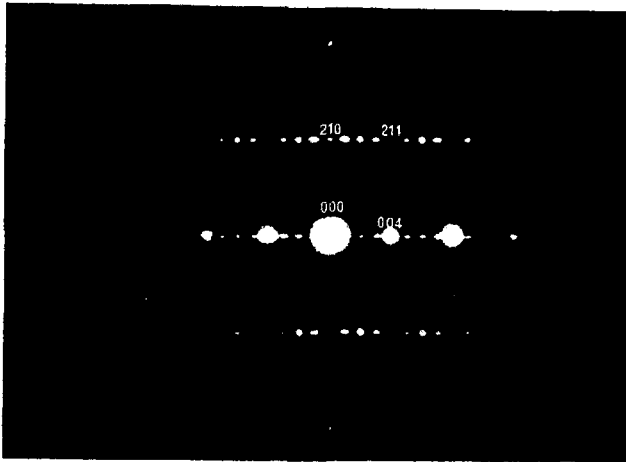


Fig.47. Diagrama de difracción de electrones correspondiente al eje de zona $[\bar{1}20]$ del Rh_2O_3 III

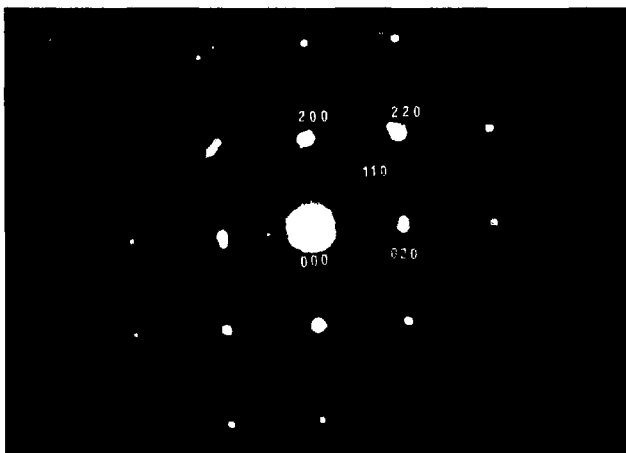


Fig.48. Diagrama de difracción de electrones del Rh_2O_3 III en su eje de zona $[001]$.

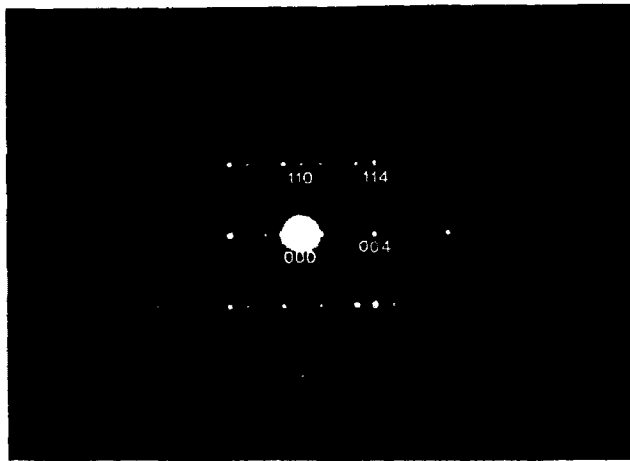


Fig.49. Diagrama de difracción de electrones correspondiente al eje de zona $[1\bar{1}0]$ del Rh_2O_3 III.

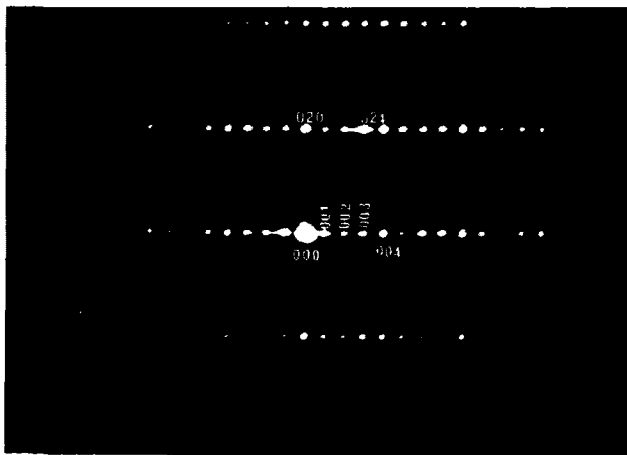


Fig.50. Diagrama de difracción de electrones en el eje de zona $[100]$ del Rh_2O_3 III.

