



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

COMPUESTOS CUADRADOS DE PLATINO-ESTAÑO Y SU APLICACION EN CATALISIS HETEROGENEA

311

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

MARTHA MIREYA RUIZ AMELIO



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.

CLAS. 70511

ADQ. 1974

FECHA 1974

PROC. Mit 270

287

A MIS PADRES

CON PROFUNDO AMOR

A MARISELA

JOSE LUIS

PEPITO

A MIS AMIGOS

Con especial reconocimiento al Dr. Antonio
Campero Celis, profesor distinguido y per-
sona de extraordinaria calidad humana.

Al Dr. Ricardo Gómez Romero con agradecimiento por la ayuda que me brindó.

Al Dr. Guillermo Etienne y al personal de la Subdirección de Investigación Básica de Procesos del Instituto Mexicano del Petróleo por la ayuda que me proporcionaron.

JURADO ASIGNADO

Presidente	Profr. Antonio Campero Celis.
Vocal	Profr. Jacobo Gómez Lara.
Secretario	Profr. Martín Hernández Luna.
1er. Suplente	Profr. Enrico Martínez Saens.
2do. Suplente	Profra. Martha Rodríguez Pérez.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO.

SUSTENTANTE:

MARTHA MIREYA RUIZ AMELIO.

ASESOR DEL TEMA:

DR. ANTONIO CAMPERO CELIS.

INDICE

	Pág.
INTRODUCCION	
CAPITULO I.	
TEORIA DEL CAMPO CRISTALINO	
I. 1- Argumentos cualitativos para el desdoblamiento de los orbitales "d".	1
I. 2. Aspectos cuantitativos del desdoblamiento de los orbitales "d".	10
I. 3. Teoría del Campo Cristalino para simetría D_{4h}	17
CAPITULO II.	
PROPIEDADES ESPECTROSCOPICAS DEL Pt^{II} Y Pt^{IV} .	
II. 1. Espectros electrónicos.	20
II. 2. Espectros vibracionales.	23
II. 3. Propiedades Magnéticas del Pt^{II} .	25
CAPITULO III.	
ASPECTOS CATALITICOS.	
III. 1. Importancia catalítica de la configuración d^8	26
III. 2. Catálisis homogénea.	27
III. 3. Hidrogenación catalítica de olefinas	28
III. 4. Propiedades catalíticas heterogéneas del grupo VIII	29

	Pág.
CAPITULO IV.	
PREPARACION Y CARACTERIZACION DE LOS COM<u>P</u>UESTOS.	
IV. 1. Preparación de los compuestos.	30
IV. 2. Análisis químico de los compuestos.	32
IV. 3. Análisis Termogravimétrico.	38
IV. 4. Conductividad eléctrica.	39
IV. 5. Espectro infrarrojo.	39
IV. 6. Rayos X.	40
IV. 7. Estudio fisicoquímico para determinar el tipo de comple <u>jo</u> Pt-Sn presente en solución.	42
CAPITULO V.	
PREPARACION DE CATALIZADORES.	
V. 1. Catalizadores.	45
V. 2. Soporte.	45
V. 3. Impregnación de la alúmina.	46
V. 4. Catalizadores.	47
CAPITULO VI.	
DISPERSION METALICA, AREA SUPERFICIAL Y TA<u>M</u>AÑO DE CRISTAL.	
VI. 1. Dispersión metálica en sólidos catalíticos.	50
VI. 2. Adsorción.	50
VI. 3. Titulación "oxígeno-hidrógeno".	52
VI. 4. Equipo.	52

	Pág.
VI. 5. Modo de operación.	56
VI. 6. Pruebas en blanco.	57
VI. 7. Porcentaje de dispersión.	57
VI. 8. Área superficial.	58
VI. 9. Tamaño de partícula.	58
VI. 10. Resultados.	60
VI. 11. Discusión.	60
CAPITULO VII.	
ACTIVIDAD CATALITICA.	
VII. 1. Equipo.	65
VII. 2. Parte Experimental.	70
VII. 3. Velocidad Específica.	72
VII. 4. Energía de activación.	74
VII. 5. Actividad por sitio.	76
VII. 6. Discusión.	76
INTERPRETACION DE RESULTADOS.	81
CONCLUSIONES.	84
BIBLIOGRAFIA.	86

INTRODUCCION

En este trabajo presentamos los resultados obtenidos en el estudio de la actividad de catalizadores de platino-estaño depositados sobre alúmina. El estaño se agrega para incrementar la vida activa del catalizador.

Tradicionalmente la preparación de catalizadores eficientes en alguna reacción, se hace de una manera totalmente empírica y casi al azar, - pues normalmente se impregnan los soportes con soluciones que contienen a los elementos químicos activos en los cuales lo único que se cuida es que éstos se encuentren en la concentración requerida; por ejemplo, un catalizador del tipo que describimos en esta tesis, se haría preparando soluciones de ácido cloroplátnico y de cloruro estanoso y adicionándoselas al soporte por separado o simultáneamente.

En vez de seguir este procedimiento, preparamos un complejo inorgánico ya conocido en la literatura, que contiene en su estructura, simultáneamente, los dos elementos químicos que le dan su actividad al catalizador. Habiendo determinado con precisión las condiciones fisicoquímicas - que hacen que en solución se formen diferentes complejos con diversas proporciones platino-estaño, se puede controlar a voluntad y exactamente la concentración y el tipo de distribución de átomos metálicos en el catalizador. Existe la muy importante posibilidad de estudiar si el complejo impregnado, dependiendo de si está en la forma cis o trans, produce cataliza

dores con propiedades diferentes pues el arreglo cis o trans causaría que la distancia interatómica y la distribución de platino y estaño fueran diferentes.

Se probaron todas estas ideas de manera práctica estudiándose como reacción patrón la de hidrogenación de benceno, con buenos resultados.

Creemos haber contribuido de manera significativa y útil al mejor conocimiento a nivel fundamental de los catalizadores platino-estaño para Reformación, y no sólo a este problema sino en forma más general al de la preparación científica de catalizadores heterogéneos.

