



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

" INTERACCION DEL HIDROGENO CON
GRAFITUROS DE SODIO "

T E S I S

Que para obtener el Título de

Q U I M I C O

presenta

ISMAEL LEON RIVERA

MEXICO, D. F.

1983



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

C O N T E N I D O

- 1 Introducción
- 2 Generalidades
 - 2.1 Grafito .
 - 2.2 Compuestos de intercalación .
 - 2.3 Síntesis de grafituros alcalinos .
 - 2.4 Propiedades termodinámicas de grafituros alcalinos .
 - 2.5 Grafituros alcalinos con hidrógeno .
- 3 Desarrollo experimental y resultados .
 - 3.1 Síntesis de grafituros de sodio .
 - 3.2 Intercalación de grafituros de sodio con hidrógeno .
 - 3.3 Determinación de resistencia eléctrica .
 - 3.4 Difracción de rayos X .
 - 3.5 Determinación de sodio por espectrofotometría de absorción atómica .
 - 3.6 Resultados .
- 4 Conclusiones
- 5 Bibliografía

I N T R O D U C C I O N

Durante los últimos treinta años los grafíturos de metales alcalinos han adquirido importancia por sus propiedades catalíticas en la polimerización, así como por la superconductividad que presentan a temperaturas menores de 15°K . Por lo que la profundización en el conocimiento de sus propiedades y características ampliará las aplicaciones que puede darse a estos compuestos.

El trabajo experimental que se presenta muestra algunas de las características de los grafíturos de sodio como son: medidas de resistencia eléctrica, análisis por difracción de rayos X, interacción de los grafíturos con hidrógeno.

Los resultados experimentales indican un bajo contenido de sodio en los grafíturos (menor de 1%), lo que impide asignar una fórmula a los grafíturos sintetizados puesto que la intercalación de sodio bajo las condiciones experimentales utilizadas se encuentra en sus primeros etapas.

GENERALIDADES

2.1 G R A F I T O

El grafito es una forma alotrópica del carbono, material negro, lustroso y untuoso al tacto. En la naturaleza se le encuentra en vetas necesitándose de la construcción de minas para su extracción, las más importantes se localizan en: Ceylán, Madagascar, Estados Unidos, Canadá, Corea y Alemania. En la República Mexicana la explotación de vetas conteniendo grafito se efectúa en los estados de: Sonora, Hidalgo y Oaxaca. El grafito no se encuentra puro, por lo que se requieren métodos mecánicos y químicos para eliminar las impurezas presentes.

El grafito se utiliza en grandes cantidades como: lubricante, materia prima para elaborar lápices y electrodos, reactivo químico, etc.; debido a lo limitado de su existencia en el mundo se han desarrollado procesos para transformar el carbón amorfo (coque, negro de humo, betún, etc.); en grafito artificial, que contiene la estructura característica del grafito natural. Estos procesos se conocen como grafitización, siendo el más utilizado el de Acheson⁽¹⁾ que requiere de calentamiento a altas temperaturas (1900 a 3000 °C), durante varios días en hornos eléctricos, hasta obtener las características deseadas en el material.

Los átomos de carbono en el grafito tienen híbrido-

ción sp^2 , formando celdas hexagonales unidas entre sí -- constituyendo láminas planas alternadas como lo muestra la figura 1.

Las distancias carbono-carbono en las celdas son de 1.42 Å, mientras que la distancia interlaminar es de 3.35 Å, las láminas se encuentran unidas por fuerzas de Van der Waals.

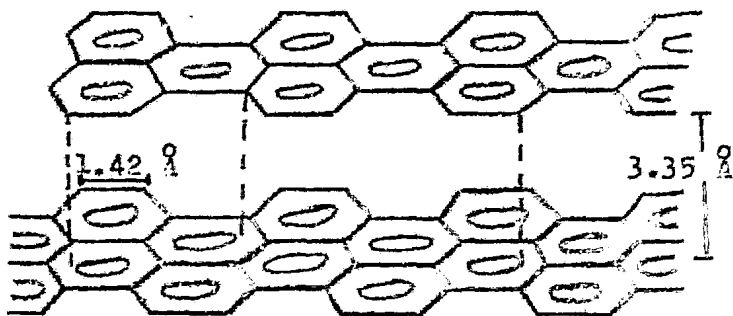


Figura 1.- Estructura laminar del grafito.

La estructura laminar del grafito ocasiona anisotropía que se observa en las mediciones de conductividad -- térmica y eléctrica. Las características estructurales del grafito explican sus propiedades físicas (conductividad, lustrosidad, untuosidad, etc.), y sus reacciones químicas se clasifican en dos tipos; en una de ellas se rompen los enlaces σ entre los átomos de carbono (con flúor y oxígeno), en el segundo tipo de reacciones ocurre inserción de sustancias químicas entre las láminas del grafito formando compuestos de intercalación.

2.2 COMPUESTOS DE INTERCALACION

Los compuestos de intercalación tienen una especie química entre las láminas de grafito. La intercalación es un proceso reversible, cuando es aplicada energía -- térmica a un compuesto de intercalación se elimina la especie insertada, quedando las láminas en el grafito -- con una distancia interlaminar mayor de 3.35 Å (3).