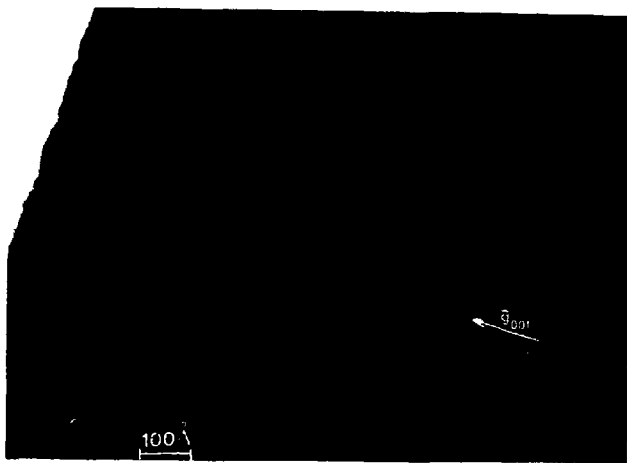


Fig. 51. Micrografía de los planos (001) correspondiente al diagrama de difracción de la fig. 49. La secuencia de los planos no es continua.
Aumentos totales = 880000x

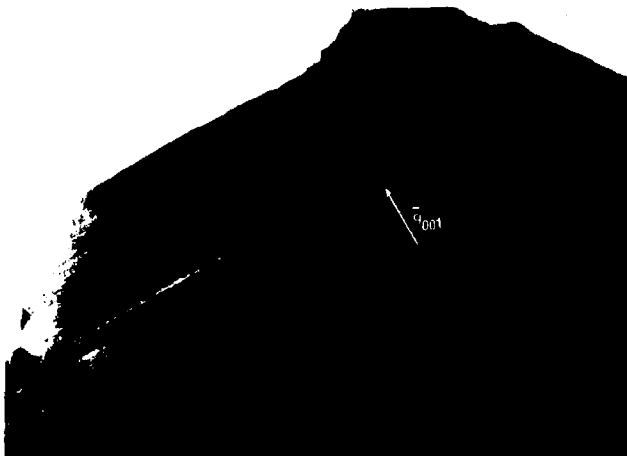


Fig. 52. Micrografía de los planos (001) del Ph_2O_3 III en la que puede apreciarse el desorden, Corresponde al diagrama de difracción de la fig. 50.
Aumentos totales = 200000x