C A P I T U L O I

TEORIA DEL CAMPO CRISTALINO

I. 1 Argumentos cualitativos para el desdoblamiento de los orbitales "d".

En 1929 fue propuesta por H. Bethe la Teoría del Campo Cristalino (TCC), teoría que aunada a otras constituyen la llamada Teoría del Campo de los Ligandos (TCL) que trata de explicar en forma teórica la estructura y propiedades de los compuestos de coordinación.

La Teoría del Campo Cristalino considera que alrededor del elemento central M^{n+} se encuentran los ligandos como cargas puntuales negativas y que interaccionan con el ión central en una forma puramente electrostática. A partir de esta consideración se obtienen resultados satisfactorios no obstante que se está suponiendo algo que no es cierto, pues sabemos -- que los ligandos que se representan como puntos en realidad pueden ser -- grupos químicos muy complejos.

I. 1. 1. SIMETRIA OCTAEDRICA O_h

Para un átomo libre los cinco orbitales "d" tienen exactamente la misma energía, por lo tanto cuando hay un solo electrón de valencia éste no tiene preferencia por ninguno de los orbitales y se colocará al azar en cualquiera de ellos.

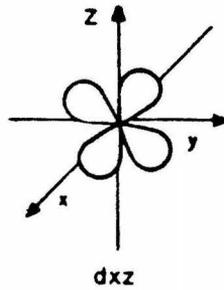
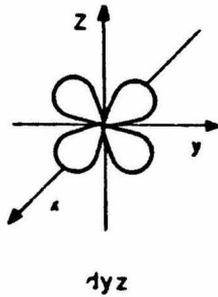
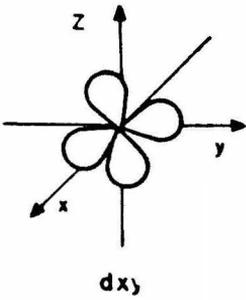
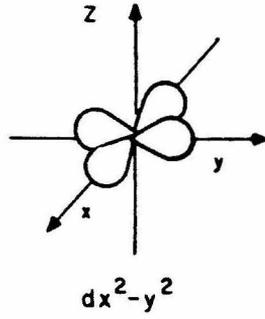
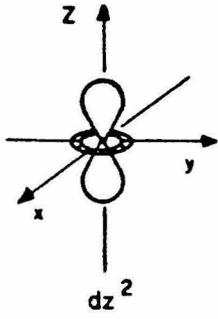


FIG. 1

En la representación anterior (Fig. 1) se observan dos clases de orbitales:

- a). - Una formada por dos orbitales ($dx^2 - y^2$ y dz^2) que presenta la característica de tener sus lóbulos dirigidos a lo largo de los ejes coordenados.
- b). - Otra clase formada por tres orbitales (dxy , dxz , dyz) que tienen sus lóbulos entre los ejes.

Cuando un átomo M^{n+} se encuentra atrapado en el centro de un octaedro formado por seis ligandos (Fig. 2) los orbitales "d" ya no tienen la misma energía. La razón es que si un ión con un único electrón de valencia, como Ti^{3+} , con configuración d^1 , se coloca en un orbital dz^2 va a sentir una fuerte repulsión electrostática debida a las cargas de los ligandos que están muy cerca (Fig. 3). Lo mismo ocurre para un orbital $dx^2 - y^2$; por lo tanto el electrón ocupará indistintamente cualquiera de los tres orbitales que tienen sus lóbulos entre los ejes para poder mantenerse lo más alejado posible de las cargas negativas.

Esto quiere decir que para la simetría octaédrica los orbitales "d" sufren un desdoblamiento del que se obtienen dos clases de orbitales:

- a). - Tres orbitales equivalentes entre sí que son el dxy , el dyz y el dxz , convencionalmente llamados t_{2g} que pierden energía con respecto al nivel de energía de los "d" originales y que por lo tanto son más estables y
- b). - Dos orbitales también equivalentes entre sí, el dz^2 y el $dx^2 - y^2$ conocidos como orbitales e_g , que aumentan su energía.

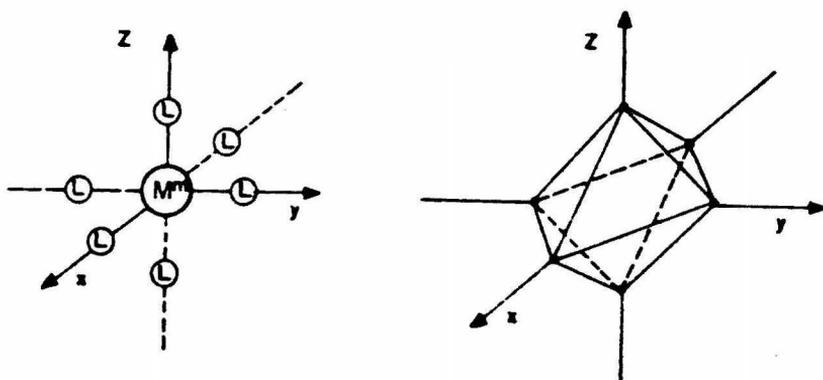


FIG. 2

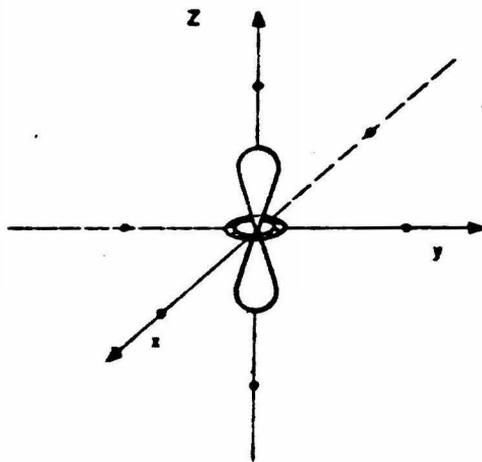


FIG. 3

Sin embargo la energía total del sistema no aumenta ni disminuye - porque lo que pierden en energía los orbitales t_{2g} se contrarresta con lo que aumentan los orbitales e_g . Cuando un ión central tiene una configuración d^{10} sus diez electrones sólo pueden colocarse en forma tal que:

$$6 \Delta t_{2g} = 4 \Delta e_g \quad (1)$$

y siendo la energía total del sistema:

$$\Delta t_{2g} + \Delta e_g = \Delta_o \quad (2)$$

donde Δ_o ó desdoblamiento octaédrico es la diferencia en energía entre los orbitales e_g y t_{2g} .