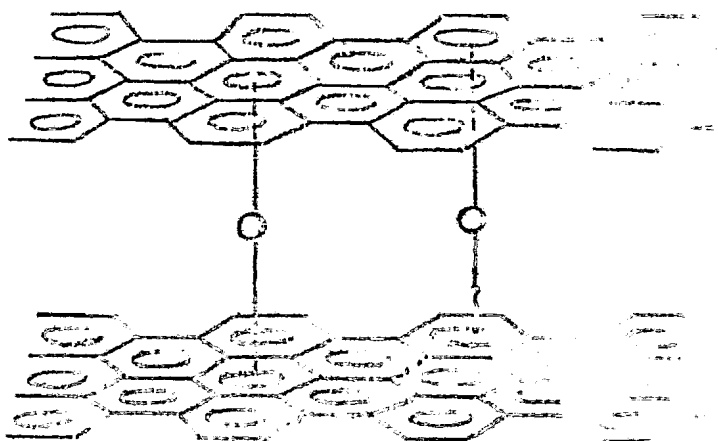
Las especies químicas que se intercalan son de dos tipos: las primeras tienden a aceptar electrones (4) de la nube electrónica ubicada entre las láminas de carbono, como ejemplo están: FeCl_3 , AlCl_3 , AlBr_3 , Fe_2Cl_2 .

Las otras especies químicas ceden electrones a las láminas de carbono, como lo hacen los elementos electro positivos (metales alcalinos y alcalino terrosos).

Solo serán considerados a continuación los compuestos de intercalación de metales alcalinos por pertenecer el sodio a la familia del grupo I de la tabla periódica. Debido a la transferencia de electrones del metal a las láminas de carbono, a estos compuestos de intercalación se les conoce como grafituros (5).

Los primeros grafituros sintetizados reportados -- fueron los que correspondan a la fórmula $\text{C}_2^{2-} \text{M}^+ \text{X}$, Rb,

Cs), obtenidos en 1926 por Fredonhagen y Gadenbach⁽⁵⁾, — quienes también determinaron la reversibilidad de la — reacción mediante aplicación de calor hasta obtener grafito como residuo. Para determinar la estructura de los compuestos C_xM Schleele y Wellman⁽⁷⁾, utilizando espectroscopia de rayos X concluyeron que: la distancia entre laminas del grafito aumentaba de 3.35 Å a 5.41 Å cuando se intercala K y a 5.73 Å para Rb y Cs insertados, los átomos metálicos se encuentran entre las láminas de átomos de carbono al centro de las celdas hexagonales de acuerdo a la figura 2. En el grafituro las láminas planas se colocan de modo que los átomos de carbono se alinean verticalmente unos sobre otros.



○ - Metal alcalino

Figura 2.- Estructura de un grafito alcalino.

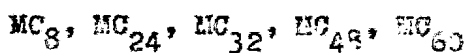
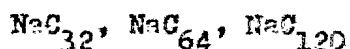
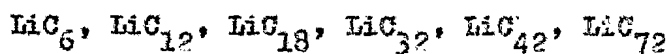
Herold⁽⁸⁾ a partir de un estudio isobárico de sistemas grafito-metal con ayuda de técnica de rayos X confirmó la existencia de los compuestos C_8K , C_{24K} y C_{40K} negando la existencia de la especie C_{16K} propuesta por otros investigadores. Otros grafituros de potasio fueron sintetizados por Rüdorf y Schulze⁽⁹⁾ al calentar C_3^M ($M=K, Rb$), estableciendo la presencia de los compuestos C_8^M , C_{24}^M , C_{36}^M , C_{48}^M y C_{60}^M al final del calentamiento.

Los grafituros de sodio y de litio no podían ser sintetizados debido a bajas presiones de vapor de los metales y además el calentamiento del grafito con el metal produce los carburos correspondientes. En los últimos treinta años la síntesis de los grafituros de litio y sodio ha sido posible manteniendo oxígeno absorbido en el grafito que forma el carbonato ó el óxido ó el hidróxido metálico que favorecen la inserción de los metales.

El potasio y el rubidio pueden intercalarse como metales puros y además como amalgamas, sintetizándose los grafituros de fórmula: $KHgC_3$, $KHgC_4$, $RbHgC_4$, $RbHgC_8$ (5). Los amalgamos de cesio con el calentamiento se descomponen obteniéndose grafituros de cesio únicamente, en tanto que los amalgamos de sodio son muy estables y con baja presión de vapor por lo que no hay intercalación. Las fórmulas de los grafituros alquilinos más es

tudidos están en la tabla I.

Tabla I.- Fórmulas de grafituros alcalinos conocidos.



$M=K, Rb, Cs.$

La ubicación de los metales entre las láminas de carbono está representado en la figura 3 para distintos grafituros alcalinos (9).

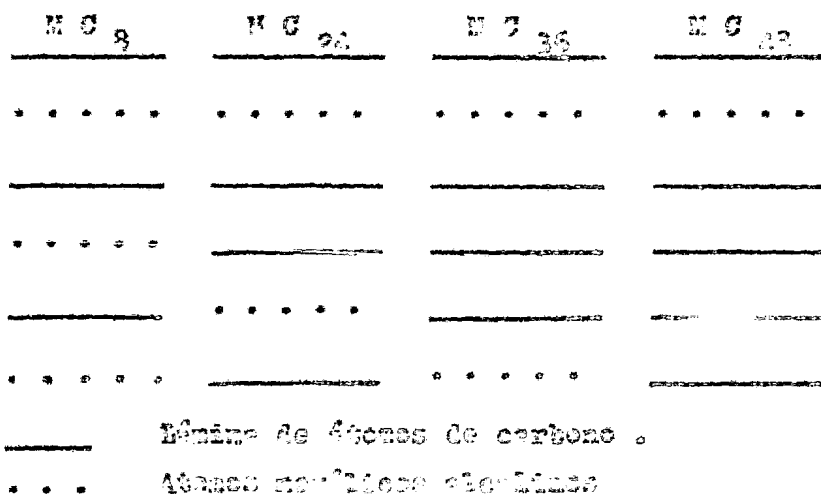


Figura 3.- Estructura de grafituros de metales alcalinos

tes aromáticos , adición de grafito , agitación y eliminación del disolvente absorbido en el grafito .