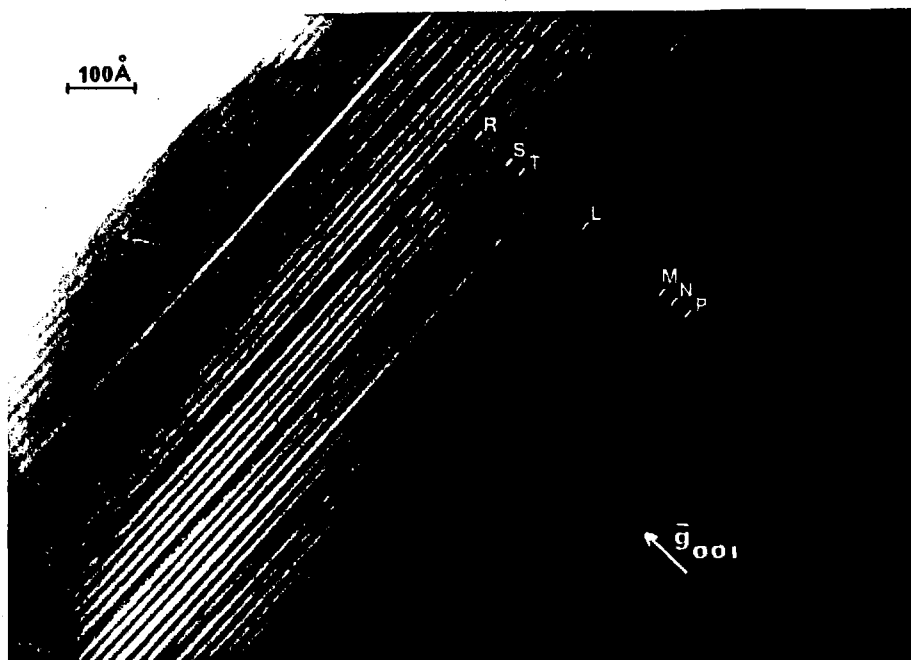


Fig.53. Planos (001) desordenados en el Rh_2O_3 III.
Aumentos totales= 1200000x



Fig.54. Micrografía de los planos (001) del Rh_2O_3 III en los que se aprecia una secuencia no ordenada. Aumentos totales = 800 000 x

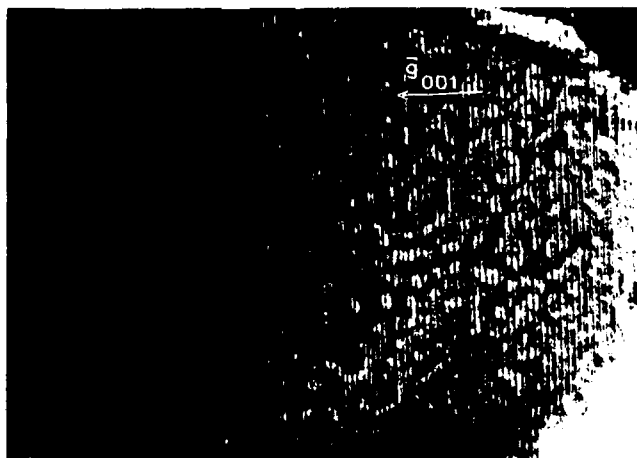


Fig. 55. Micrografía de los planos (001) del Rh_2O_3 III. Se puede observar en ellos un principio de descomposición debido al haz electrónico. Aumentos totales = 1000 000 x