Resolviendo simultáneamente las ecuaciones (1) y (2) obtenemos:

$$\Delta t_{2g} = \frac{2}{5} \Delta_o$$

$$\Delta e_g = \frac{3}{5} \Delta_o$$

En la Fig (4) se presenta el diagrama de energía que muestra el desdoblamiento de los orbitales "d" para la simetría octaédrica.

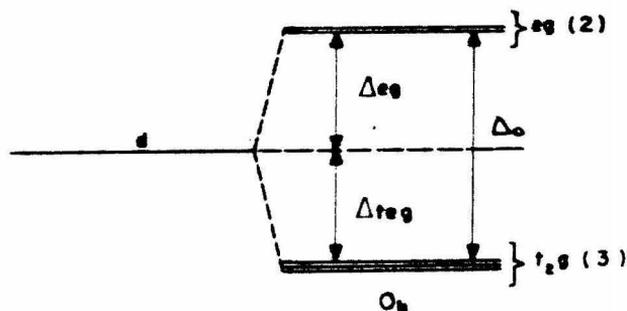


Fig 4

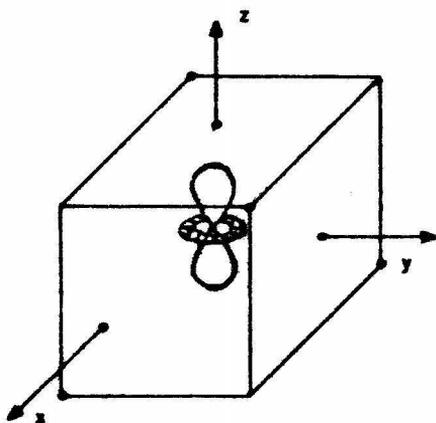


FIG. 5

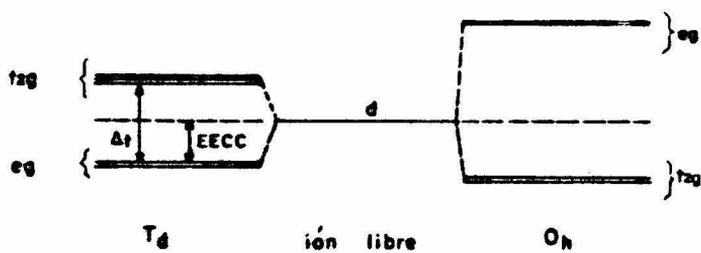


FIG. 6

I. 1. 2. SIMETRIA TETRAEDRICA T_d

Mediante un razonamiento similar se puede demostrar que para la simetría tetraédrica ocurre exactamente lo contrario que para la octaédrica y todo se invierte. Es decir, que ahora el electrón único del Ti^{3+} sentirá menor influencia de las cargas si se sitúa en orbitales que tengan sus lóbulos a lo largo de los ejes. (Fig. 5) y será mayor la repulsión si se coloca en orbitales con lóbulos entre los ejes. En este caso los orbitales e_g disminuyen su energía $3/5$ de Δ , en tanto que los orbitales t_{2g} aumentan $2/5$ de Δ , siendo Δ , el desdoblamiento tetraédrico. (Fig. 6).

Se conoce como energía de estabilización del Campo Cristalino EECC a la diferencia en energía entre el nivel energético más bajo y el centro de gravedad del sistema.

Se ha demostrado que bajo las mismas condiciones o sea cuando el catión, los aniones y las distancias catión-anión son las mismas, el desdoblamiento causado por el Campo Cristalino en una simetría tetraédrica es $4/9$ del desdoblamiento producido por una geometría octaédrica. (Fig. 6).

I. 1. 3. GEOMETRIA TETRAGONAL. -

Por efecto de la deformación tetragonal en complejos octaédricos surgen nuevas diferencias en energía entre los orbitales "d". Considere -- mos un complejo octaédrico ML_6 del que alejamos los dos ligandos que se encuentran sobre el eje z. (Fig. 7). A medida que se hace mayor la distancia entre el átomo central y los dos ligandos del eje Z, los orbitales e_g

ya no son equivalentes sino que ahora los ligandos ejercen menor influencia sobre el orbital dz^2 por lo que tiene menor energía y es más estable que el dx^2-y^2 . Al mismo tiempo los orbitales t_{2g} dejan de ser triplemente degenerados, pues los orbitales dxz y dyz que siguen siendo equivalentes entre sí, se hacen más estables que el dxy que ahora tiene sus lóbulos más cerca de los cuatro ligandos situados en el plano xy .

I. 1. 4 SIMETRIA CUADRADA. -

Si se exagera la elongación que sufren los ligandos trans hasta el extremo de arrancarlos y romper la estructura se obtiene un complejo planar, con número de coordinación cuatro. (Fig. 8). Ahora el orbital dz se hace aún de menor energía que el dxy como lo demuestran, por ejemplo, los resultados experimentales del $[\text{PtCl}_4]^{2-}$