La primera técnica fué primeramente desarrollada - por Schleede y Wellman para intercalar metales alcalinos en grafito⁽⁷⁾ . La reacción se efectúa en un tubo de vidrio Pyrex ó de cuarzo , el metal es introducido en el tubo de vidrio mediante destilación hasta que se condensa en la sección del tubo requerida , el grafito es introducido en el tubo de vidrio y con ayuda de un sistema para vacío se sella el tubo dándole forma de cápsula .

Dentro de la cápsula la presión debe ser menor de 1 mm Hg , para evitar que el oxígeno y/ó el agua que pudieran estar presentes durante el calentamiento eviten la formación de los grafituros de : potasio , rubidio y cesio .

La región de la cápsula donde se encuentra el grafito es rodeada con una resistencia eléctrica y todo el sistema es introducido en un horno que produce una temperatura constante T_1 , y la resistencia produce una temperatura T_2 , siendo $T_2 > T_1$. El calentamiento se mantiene durante horas hasta que la reacción alcance las condiciones de equilibrio , con el calentamiento el grafito se expande al intercalarse el metal , algunos grafituros -- son coloridos lo que favorece observar el avance de la reacción . Terminado el tiempo de calentamiento se reti-

La nomenclatura de los compuestos de intercalación es la siguiente: la fórmula que representa al compuesto es $C_a R^{(10)}$ que indica la relación de carbono (C), a la especie insertada (R), además de señalar la existencia de una fase (región de distribución homogénea de R en las láminas de carbono), en la figura 3 cada una de las secciones indicadas para cada grafituro, forma parte de una fase, siendo R un metal alcalino.

Los grafituros alcalinos son mejores conductores de la electricidad que el grafito (a temperaturas menores de $15^\circ K$ son superconductores ⁽¹¹⁾), y tienen mayores susceptibilidades magnéticas ⁽¹²⁾ que el grafito, -- son interesantes para los investigadores que posteriormente les encuentran aplicación a nivel industrial, siendo el uso de muchos grafituros alcalinos como catalizadores en reacciones de polimerización y para la elaboración de alcanos ⁽¹³⁾ a partir de CO e H₂ .

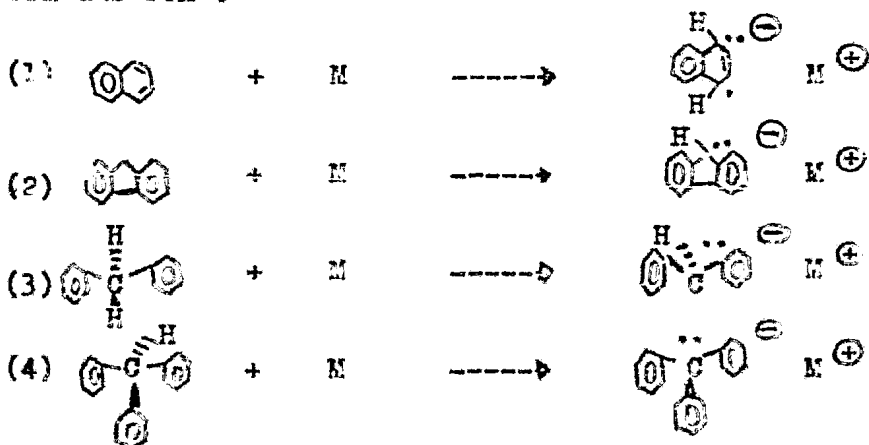
2.3 SINTESIS DE GRAFITUROS ALCALINOS

La síntesis de grafituros de metales alcalinos se efectúa con dos técnicas : una se basa en el punto de fusión y presión de vapor del metal alcalino y la otra técnica considera la disolución del metal en disolven-

ra la cápsula del horno y se enfría rápidamente para evitar la reversibilidad de la reacción .

Para analizar el grafituro sintetizado debe trabajarse en atmósfera inerte por la reactividad del metal - intercalado con el aire ocasionando reacciones violentas, manteniendo la atmósfera inerte pueden efectuarse las mediciones necesarias para caracterizar el compuesto obtenido .

La segunda técnica para sintetizar grafituros alcalinos considera la disolución del metal alcalino en - alguno de los siguientes disolventes : naftaleno , tetra- ceno , difenilmetano , trifenilmetano , etc., diso- luciones en ocasiones coloridas por la resonancia elec- trónica existente en los aniones , algunas de las sales formadas son :



Estas disoluciones son diluidas con disolventes -- voleres tales como : benzonitrilo , tetrahidrofurano , dimetoxietano , etc., se agitan para homogeneizar la di

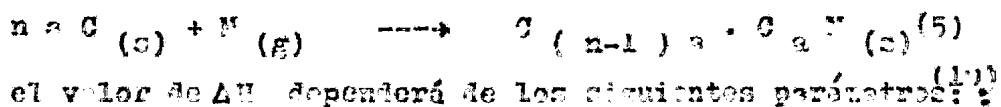
solución y poder agregar el grafito como pastilla y se mantiene a temperatura ambiente con agitación la disolución .

Durante la intercalación , no solo los metales se intercalan sino que también se insertan moléculas del disolvente. La comprobación de la inserción de moléculas de disolvente en el grafito se ha confirmado con análisis de cromatografía de gases, para eliminar estas moléculas de disolvente el grafito es calentado a temperaturas menores de 50 °C.