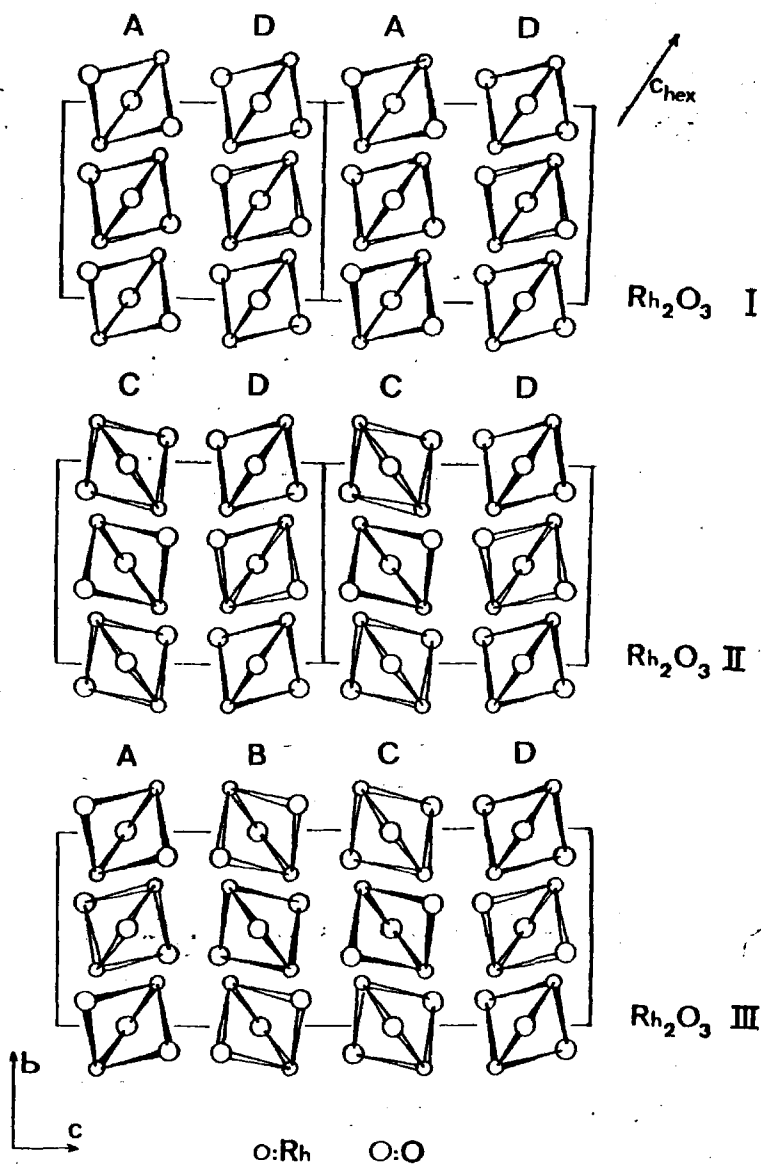


Fig.56. Representación esquemática de las estructuras cristalinas de los polimorfos de Rh_2O_3

V. RESUMEN GENERAL Y CONCLUSIONES.

En el presente trabajo se ha efectuado un estudio de los óxidos existentes en el sistema Ru-Rh-O₂ a presiones comprendidas entre 10⁻³ Torr y 45.106 Torr y temperaturas comprendidas entre 800 y 1000°C.

El análisis de los resultados y la discusión que antecede permite establecer las siguientes conclusiones:

En general, a presión ambiente se produce una solución sólida de Ru_xRh_{1-x}O_{2-y}, con estructura tipo rutilo en la que los límites de composición son los siguientes: Ru_{0.60}Rh_{0.40}O_{1.800} y Ru_{0.96}Rh_{0.04}O_{1.980}. El análisis por medio de microscopía electrónica y difracción de electrones de muestras con diferentes composiciones dentro del expresado margen indica la ausencia de defectos planos, por lo que puede concluirse que las vacantes oxígeno que necesariamente acompañarían a la sustitución 3Ru^{IV} + 4Rh^{III} se encuentran dispuestas al azar en la estructura rutilo. Ello parece indicar un comportamiento diferente al observado en los óxidos binarios y ternarios tipo rutilo de los elementos de la primera serie de transición. La sustitución de Ru (IV) por Rh (III) va acompañada en muchos casos de un ligero incremento en el volumen de la celda unidad, lo que atribuimos a la menor contribución de este último catión a energía reticular.

Las separaciones de esta fase a partir de geles hidratados mixtos de los óxidos de rutenio y rodio, da lugar a productos amorfos de superficie específica del orden de 40 m²/g, lo que podría resultar interesante en aplicaciones catalíticas de estos óxidos deficientes en oxígeno en reacciones de oxidación.

El tratamiento a 800-1000°C de estas fases provoca un

marcado deterioro de esta magnitud que se reduce a la décima parte. -
 Pensamos, no obstante, que este aspecto del trabajo merece ser estu -
 diado en más detalle en el futuro.

Las variaciones de volumen observadas son, no obstante, -
 muy pequeñas y en el caso de las fases obtenidas a partir de los óxi -
 dos en tratamiento a 900°C al aire no se descarta la formación de una
 solución en la que se encuentre como rodio (IV).

A presiones altas la solución sólida anómala, tipo ruti -
 lo, experimenta una distorsión con cambio de simetría de tetragonal a
 ortorrómbica que tiene lugar para composiciones comprendidas entre -
 $\text{Ru}_{0.56}\text{Rh}_{0.44}\text{O}_{1.778}$ y $\text{Ru}_{0.60}\text{Rh}_{0.40}\text{O}_{1.800}$ y presiones del orden de 40 a
 60 Kbar. La distorsión es máxima para una composición de $\text{Ru}_{0.60}\text{Rh}_{0.40}$
 $\text{O}_{1.800}$ y una presión de 50 Kbar.