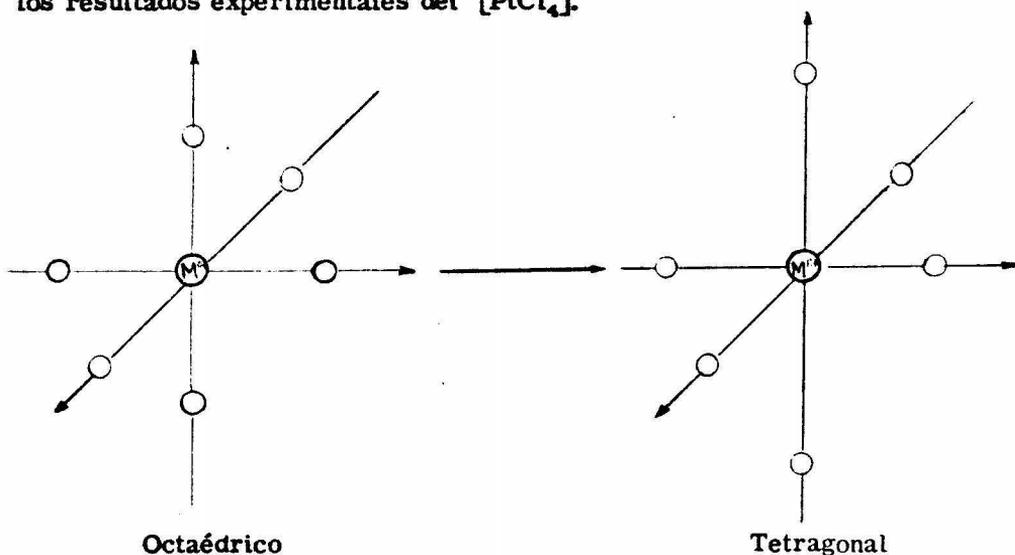
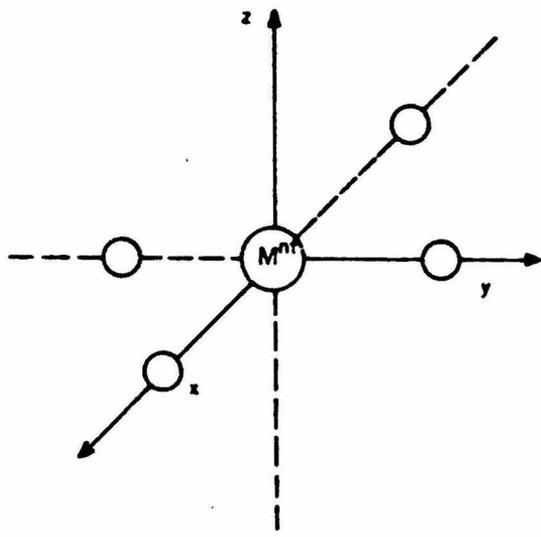
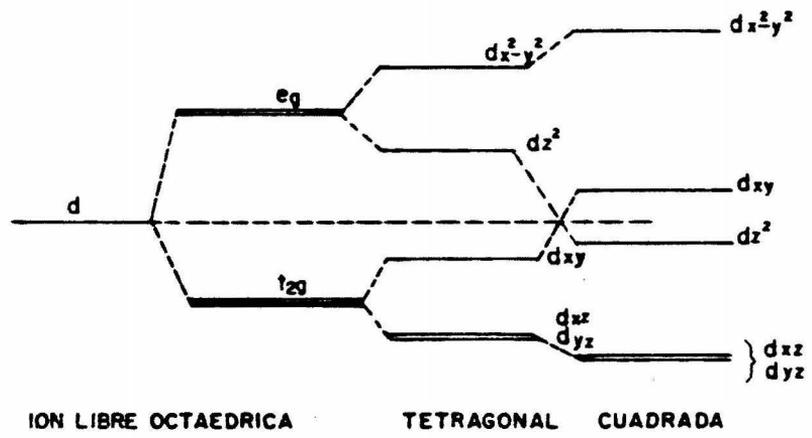


Fig. 7



SIMETRIA CUADRADA

FIG. 8



ION LIBRE OCTAEDRICA TETRAGONAL CUADRADA

FIG. 9

I. 2. - ASPECTOS CUANTITATIVOS DEL DESDOBLAMIENTO DE LOS ORBITALES "d" (2, 3)

Si tomamos como modelo una geometría octaédrica con cargas de magnitud ($\pm Ze$) situadas a una distancia $\pm a$, a lo largo de los ejes x , y , z . (Fig. 10) y queremos conocer el potencial V originado por los seis ligandos en el punto arbitrario "j" (x , y , z) debemos sumar los potenciales causados por cada una de las cargas.

$$V(x, y, z) = \sum_{i=1}^6 v_{i(x,y,z)}$$

$$V(x, y, z) = \sum_{i=1}^6 \frac{Z_i e}{r_{ij}}$$

r_{ij} = la distancia de la carga "i" al punto "j"

Para evaluar la energía de los orbitales "d", debida al potencial, se aplica la teoría de perturbaciones para sistemas degenerados.

Para un sistema no degenerado es válida la siguiente expresión:

$$H_0 \psi_i = E_0 \psi_i$$

pero si se modifica el Hamiltoniano entonces las funciones ψ_i ya no son funciones propias del nuevo Hamiltoniano ($H_0 + H'$), ni E_0 es tampoco valor propio. Las funciones propias ψ'_j y los valores propios E'_j correspondientes al nuevo Hamiltoniano ($H_0 + H'$) se pueden expresar en la forma sig.:

$$(H_0 + H') \psi'_j = E'_j \psi'_j$$

Las funciones ψ'_j pueden expresarse como combinaciones lineales de las funciones ψ_i (que son funciones propias del Hamiltoniano del siste-

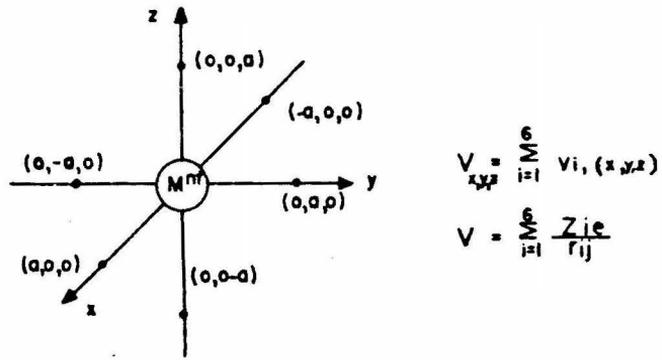


FIG.10

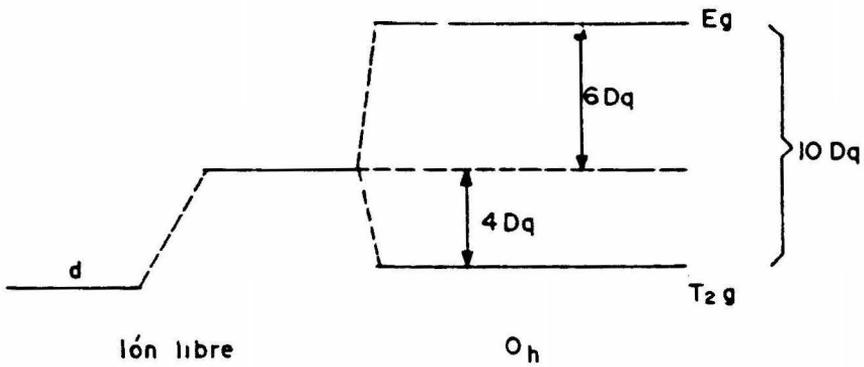


FIG.12

ma no perturbado).