El mecanismo de intercalación del metal en el grafito para la técnica descrita se desconoce , pero sí se ha comprobado que en solución el metal se encuentra en forma iónica y en estado atómico cuando se ha intercalado. Los metales con los que se ha desarrollado esta -- técnica son: Li , Na y K. Lo interesante de la técnica consiste en que pueda aplicarse a muestras de carbón duro y blando , así como las bajas temperaturas utilizadas para efectuar la intercalación .

2.4 PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE GRAFITOS ALGUNOS

La reacción general de formación de un compuesto de intercalación es:



M - energía de enlace entre las láminas C - M adyacentes.

H - energía de enlace entre 2 láminas de grafito.

menos la energía de enlace entre dos láminas de carbono con la misma separación en el compuesto.

$81 / na$ - factor electrostático que depende del contenido de iones en el compuesto.

$$H = - nH + M + 81 / na \quad (I)$$

es la ecuación a aplicar para calcular H, con base en datos experimentales de conductividad eléctrica se observa un aumento de la conductividad eléctrica con la intercalación de metales alcalinos, lo que se considera como la donación de electrones del metal a las láminas de carbono, adquiriendo M la forma:

$$M = W_0 + W + \phi_E + (4.4 / fa)^{1/2} P_i \quad (II)$$

donde:

W_0 - energía potencial por la interacción electrostática $ca M^+ \dots C^-$.

W - energía potencial electrostática repulsiva de dos láminas de carbono negativas con una lámina positiva intermedia.

W_0 y W - se calculan con el método de las imágenes de la teoría electrostática.

ϕ_E - afinidad electrónica del grafito.

P_i - potencial de ionización del metal.

$(4.4 / fa)^{1/2}$ - cambio en la afinidad electrónica del carbono laminar, al añadir $1 / fa$ electrones ($f = 1$ cuando $n = 1$, $f = 2$ cuando $a = 2$).

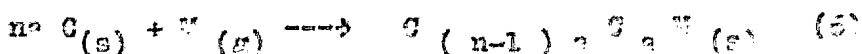
Siendo difícil la síntesis de grafíticos con una fase homogénea, se ha introducido una corrección a la ecuación (I) para considerar cuando se presentan dos fases en un compuesto de intercalación, quedando la ecuación -- como:

$$H = - \Delta H + M + 3I / \alpha + (n_1/n_2) - (n_2/n_1) \quad (III)$$

Salzano y Aronson⁽¹⁵⁾ obtuvieron valores de I para los sistemas Rb - grafito y Cs - grafito que son: 15.6 - Kcal/molRb y 9.7 Kcal/mol Cs respectivamente. En el sistema grafito $\frac{1}{2}$ Rb la distancia interlaminar C - C con -- una capa de metales entre ellas es de 5.84 Å, menor que la distancia interlaminar de 5.94 Å para Cs - grafito, a mayor separación entre los iones el valor de I disminuye como lo muestran los valores indicados anteriormente.

De la ecuación (I) se observa que al aumento I, -- aumenta el valor de H , lo cual concuerda con los valores de la tabla II, que muestra los valores de H para -- los sistemas grafito - Rb y grafito - Cs.

Para la reacción siguiente:



ΔS^0 se calcula con la ecuación:

$$\Delta S^0 = n (S'_c - S_c) + (S'_m - S_m) \quad (IV)$$

S'_c - entropía molar parcial de carbono en las láminas grafíticas adyacentes a capas metálicas.

S_c - entropía de láminas de carbono en grafito puro.

S'_m - entropía molar parcial de metal en el grafituro.
 S_m - entropía del vapor metálico.

Pocos datos termodinámicos sobre los grafituros se han publicado hasta ahora⁽¹⁵⁾, en base a los datos que se den trataríamos de entender la estructura y factores que afectan la síntesis de los grafituros.

Table II.- ΔH y ΔS para compuestos C_2M

Compuesto	ΔH (cal/mol M)	ΔS (cal/mol M ^o)
C_2K	- 25 000	
C_2Rb	- 28 500	- 23.3
C_2Cs	- 34 200	-24.0

Comparando los los grafituros, de Rb y de Cs encontramos lo siguiente: en los grafituros la longitud de enlaces C - C no varía, tampoco varía la entropía vibracional de los átomos de carbono, por lo que se puede decir que S^0 en estos grafituros normales es constante. La diferencia de entropías de estos grafituros es:

$$S^0_{(Cs-C)} - S^0_{(Rb-C)} = (S'_{Cs} - S'_{Rb}) - (S_{Cs} - S_{Rb}) \quad (7)$$

La diferencia en entropía molar parcial de dos elementos A y B es: $2/3 R (\ln \text{at wt A} / \ln \text{at wt B})^{(10)}$, cuando ambos elementos se encuentran en compuestos similares. - La diferencia de entropía entre los elementos en estado gaseoso es la siguiente:

$2/3 R (\ln \text{at wt A} / \ln \text{at wt B})$. Sustituyendo ambas relaciones en la ecuación (3) resultará que:

$$\Delta S^{\circ}(\text{Cs-C}) - \Delta S^{\circ}(\text{Rb-C}) = 0$$

comparando con los resultados experimentales mostrados en la tabla II, se nota que los valores de ΔS° son similares así como los valores que se indican en la tabla III sobre diferentes grafaturas de Rb y Cs.

T A B L A III.- ΔS° para la formación de diversos grafuturos.