Es de destacar asimismo el análisis por difracción de -
 electrones y microscopía electrónica de alta resolución de muestras -
 de óxido de rodio, calentadas a temperaturas del orden de 700-800°C, -
 indica un marcado desorden estructural en la dirección del eje c hexa -
 gonal de la fase baja presión y baja temperatura, desorden que parece
 deberse a la naturaleza reconstructiva de la transformación Rh_2O_3 I +
 → Rh_2O_3 III.

Por último, hemos de señalar la obtención de la fase a -
 alta presión de este sexquióxido Rh_2O_3 II a presión y temperatura mu -
 cho más bajas que las descritas previamente en la literatura, lo que
 sugiere un mayor margen de existencia para dicha fase.

El conjunto de resultados obtenidos permite establecer -
 el diagrama de fases rutenio-rodio-oxígeno comprendido entre las con -

diciones ambiente y 50 Kbar y 1000°C. El esquema de dicho diagrama de fases se encuentra en la fig. 56.

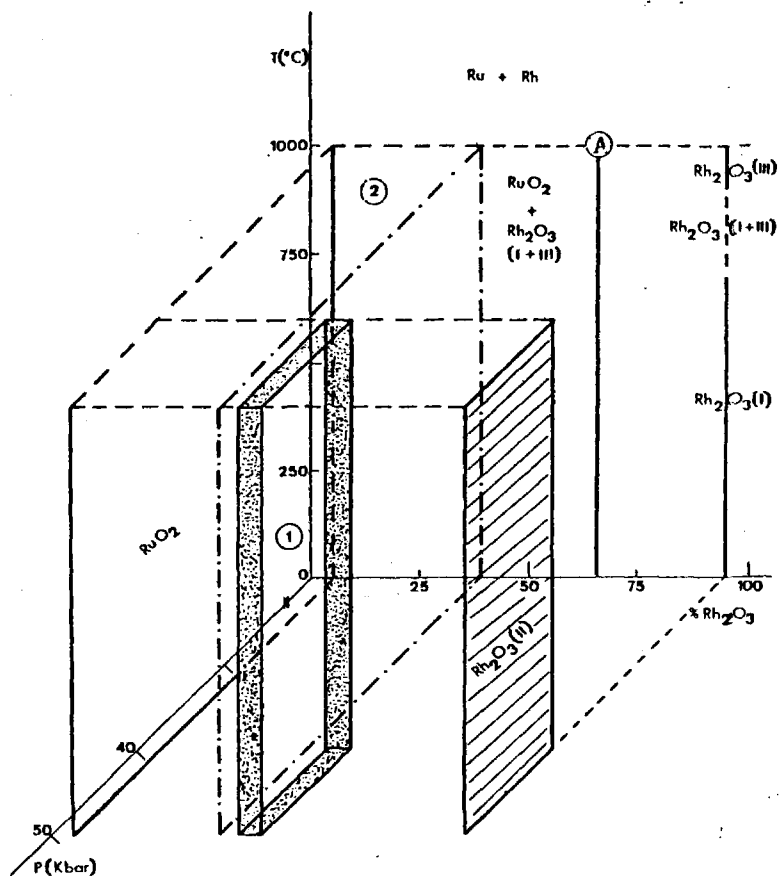


Fig. 56. Diagrama de fases $\text{Ru} - \text{Rh} - \text{O}_2$.

1. Solución sólida tipo rutilo ortorrómbico
2. Solución sólida tipo rutilo tetragonal
- A. Fase A

VI. BIBLIOGRAFIA.

1. BURSILL, L.A. y HIDE, B.G., Prog. Solid State Chem. 7 177 (1972).
2. OTERO DIAZ, L.C., Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid (1979).
3. ANDERSSON, G., Acta Chem. Scand. 8 1099 (1954).
4. ALARIO, M.A., THOMAS, J.M. y SHANNON, R.D., J. Solid State Chem. 9 261 (1974).
5. ANDERSSON, S. y JANBERG, L., Arkiv for Kemi 21 nr39 413 (1963).
6. FLORKE, O.W. y LEE, C.W., J. Solid State Chem. 1 445 (1970).
7. GREY, I.E., Li, C. y REID, A.F., J. Solid State Chem. 4 186 (1972).
8. "Oxide minerals", Mineralogical Society of America Short Course Notes. Vol. 3, 1976. Ed. Douglas Rumble.
9. GREY, I.E. y REID, A.F., J. Solid State Chem. 5 168 (1972).
10. SCHOTTKY, W. y WAGNER, C., Z. Phys. Chem. 29B 253 (1935).
11. BURSILL, L.A. y HIDE, B.G., Proc. Roy. Soc. A320 147 (1970).
12. GOODENOUGH, J.B., Bull. Soc. Chim. France 4 1200 (1965).