$$\begin{aligned}\psi'_j &= c_{1j}\psi_1 + c_{2j}\psi_2 + \dots + c_{nj}\psi_n \\ &= \sum_{i=1}^n c_{ij}\psi_i\end{aligned}$$

Para conocer las funciones y los valores propios del sistema perturbado las funciones de onda ψ'_j se diferencian y se minimiza la energía para obtener el siguiente determinante secular:

$$\begin{array}{c} \psi_1 \qquad \psi_2 \qquad \psi_n \\ \psi_1 \\ \vdots \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_n \end{array} \begin{array}{|c|} \hline \begin{array}{ccc} H'_{1,1} - E & H'_{1,2} \text{-----} H'_{1,n} \\ H'_{2,1} & H'_{2,2} - E \text{---} H'_{2,n} \\ H'_{n,1} & H'_{n,2} \text{-----} H'_{n,n} - E \end{array} \\ \hline \end{array} = 0$$

$$H'_{ij} = \int \psi_i^* H' \psi_j d\tau$$

Resolviendo el determinante se obtienen los valores propios, los cuales se substituyen en las ecuaciones seculares para obtener el valor del coeficiente y a partir de éstos conocer las funciones.

Para las funciones de onda de los cinco orbitales "d" con $l=2$, se obtiene el siguiente determinante secular:

$$\begin{array}{ccccc}
 & (2) & (1) & (0) & (-1) & (-2) \\
 \begin{array}{l} (2) \\ (1) \\ (0) \\ (-1) \\ (-2) \end{array} & \left[\begin{array}{ccccc}
 H_{2,2} - E & H_{2,1} & H_{2,0} & H_{2,-1} & H_{2,-2} \\
 H_{1,2} & H_{1,1} - E & H_{1,0} & H_{1,-1} & H_{1,-2} \\
 H_{0,2} & H_{0,1} & H_{0,0} - E & H_{0,-1} & H_{0,-2} \\
 H_{-1,2} & H_{-1,1} & H_{-1,0} & H_{-1,-1} - E & H_{-1,-2} \\
 H_{-2,2} & H_{-2,1} & H_{-2,0} & H_{-2,-1} & H_{-2,-2} - E
 \end{array} \right] & = 0
 \end{array}$$

Los números entre paréntesis indican el valor del número cuántico magnético (m_l), es decir, $(m_l) \equiv R_{n,l} \Theta_l^{m_l} \Phi_{m_l} = R_{n,l} Y_l^{m_l}$ en donde $R_{n,l}$ es la parte radial; Θ y Φ son la parte angular y son función respectivamente de los ángulos θ y φ . (Fig. 11)

Los elementos de matriz $H_{m_l, m_l'}$ son:

$$H_{m_l, m_l'} = \int (m_l)^* V(x, y, z) (m_l') d\tau \quad (2)$$

Para poder calcular los elementos de matriz es necesario tener el potencial V en términos que faciliten la resolución de las integrales por lo que es conveniente expresar el inverso de la distancia r_{ij} como una expansión cuyos términos son polinomios de Legendre para que quede en términos de armónicos esféricos (4).

$$\frac{1}{r_{ij}} = \sum_{\eta=0}^{\infty} \sum_{m=-\eta}^{m=\eta} \frac{4\pi}{2\eta+1} \cdot \frac{r_{<}^{\eta}}{r_{>}^{\eta+1}} Y_{\eta}^m Y_{\eta}^{m*}$$

$r_{<}$ es la distancia más pequeña del origen a los puntos "i" ó "j".

Considerando los armónicos posibles tenemos:

para $n = 0$, $m = 0$ la contribución total para las seis cargas es de:

$$\frac{6Ze}{a} \quad (4)$$

Los términos para los que n es impar no se calculan porque no contribuyen debido a que Θ_n^m es una función impar.

Para $n = 2$ y $m = (0, \pm 1, \pm 2)$ la contribución al potencial es cero.

La contribución de $n = 4$ es:

$$\left(\frac{49}{18}\right)^{\frac{1}{2}} (2\pi)^{\frac{1}{2}} \frac{Ze r^4}{a^5} \left[Y_4^0 \left(\frac{5}{14}\right)^{\frac{1}{2}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right] \quad (5)$$

El potencial es:

$$V_{(x,y,z)} = \frac{6Ze}{a} + \left(\frac{49}{18}\right)^{\frac{1}{2}} (2\pi)^{\frac{1}{2}} \frac{Ze r^4}{a^5} \left[Y_4^0 + \left(\frac{5}{14}\right)^{\frac{1}{2}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right]$$

Al evaluar los elementos de matriz de la ec. (2) se obtiene:

$$\int_0^\pi (m_1)^* V_0(m_1) d\tau = \left(\frac{49}{18}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{Ze r^4}{a^5} \int_0^\pi \Theta_2^{m_1} \Theta_4^0 \Theta_2^{m_1} \sin \theta d\theta$$

$$\int_0^\pi (\pm 2)^* V_0(\mp 2) d\tau = \left(\frac{35}{18}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{Ze r^4}{a^5} \int_0^\pi \Theta_2^{\pm 2} \Theta_4^0 \Theta_2^{\mp 2} \sin \theta d\theta$$

Con estas ecuaciones los 25 elementos de matriz que se tenían inicialmente se reducen a siete. Son cinco de la primera ecuación (-2, -1, 0, 1, 2) y otros dos en la segunda ecuación (2, -2) y (-2, 2), quedando el determinante secular en la forma siguiente:

$$\begin{array}{ccccc}
 & (2) & (1) & (0) & (-1) & (-2) \\
 \begin{array}{l} (2) \\ (1) \\ (0) \\ (-1) \\ (-2) \end{array} & \left[\begin{array}{ccccc}
 X & & & & X \\
 & X & & & \\
 & & X & & \\
 & & & X & \\
 X & & & & X
 \end{array} \right] & = 0
 \end{array}$$

todos los demás valores son cero y todas las integrales pueden resolverse.