ΔS° (cal / mol $^{\circ}$ K)					
Reacción				M = Rb	M = Cs
8	C(s)	+ N (s) ----	$C_8N^M(s)$	- 23.3	- 24.0
10	C(s)	+ N (s) ----	$C_{10}N^M(s)$	- 19.5	- 19.2
34	C(s)	+ N (s) ----	$C_{10}N^M(s)C_{24}$	- 17.6	- 18.7
36	C(s)	+ N (s) ----	$C_{24}C_{10}N^M(s)$	- 18.1	- 18.7
43	C(s)	+ N (s) ----	$C_{36}C_{10}N^M(s)$	- 18.1	- 18.2
60	C(s)	+ N (s) ----	$C_{48}C_{10}N^M(s)$	- 18.1	- 18.2

Al considerar estas similitudes en los valores de -

entropía se puede suponer que estructuralmente los grafituros de Rb y de Cs sean muy similares, cuando $n = 3$.

Con los valores de ΔH° y ΔS° dados en la tabla II, se puede calcular ΔG° para los compuestos: C_3Rb , utilizando la ecuación: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, los valores obtenidos son:

Tabla IV.- Valores de ΔG° para C_3Rb y C_3Cs .

Compuesto	ΔG°
C_3Rb	- 35 743.4 cal/mol Rb
C_3Cs	- 41 352.0 cal/mol Cs

Haciendo una extrapolación, se puede considerar que conforme se baja en la familia de los metales alcalinos los grafituros serán más estables como lo indican los valores de ΔG° y por ello los grafituros de Li y Na tendrán valores menos negativos de ΔG° y serán más difíciles de sintetizar. Dificultad que se manifiesta en los siguientes aspectos: en el grafituro los metales se encuentran ionizados y los potenciales de ionización de Li y Na son mayores que la del resto de los elementos de la familia, la separación de las láminas de carbono al formarse un grafituro afecta el valor de ΔH° , a menor distancia de separación de las láminas mayores repulsiones de las lá-

minas cargadas eléctricamente, el Na presenta un radio iónico menor que $K < Rb < Cs$, con lo que la separación de las líneas es menor, la repulsión entre ellas mayor y se obtiene un valor de ΔH° menos negativo y ΔG° cerca me nos negativo.

Las características de metales alcalinos cuando contienen grandes cantidades de metal insertado se presentan en las tablas que se indican en la tabla IV.

T A B L A IV.- Coloración de compuestos alcalinos

Compuesto	Color
Li C_{36}	azul oscuro
Na C_{64}	violeta oscuro
K C_9	bronce
K C_{16}	azul
Rb C_{24}	azul
Cs C_9	bronce
Cs C_{24}	azul

En la descripción de las propiedades físicas del grafito se indicó que conduce la electricidad, debido a la deslocalización en grafito de electrones. Cuando se intercala un metal alcalino en el grafito aumenta la con

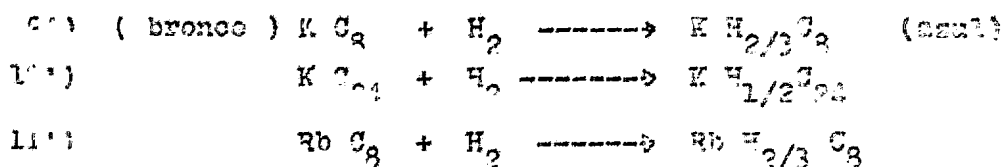
ductividad eléctrica del grafituro, que se debe a la --
transferencia de electrones del metal a las bandas de --
conducción del grafito, ocasionando un exceso de elec-
trones que favorece la conductividad eléctrica.

Como base teórica que soporte esta transferencia de
electrones se han realizado cálculos de densidad electró-
nica para $C_3 Cs$, utilizando el modelo de electrón libre,
dando resultados de que hay una transferencia de 0.3 e-
lectrones / átomo de Cs, y para compuestos con menor con-
tenido de metal como $Cs C_{24}$ prácticamente todos los áto-
mos de Cs se encuentran ionizados, también se han calcu-
lado los niveles energéticos correspondientes a orbita-
les " s " en los grafituros y se ha encontrado que son --
similares a los valores de los metales alcalinos, todo --
ésto confirma y soporta el aumento de conductibilidad e-
léctrica.

Realizando experimentos del efecto fotoeléctrico, --
se encontró que el grafito no emitió electrones al ser --
sometido a todas las frecuencias e intensidades, en cam-
bio los grafituros de varios metales alcalinos sí emitie-
ron electrones con determinadas frecuencias, lo cual con-
firma la donación de electrones del metal a las láminas
de carbono.

2.5 GRAFITOS ALCALINOS CON H₂

Los grafitos de metales alcalinos reaccionan a temperatura ambiente, como se indica en las siguientes reacciones (11):



estas reacciones son lentas necesiándose de una o dos semanas para que ocurra la reacción, aplicando calentamiento a los compuestos hidrogenados se puede liberar el hidrógeno.

Se han determinado los factores de absorción para los tres sistemas indicados anteriormente, las sustancias muestran el fenómeno de histéresis, caracterizado por los distintos valores de los colores de absorción y reflexión.

Estudios de la resistividad eléctrica para el grafito K C₈ antes y después de su reacción con el hidrógeno, muestran que a temperatura ambiente se forma un compuesto estable que ocasiona un incremento en la resistividad eléctrica, por la transferencia de electrones de las láminas de carbono a las moléculas de hidrógeno, estos estudios fueron realizados por Jeno e Vinokuchá (4) .

Con estudios de: difracción de rayos X y resonancia magnética nuclear de ^{13}C , se ha establecido una estructura para el compuesto $\text{K H}_{2/3} \text{C}_8$, mostrada en la figura 4.