13. TILLEY, R.J.D., *Nature* 269 229 (1977).
14. JAMES, R. y CATTLOW, R.A., *J. de Physique* 38 C7 32 (1977).
15. MAGNELI, A., *Acta Chem. Scand.* 2 501 (1943).
16. COMPREHENSIVE INORGANIC CHEMISTRY, Vol. 4 Pergamon Press, "Non stoichiometric compounds", BEVAN, D.J.M. (1973).
17. COMPREHENSIVE INORGANIC CHEMISTRY, Vol. 3. Pergamon Press. (1973).
18. COTTON, F.A. y WILKINSON, G., "Advanced Inorg. Chem." 3th ed. (1972).
19. RINTJEN, H.T., "ZIRCONIA", Drukkevijs Gebr. N.V. Nimega (1971).
20. TORRALVO FERNANDEZ, M^a José, Tesis Doctoral, Univ. Complutense, Madrid (1977).
21. SHANNON, A.W., ROGERS, D.B., SLEIGHT, A.W. y GILSON, J.L., *Inorg. Chem.* 8 841 (1969).
22. MULLER, O., WHITE, W.B. y ROY, R., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26 2075 (1964).
23. COTTON, F.A. y WILKINSON, G., "Advanced Inorg. Chem." 3th ed. pp. 923 (1972).

24. BOUCHARD, R.J. y WEIHER, J.F.; J. Solid State Chem. 4 80 (1972).
25. SHANNON, R.D. y PREWITT, C.T., J. Solid State Chem. 2 134 (1970).
26. Ref. 23 pp. 994.
27. SCHAFFER, Chemical Transports Reactions. Academic Press, New York and London, 1 (1964).
28. SCHAFFER, H., NBS. SPECIAL PUBLIC. n° 364 "Solid State Chemistry" 413-414 (1972).
29. BAND, Y., NAGASAWA, K., KATO, y TAKADA, T. Japan. Journal Appl. Phys., 8 663 (1969).
30. HYDE, B.G., BAGSSHAW, A.N., ANDERSSON, S. y O'KEEFFE, "Some Defects Structures in Crystalline Solids" Ann. Rev. Mater 43-92 (1974).
31. HYDE, K.R., HOOPER, E.W., WATERS, J. y FLETCHER, J.M., J. Less-Common Metals, 8 428 (1965).
32. "PREPARATIVE METHODS IN SOLID STATE CHEMISTRY", Ed. Hagen Muller, Academic Press. New York an London. Cap. I y II (1972).
33. CAPPONI, J.J., Tesis Doctoral, Universidad de Grenoble, Francia (1973).

34. CHENAVAS, J., Tesis Doctoral. Universidad de Grenoble, Francia (1973).
35. HALL, H.T., Rev. Sci. Instrum. 31 125 (1960).
36. CONTRE, H., "DISPOSITIF POUR ENGENDRER DES TRES HAUTES PRESSIONS AU SEIN D'UN SOLIDE". Patente Francesa. Commissariat a l'energie atomique France. 1.457690 (1965-1966).
37. STRONG, H.M. y BUNDY, F.P., "ACCURATE CHARACTERIZATION OF THE HIGH PRESSURE ENVIRONEMENT". pp. 283 Ed. Lloyd, E.C. (1971) N.B.S. Washington D.C. 202.34.
38. WOLDSETH, R., "X-RAY ENERGY SPECTROMETRY". 1th ed. Cap. I y IV (1973).
39. COTTON, F.A. y MAGUE, J.T., Inorg. Chem. 317 (1966).
40. ROGERS, D.B., BUTLER, S.R. y SHANNON, R.D., Inorg. Synt. 5 139 (1963).
41. X-Ray Powder Data File, ASTM, 6-0663 (1972).
42. WOLD, A., ARNOTT, R.J. y CROFT, W.J., Inorg. Chem. 2 972 (1963).
43. BARNINGHAUSER, H. y HANDA, B.K., J. Less-Common Metals 6 226 (1964).