$$\begin{aligned}
 \int_0^{\pi} \left(\frac{0^*}{2} \frac{0}{4} \frac{0}{2} \right) \sin e \, de &= \sqrt{\frac{18}{7}} \\
 \int_0^{\pi} \left(\frac{1^*}{2} \frac{0}{4} \frac{1}{2} \right) \sin e \, de &= \sqrt{\frac{5}{7}} \\
 \int_0^{\pi} \left(\frac{2^*}{2} \frac{0}{4} \frac{2}{2} \right) \sin e \, de &= \sqrt{\frac{2}{14}} \\
 \int_0^{\pi} \left(\frac{2^*}{2} \frac{4}{4} \frac{2}{2} \right) \sin e \, de &= \sqrt{\frac{35}{7}}
 \end{aligned}$$

$$\text{por definición : } Dq \cong \frac{1}{6} \text{Zer}^{\bar{4}} / a^5 \quad (9)$$

los elementos de matriz finales van a ser:

$$\int (0)^* V_0(0) \, dz = \text{Zer}^{\bar{4}} / a^5 = 6 Dq$$

$$\int (\pm 1)^* V_0(\pm 1) \, dz = -\frac{2}{3} \text{Zer}^{\bar{4}} / a^5 = -4 Dq$$

$$\int (\pm 2)^* V_0(\pm 2) \, dz = \frac{1}{6} \text{Zer}^{\bar{4}} / a^5 = Dq$$

$$\int (\pm 2)^* V_0(\mp 2) \, dz = \frac{5}{6} \text{Zer}^{\bar{4}} / a^5 = 5 Dq$$

el determinante secular es:

$$\begin{array}{c}
 (2) \quad (1) \quad (0) \quad (-1) \quad (-2) \\
 \begin{array}{ccccc}
 (2) & Dq-E & & & 5Dq \\
 (1) & & 4Dq-E & & \\
 (0) & & & 6Dq-E & \\
 (-1) & & & & -4Dq-E \\
 (-2) & 5Dq & & & Dq-E
 \end{array}
 \end{array} = 0$$

que al ponerlo en forma de bloques por intercambio apropiado de hileras y columnas nos queda reducido a tres determinantes de primer orden y uno de segundo orden. Resolviendo esos determinantes tenemos los siguientes valores para la energía.

$$E_0 = 6Dq$$

$$E_{\pm 1} = -4Dq$$

$$E' = 6Dq$$

$$E'' = -4Dq$$

por lo que finalmente el desdoblamiento debido al potencial de los ligandos es el que se presenta en la Fig. 12

El desdoblamiento es entonces $10 Dq$, que de la ec. (9) queda

$\frac{1}{8} Z e r^4 / a^5$. Es entonces posible calcular $10 Dq$ de manera totalmente teórica, si conocemos el valor esperado de la cuarta potencia del radio.

I. 3. TEORIA DEL CAMPO CRISTALINO PARA SIMETRIA D_{4h} . -

Las desviaciones de la simetría O_h se tratan como perturbaciones sobre la simetría D_{4h} (complejos octaédricos deformados tetragonalmente y complejos cuadrados).

El hamiltoniano para simetría tetragonal es:

$$H = H_F + V_R + V_O + V_T$$

$$H_F = - \sum_i v_i^2 - \sum_i \frac{1}{r_i}$$

V_R es el término en la expansión de V que es esféricamente simétrico - ($l=0$).

$$V_R = \sum_i \frac{1}{4\pi} R_0(r_i)$$

V_O es el término octaédrico:

$$V_O = Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^4 + Y_4^{-4})$$

V_T es la perturbación tetragonal.

En el grupo D_{4h} los armónicos esféricos de orden ≤ 5 contienen la representación totalmente simétrica A_{1g} , para $n=2$ y $n=4$. Por lo que, despreciando V_R , el potencial tetragonal completo es:

$$V = aY_2^0 + bY_4^0 + c(Y_4^4 + Y_4^{-4}) \quad (2)$$

$$V_O = Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \quad (3)$$

el potencial tetragonal completo se puede escribir:

$$V = V_O + V_T \quad (4)$$

$$V_T = AR_2(r)Y_2^0 + BR_4(r)Y_4^0 \quad (5)$$

Se estudia el complejo ML_4Y_2 como si fuera O_h (ML_6) y agregamos la perturbación V_T (muy pequeña comparada con V_0).

Los elementos de matriz del operador V_T se calculan usando una técnica de operadores (5).

Substituyendo \hat{l}_z por z en (5), tenemos:

$$V_T = f_2(r) \frac{1}{2} \left\{ 3 \hat{l}_z^2 - 1(1+1) \right\} + f_4(r) \frac{1}{8} \left\{ 35 \hat{l}_z^4 - 30 l(l+1) \hat{l}_z^2 + 25 \hat{l}_z^2 - 6 l(l+1) + 3 l^2(l+1)^2 \right\} \quad (6)$$

como para electrones d $l=2$,

$$V_T = \frac{3}{2} f_2(r) (\hat{l}_z^2 - 2) + \frac{3}{2} f_4(r) \left(\frac{35}{12} \hat{l}_z^4 - \frac{155}{12} \hat{l}_z^2 + 6 \right) \quad (7)$$

Definimos las integrales radiales D_s , D_t así:

$$D_s \equiv \int \left[R_{3d}(r) \right]^2 \frac{3}{2} f_2(r) dz \quad (8)$$

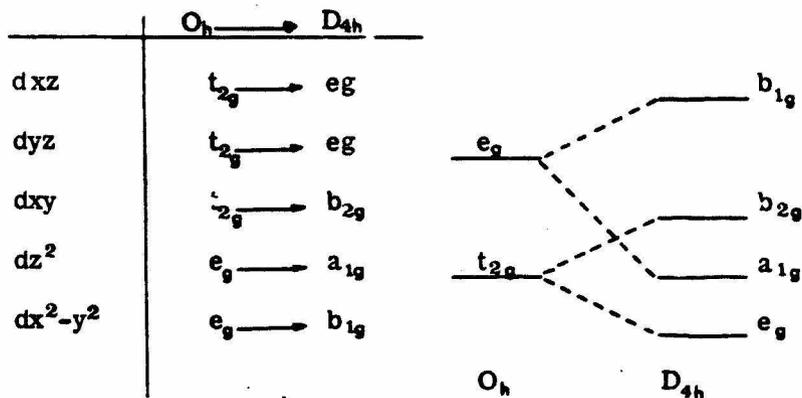
$$D_t \equiv \int \left[R_{3d}(r) \right]^2 \frac{3}{2} f_4(r) dz \quad (9)$$

escogemos el signo de la última parte del operador (7) como negativo para estabilizar lo más posible el orbital d y tenemos:

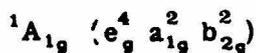
$$V_T = D_s (\hat{l}_z^2 - 2) - D_t \left(\frac{35}{12} \hat{l}_z^4 - \frac{155}{12} \hat{l}_z^2 + 6 \right) \quad (10)$$

D_s y D_t son parámetros de desdoblamiento para Y_2^0 y Y_4^0 , respectivamente, de la misma manera que D_0 es para V_0 .