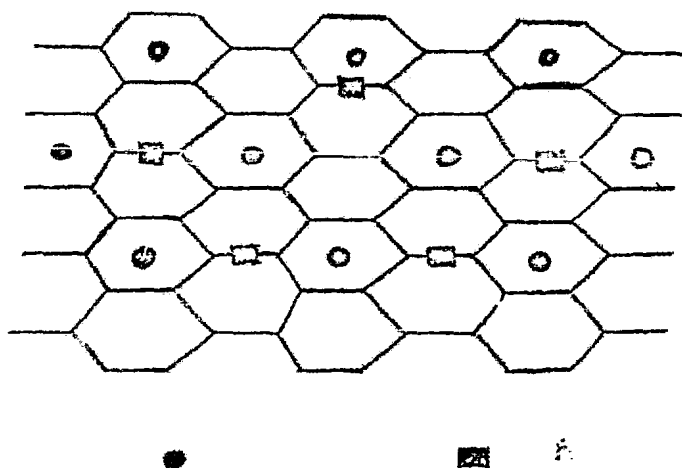


Figura 4 .- Estructura del compuesto $\text{K H}_{2/3} \text{C}_8$

Las bases para asignar esta estructura son:

- a) La carga negativa en las moléculas de hidrógeno determinada por resonancia magnética nuclear de ^{13}C además se encuentra que la línea de ^{13}C tiene la posición de un compuesto de intercalación de 2a etapa, lo que indica una transición del compuesto de 1^a a 2^a etapa, - con lo que la carga presente en las láminas de carbono se divide entre dos, la mitad queda en las láminas de carbono y la otra mitad se transfiere a las moléculas

- b) No se consiguió determinar H con NMR, pero se obtuvieron indicios de interacción paramagnética debido H_2^- .
- c) La curva de difracción neutrónica muestra que la posición más favorable para el hidrógeno, es entre las láminas de carbono.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Y

RESULTADOS

Experimentalmente se desarrollaron los siguientes - etapas: síntesis de grafituros de sodio, interacción de los grafituros de sodio con hidrógeno, medición de resistencia eléctrica de grafito y grafituros, obtención de - espectros de difracción de rayos X, determinación de sodio en los grafituros por espectrofotometría de absorción atómica.

3.1 SÍNTESIS DE GRAFITUROS DE SODIO

Las sustancias utilizadas fueron: 0.2g de sodio metálico (Productos Químicos Monterrey, 99.9% pureza), 0.1g de talio metálico (Johnson and Johnson, 99.9% pureza) y 0.1g de grafito en polvo (Merck Titranorm).

Se emplearon cápsulas de vidrio Pyrex de las que se usaron las síntesis de los grafituros de sodio, de la forma y dimensiones que muestra la figura 4.

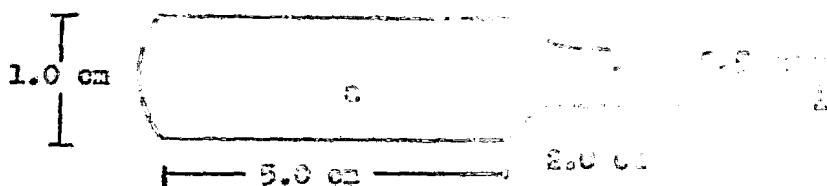


Fig. 4.- Dimensiones de la cápsula.

El grafito en polvo se prensa y corta para darle las dimensiones: 8mm de largo, 4mm de ancho y 1mm de espesor. Estas pastillas son calentadas durante una hora a 100°C en el vacío para eliminar materias volátiles adsorbidas.

Dentro de una caja de guantes con atmósfera de nitrógeno, se introducen en la cápsula el grafito (sección b) el sodio y el talio metálico (sección a) se conecta la cápsula al sistema de vacío sellado, para tener la menor presión interna.

El calentamiento de las cápsulas se efectuó con un mechero Bunsen protegido de corrientes de aire, las temperaturas se registraron con termopares modelo de 100°C en la sección a y 150°C para el grafito (sección b) el calentamiento varió de 23 a 95 minutos con intervalos de 15 minutos.

3.2 INTERACCION DE CRATEROS DE MOEDS CON HIDROGENO

El hidrógeno utilizado (embotellado con INTRA) y los grafitos se mantuvieron en contacto en un sistema de hidrogenación esquematizado en la figura 1.

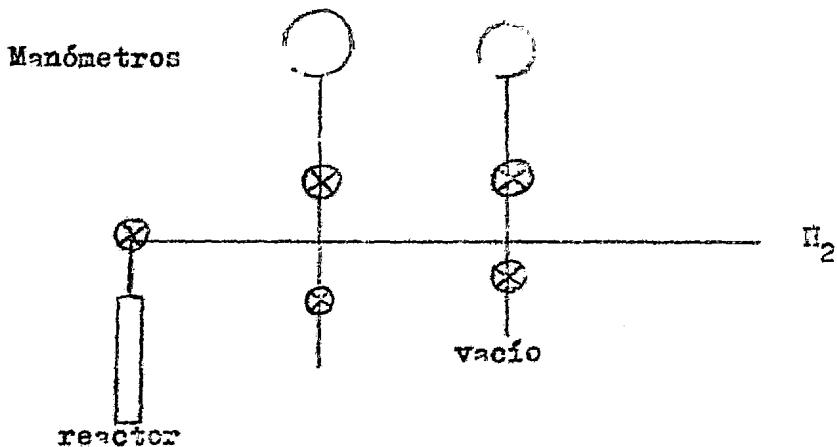


Figura 5.- Sistema de microvacío.

En el interior del reactor se colocó una cantidad de cerca un mililitro de oxígeno gaseoso. Al disminuir el aire contenido en el sistema, se introdujo el hidrógeno H_2 a la presión interna con la H_2 por a temperatura ambiente ($20^\circ C$), durante 3 días se establecieron estas condiciones.