44. KETELAAR, J.A.A., MACGILLAVRY, C.H. y RENES, P.A., Rec: Trav. Chim., 66 501 (1947).
45. ANDERSON, J.S., "Surface and Defects Properties of Solid". 1 Ed. ROBERTS, W.M. y THOMAS, J.M., The Chemical Society, London 1972.
46. BARTHOLOMEV, R.F. y FRANKEL, D.R., Phys. Rev., 187, 828, (1969).
47. SHIN, S., HATADEYAMA, Y., OGAWA, K. y SHIMOMURA, K., Mat. Res. Bull. 14 133 (1979).
48. BURSILL, L.A., HYDE, B.G. y PHILP, D.K., Phil. Mag. 23 150 (1971).
49. PHILP, D.K. y BURSILL, L.A., Acta Cryst., A30 265 (1974).
50. PHILP, D.K. y BURSILL, L.A., J. Solid State Chem., 10 357 (1974).
51. SHANNON, R.D. y PREWITT, C.T., J. Solid State Chem., 2 134 (1970).
52. MAREZIO, M., MCWHAN, D.B., DERNIER, P.D. y REMEIKA, J.P., J. Solid State Chem., 6 213 (1973).
53. MAREZIO, M., TRANQUI, D., LAKKIS, S. y SCHELENKER, C., Phys. Rev. B, 16, 6 2811 (1977).
54. MAREZIO, M., MCWHAN, D.B., DERNIER, P.D. y REMEIKA, J.P., J. Solid State Chem., 6 419 (1973).

55. IWASAKI, H., BRIGHT, N.F.H. y ROWLAND, J.F., J. Less-Common Metals 17 99 (1969).
56. MULLER, O. y ROY, R., J. Less-Common Metals 16 129 (1968).
57. WELLS, A.F. "Structural Inorganic Chemistry", The Clarendon Press, Oxford (1962).
58. SAEZ PUCHE, R., Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid (1979).
59. SIMONS, P.Y. y DACHILLE, F., Acta Cryst. 23 334 (1967).
60. SHANNON, R.D., Solid State Communications, 6 139 (1968).
61. CHAMBERLAND, B.L., CLOUD, W.H. y FREDERICK, C.G., J. Solid State Chem. 8 238 (1973).
62. SAHL, K., Acta Cryst. 19 1027 (1965).
63. X-Ray Powder Data File, ASTM, 5-0685.
64. MEGAW, H.D., "Crystal Structures: A working approach", Ed. SOUNDERS, W.B. COMPANY, London (1963).
65. LONGO, J.M. y KIERKEGAAR, D.P., Acta Chem. Scand. 24 420 (1970).

66. MAGNELI, A. y ANDERSSON, G., Acta Chem. Scand. 9 1378 (1955).
67. LEHMANN, M.S., LARSEN, F.K., POULSEN, F.R., CHRISTENSEN, A.N. y RASMUSSEN, S.E., Acta Chem. Scand. 24 1662 (1970).
68. LUNDE, G., Z. Anorg. Chem. 163 345 (1927).
69. COEY, J.M.D., Acta Cryst. B26 1876 (1970).
70. BIESTERBOS, J.W.M. y HORNSTRA, J., J. Less-Common Metals, 30 121 (1973).
71. MORAN, E., Tesina, Universidad Autónoma, Madrid (1974).
72. VERMAN, A.R. y KRISHMA, P., "Polymorphis and Polytypism in Crystals". Wiley, New York (1966).
73. JEFFERSSON, D.A. y THOMAS, J.M., Mat. Res. Bull. 10 761 (1965).
74. ALARIO FRANCO, M.A., JEFFERSSON, D.A., PUGH, N.J. y THOMAS, J.M., Mat. Res. Bull. (en prensa).