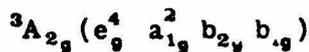
El desdoblamiento esperado para la simetría D_{4h} es:



Para Pt (II) el estado base sería (6) :



y la primera banda de absorción de $[PtCl_4]^{2-}$ se asigna a una transición al -
triplete



por excitaciones similares, se puede hacer una variedad de estados singuletes y tripletes (6).

La interpretación del espectro se dificulta debido a que el grande acoplamiento spin-órbita destruye la utilidad del número cuántico de spin.

C A P I T U L O II

PROPIEDADES ESPECTROSCOPICAS DEL Pt^{II} Y Pt^{IV}

La energía de una molécula es posible separarla en tres componentes aditivos:

1. - La rotación de la molécula.
2. - Las vibraciones de los átomos constituyentes.
3. - El movimiento de los electrones en la molécula.

Esta separación se basa en el hecho de que la velocidad de los electrones es considerablemente mayor que la velocidad vibracional del núcleo y ésta a su vez es mayor que la velocidad de rotación molecular.

Los espectros debidos a las transiciones entre niveles rotacionales aparecen en el lejano Infrarrojo y en micro-ondas; los vibracionales en el Infrarrojo y los electrónicos se observan en las regiones Visible y Ultra Violeta.

II. 1. ESPECTROS ELECTRONICOS. -

Los espectros de absorción de los complejos dependen de la naturaleza de los ligandos, del estado de oxidación y de la configuración electrónica.

En los compuestos de los elementos del grupo del platino en simetría octaédrica hay una interacción de un orbital d de cada uno de los seis ligandos con los orbitales "s", "p" y "d" (e_g) para dar seis orbitales de en

lace en el caso de los halogenuros. Para estos metales Δ_0 es del orden de $30\,000\text{ cm}^{-1}$. (7).

La transición de un electrón de un orbital $t_{1u}(\pi)$ ó $t_{2u}(\pi)$ a un orbital t_{2g} ó e_g es permitida y como el electrón pasa de un orbital de un ligando a uno de un metal, esta transición se designa como una transferencia de carga $L \rightarrow M$. Se espera que estas transiciones den bandas con un máximo de ϵ mayor de $1000\text{ cm}^{-1}\text{ M}^{-1}$. También deben considerarse las transiciones de electrones de un orbital t_{2g} a t_{1u}^* que son permitidas por simetría y que en la mayoría de los casos ocurre a mayores energías.

Las transiciones de un electrón de un orbital t_{2g} a un e_g^* están prohibidas. Las bandas con ϵ del orden de 100 cm^{-1} se asignan generalmente a las transiciones d-d.

Para el Pt IV con configuración d^6 los orbitales t_{2g} están completos y no hay posibilidad de una transición a éstos de un orbital π por lo que las bandas de transferencia de carga implican solamente la transición a un orbital e_g^* . La banda a $38\,000\text{ cm}^{-1}$ con ϵ de $24\,000\text{ cm}^{-1}\text{ M}^{-1}$ fue atribuida por Jorgensen a esta transición. (8) Las bajas intensidades que aparecen en la región de $19\,000$ a $24\,000\text{ cm}^{-1}$ corresponden a bandas de transición prohibidas por ser en orbitales centrosimétricos. (Fig. 13).

El ión $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ con un estado de oxidación $2+$ y una configuración $5d^8$ en simetría D_{4h} presenta un espectro de absorción en soluciones acuosas con un corrimiento de la banda de transferencia de carga a $40\,000\text{ cm}^{-1}$. Los picos a $25\,400$ y $30\,000\text{ cm}^{-1}$ con un valor de ϵ cercano a $60\text{ cm}^{-1}\text{ M}^{-1}$ se deben a transiciones d-d. (Fig. 14

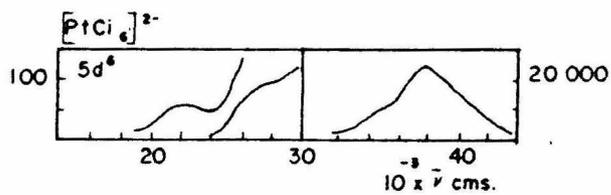


FIG. 13

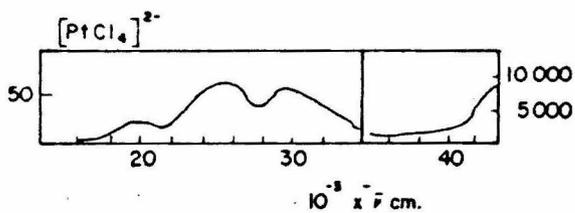


FIG. 14

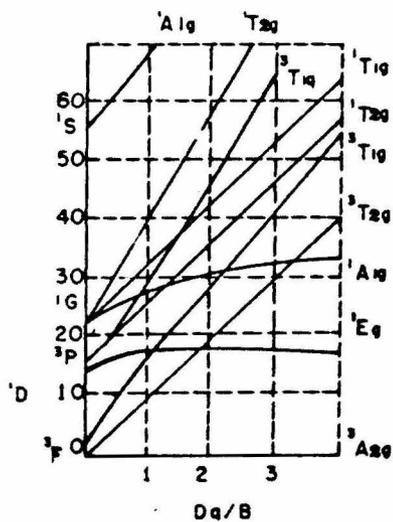


FIG. 15

Los diagramas de Tanabe-Sugano son de gran utilidad para la interpretación de los espectros. Estos diagramas se obtienen al calcular los niveles de energía de un sistema d^n que se ve afectado por el potencial del Campo Cristalino y por repulsiones electrónicas.