3.3 DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE LA CÁMARA DE VACÍO

Las mediciones de actividad se efectuaron en un tubo con un diámetro interno de 1.5 cm. El tubo tenía al menos un milímetro entre las paredes de mayor grosor (2mm a 4mm) dando un tubo con paredes y entre las que inferior, la cámara de medición se extendió sobre el eje normal hacia a los dos extremos del tubo.

Las mediciones se efectuaron en la parte de --

grafito, en el grafituro sintetizado, en los grafituros de sodio con hidrógeno. Estas 3 mediciones son comparadas en la sección de resultados.

3.4 DIFRACCION DE RAYOS X

Los grafituros de sodio muestran picos característicos en los espectros de difracción de rayos X. Con el fin de obtener datos cualitativos de la formación de grafituros, se obtuvieron los espectros en un aparato de difracción de rayos X marca Phillips, la muestra permaneció exenta del contacto del aire, para evitar reacciones que en ocasiones son violentas, por lo que el grafituro fué envuelto con una película transparente a los rayos X y montado en una ventana durante el análisis.

3.5 DETERMINACION DE SODIO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

Los grafituros son calcinados en crisol de níquel dentro de una mufla a 700°C , al residuo se adicionan 3 ml de HCl 0.1N, 10 ml de agua desionizada y se afora a 25 ml.

Las disoluciones patrón de sodio se prepararon disolviendo 3.371g de cloruro de sodio en agua destilada -

oferando a 500 ml teniendo una concentración de sodio de 1100 mg/ml. Para disminuir la ionización de sodio se agrega cloruro de potasio en concentración 2000 mg/ml.

3.5 RESULTADOS

Tabla 5.- Resultados de resistencia eléctrica y contenido de sodio

Muestra	Cara sup(Ω)	Cara inf(Ω)	Perpendicular(Ω)	Contenido de sodio (μg)	Tiempo (min.)
Grafito	1.0	1.0	2.1		
Grafituro de sodio	2.2	1.4	3.0	42	20
Grafituro de sodio con hidrógeno	0.75	0.70	1.3		
Grafito	1.0	1.0	2.1		
Grafituro de sodio	2.3	1.5	3.1	71	35
Grafituro de sodio con hidrógeno	---	---	---		
Grafito	1.0	1.0	2.0		
Grafituro de sodio	2.5	2.4	2.9	107	50
Grafituro de sodio con hidrógeno	---	---	---		
Grafito	1.0	1.0	2.1		
Grafituro de sodio	2.6	2.5	3.0	212	65
Grafituro de sodio con hidrógeno	1.1	1.0	1.5		

Muestra	Cara sup(Ω)	Cara inf(Ω)	Pernendi- cular(Ω)	Contenido de sodio (μg)	Tiempo (min.)
Grafito	1.0	1.0	2.1		
Grafituro de sodio	3.2	3.0	3.0	258	80
Grafituro de sodio con hidrógeno	0.95	0.90	1.3		
Grafito	1.0	1.0	2.0		
Grafituro de sodio	3.7	3.0	3.0	583	95
Grafituro de sodio con hidrógeno	1.8	1.0	1.5		

Los resultados de resistencia eléctrica fueron efectuadas con una incertidumbre de $\pm 0.1 \Omega$.

Bajo las condiciones experimentales empleadas, la intercalación se encuentra en sus primeras etapas (temperaturas bajas y tiempos cortos de reacción no iniciaron intercalación de sodio en poca cantidad), que requirieron de Na_2O , Na_2CO_3 y NaOH para favorecer la inserción de sodio entre las láminas del grafito. La presencia de las impurezas indicadas afecta la conductividad eléctrica en la muestra de grafito, por la irregularidad en la distribución de las láminas, la muestra sufre expansión con la intercalación, se sabe que el sodio presente en un grafituro se encuentra como sodio inerte⁽¹²⁾ en las láminas -

internas del grafito, por lo que es el sodio inerte el que primeramente se ha intercalado, como en los grafituros sintetizados el sodio se encuentra en su forma - inerte y no contribuye a la conductividad eléctrica del grafituro.

Quando los grafituros de sodio han interaccionado con hidrógeno disminuye la resistencia eléctrica, el hidrógeno ha ocasionado un reacomodo de las láminas en el grafito que pronicia la transferencia de electrones del sodio al grafito y de ahí la disminución de resistencia eléctrica.

Una muestra de grafituro de sodio en contacto con agua no reacciona y después de permanecer en atmósfera de hidrógeno colocada en agua libera burbujas gaseosas y aumenta ligeramente el pH de la agua, muestra el cambio de reactividad del grafituro de sodio.

El contenido de sodio en el grafituro aumenta con el tiempo de calentamiento, lo que es esperado. Al llegar a cierto tiempo (90 minutos) el contenido de sodio aumenta en cantidad considerable lo que indica que la reacción de intercalación de sodio en estas condiciones ya no depende de las impurezas y sí de la presión - de vapor del sodio.

Los espectros de difracción de rayos X de los gra-

fituros obtenidos, no presentan picos diferentes a los del grafito. La diferencia entre los espectros de grafituros con respecto a grafito es el atenuamiento de la intensidad en los nicos de 10° , 26° y 55° , que puede deberse a errores en la colocación de la muestra durante la exposición a los rayos X.

Mediante análisis químicos efectuados sobre el grafituro no se detectó talio, lo que indica que no hubo intercalación de la aleación sodio-talio, lo cual era esperado al conocerse la estabilidad de las aleaciones de sodio. En la fracción metálica que no reaccionó se determinó talio en gran cantidad.

CONCLUSIONES

La presencia de sodio en las pastillas de grafito - después de la reacción con sodio, la expansión y coloración violácea de la pastilla, así como los cambios en - la resistencia eléctrica de la pastilla con las distintas etapas experimentales efectuadas, aseguran la intercalación de sodio en grafito.

La intercalación se efectuó manteniendo el grafito a temperaturas inferiores a las de la aleación sodio-talio lo cual contradice la idea de que los grafituros metálicos serán sintetizados solo cuando el grafito este a temperaturas superiores a las de los metales⁽⁸⁾ que son intercalados.

El contenido de sodio en los grafituros es bajo, - por la baja temperatura del grafito que no logra expandir sus láminas y favorecer la intercalación así como - el tiempo corto que duró la reacción, pero existe la dependencia del contenido de sodio con el tiempo de reacción (a mayor tiempo, mayor sodio insertado), notándose que a 95 minutos de reacción el contenido de sodio aumenta considerablemente, indicando que la cinética de reacción aumentará a tiempos mayores, al sobrepasarse - la etapa inicial de intercalación, hasta alcanzar un límite.

El sodio intercalado afecta las propiedades físicas del grafito, como se observa en los cambios de re-

sistencia eléctrica. Durante la intercalación del sodio se requiere de NaOH , Na_2O , Na_2CO_3 presentes en el grafito para iniciar la separación de las láminas de carbono, estas especies son las primeras en intercalarse y en alterar el orden estructural del grafito⁽¹²⁾, se sabe además de la anisotropía del grafito, por lo que esta alteración de su arreglo laminar ocasionará cambios en sus propiedades físicas como es el aumento de resistencia eléctrica detectado con la intercalación.

El sodio metálico inerte intercalado no presenta reactividad, por lo que no contribuirá a la conductividad eléctrica del grafituro⁽¹²⁾. Después de interaccionar los grafituros de sodio con el hidrógeno, la resistencia eléctrica disminuye lo cual se puede explicar debido a que la presión del hidrógeno modifica la disociación laminar⁽¹⁶⁾ establecida durante la intercalación y ello junto con los campos eléctricos⁽¹¹⁾ presentes en las láminas de carbono transforman a los átomos de sodio inertes en especies reactivas que ceden sus electrones de valencia a las láminas del grafito y que la resistencia eléctrica disminuye hasta valores iguales a los del grafito o menores, dependiendo del arreglo laminar imperante en el grafituro y de la cantidad de sodio que ha sido transformado en especie reactiva.

Se descarta la formación de un hidruro de sodio, -

ya que este hidruro hubiera ocasionado una disminución de la resistencia eléctrica, a valores menores de los que presentan el grafito. El hidrógeno necesita de sodio reactivo para reaccionar⁽¹²⁾ y este sodio se intercala después de que se ha insertado la impureza --- (Na_2O , NaOH , Na_2CO_3) y el sodio inerte que actúan como iniciadores de la intercalación. Algunos grafituros alcalinos en presencia de aire reaccionan violentamente (1) por lo que se mantienen en atmósfera inerte, los grafituros obtenidos experimentalmente se pusieron en contacto con agua en atmósfera inerte y no reaccionaron indicando que no contenían sodio reactivo, pero sí había sodio como lo mostraron los análisis por espectrofotometría de absorción atómica.

Los espectros de difracción de rayos X obtenidos con los grafituros sintetizados, no mostraron picos distintos a los del espectro de grafito y debido a los contenidos de sodio en las muestras, se puede considerar que la síntesis de los grafituros, involucra las primeras etapas de la intercalación de sodio en el grafito.

B I B L I O G R A F I A

- 1.- Tee, P.A.H. y B.L. Tonge, *Journal of Chemical Education*, 40 , (3) , 117 - 123 , (1963) .
- 2.- Cotton, A. y G. Wilkinson , *Química Inorgánica Avanzada*, Capítulo 11 , 114 - 115 1a. edición , Editorial Limusa , México , (1980) .
- 3.- Ubbelohde , A. R. y F. A. Lewis . *Graphite and its crystal compounds* , Oxford University Press , (1961)
- 4.- Pascal, P., *Nouveau Traité de Chimie Minérale* , Tome VIII , Masson et Cie. Editeurs , (1962) , France .
- 5.- Herold , A. , Billaud , D., Guérard , D., Lagrange , P., and M. El Madrini , *Physica* 105 B , 253 - 260 (1981) .
- 6.- Fredenhagen , H. y Cadenbach , *Z. anorg. Chem* , 153, 249 , (1926) .
- 7.- Schloede , M. y T. Wellman , *Z. Anorg. Chem* , B 13 , 1 , (1932) .
- 8.- Herold , A. , *Bulletin de Societe Chimie* , 999 - 1010 (1955) .
- 9.- Raddorff , S. and A. Schulze , *S. anorg. Chem.* 277 , 156 (1954) .

- 10.- F. J. Salzano and S. Aronson . Journal of Chemical Physics . 45 , (12) , 4551 - 4555 , (1966) .
- 11.- Mizutani , S. and Hinokuchi . Chemistry Letters - 405 408 , (1979) .
- 12.- William C. S. , Inorganic Chemistry 5 , (11) , - 2021 2021 .
- 13.- McClelland , L. et Hening , B. Bulletin de Societe Chimie France . 845 - 850 , (1959) .
- 14.- F. J. Salzano and S. Aronson . Journal of Chemical Physics . 43 , (5) , 1287 - 1292 , (1964) .
- 15.- Wade , N. and S. A. Salin , Physica 106 B , 263 - 271 , (1981) .