Los niveles de energía de un sistema d^n se grafican como coordenadas verticales en unidades del parámetro B de repulsión interelectrónica y la coordenada horizontal representa la fuerza del Campo Cristalino en unidades de Dq/B .

El diagrama de Tanabe-Sugano para la configuración d^8 es el que se presenta en la figura 15.

II. 2. ESPECTROS VIBRACIONALES. -

Una molécula XY_6 en simetría O_h puede vibrar en el Infrarrojo en cualquiera de las dos formas que se presentan en la figura (16).

Para el K_2PtCl_6 se encuentra que la frecuencia para el enlace metal-cloro ocurre a 345 cm^{-1} .

En la figura 17 se presenta el modo de vibración de una molécula XY_4 en simetría D_{4h} .

Para las vibraciones de los complejos cis y trans diclorobis(roclo)roestano de platino (II) se han anotado los siguientes valores: (9)

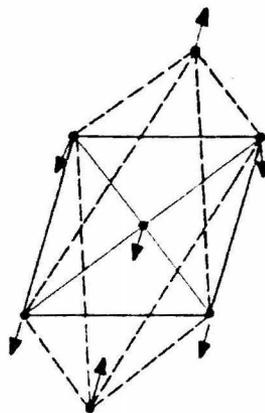
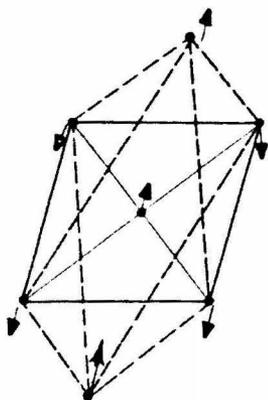


FIG. 16

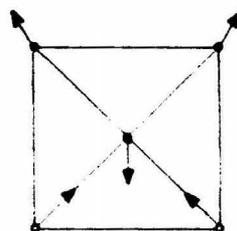
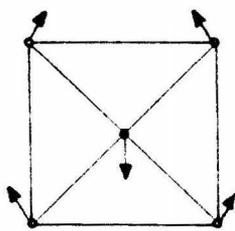
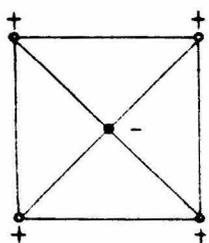
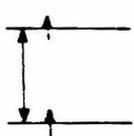


FIG. 17

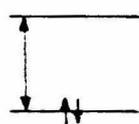
ALTO SPIN

BAJO SPIN



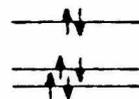
$dx^2 - y^2$

dz^2

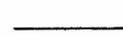


dxy

dyz, dxz



DEFORMACION TETRAGONAL



$dx^2 - y^2$



dxy



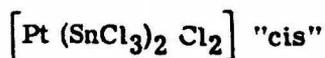
dz^2



dyz, dxz

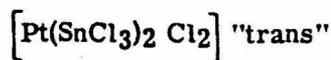
SIMETRIA CUADRADA

FIG. 18



$$\left. \begin{array}{l} 337 \\ 320 \\ 289 \end{array} \right\} \nu (\text{M-Cl})$$

$$\left. \begin{array}{l} 202 \\ 184 \end{array} \right\} \nu (\text{Pt-Sn})$$



$$\left. \begin{array}{l} 335 \\ 325 \\ 315 \end{array} \right\} \nu (\text{M-Cl})$$

$$\left. \begin{array}{l} 209 \\ 184 \end{array} \right\} \nu (\text{Pt-Sn})$$

II. 3. PROPIEDADES MAGNETICAS DEL Pt^{II}

Los elementos con configuración electrónica d^8 en simetría octaédrica tienen una única posibilidad de colocación en los orbitales "d" para dar una menor energía. Cuando estos elementos sufren una deformación tetragonal debido a que se produce un desdoblamiento de los orbitales e_g - se presentan dos casos:

- a). - Alto spin. - Cuando la energía Q de separación entre los orbitales dx^2-y^2 y dz^2 es menor que la energía A de apareamiento de electrones.
- b). - Bajo spin. - Cuando $Q > A$.

Para los complejos con simetría cuadrada la diferencia en energía entre los orbitales dx^2-y^2 y dxy es muy grande por lo que todos estos compuestos son de bajo spin y en consecuencia diamagnéticos. Esto es lo que ocurre con Pt^{II} , Ni^{II} , Pd^{II} , Rh^{I} , Ir^{I} , Au^{III} . (Fig. 1c)

CAPITULO III

ASPECTOS CATALITICOS

III. 1. IMPORTANCIA CATALITICA DE LA CONFIGURACION d^s. (9)

Catálisis homogénea. - En este tipo de catálisis los reactivos y el catalizador se encuentran en una misma fase en la que la velocidad de reac
ción es la misma en todos los puntos de ella.

Catálisis heterogénea. - El proceso se produce en la interfase formada por un fluido y un sólido que generalmente es el catalizador.

En el campo de la catálisis son de gran importancia los descubri--
mientos que se han realizado en los últimos años, referentes a la explica
ción de varias reacciones catalizadas homogénea o heterogéneamente por
los iones de los metales de transición y de los compuestos de coordinación.
Como ejemplos de esas reacciones tenemos: hidrogenación e hidroformila--
ción de olefinas, dimerización de etileno, polimerización de dienos, oxida
ción de olefinas y muchas otras. La mayoría de los elementos que actúan
ya sea en su estado de valencia cero o en algún otro estado de oxidación -
pertenecen a los grupos VI, VII, VIII y IB de la tabla periódica, siendo -
más aparente el fenómeno catalítico en el grupo VIII tanto en sistemas ho--
mogéneos como heterogéneos.

Los elementos de transición intervienen en las reacciones contribu
yendo a la actividad catalítica debido entre otros factores a la existencia -
de complejos relativamente estables pero altamente reactivos; a la capaci-

dad de los átomos de transición para estabilizar por coordinación a los intermediarios de la reacción y por su habilidad para agrupar y orientar varios componentes de la reacción. Intervienen en dos clases de reacciones que son:

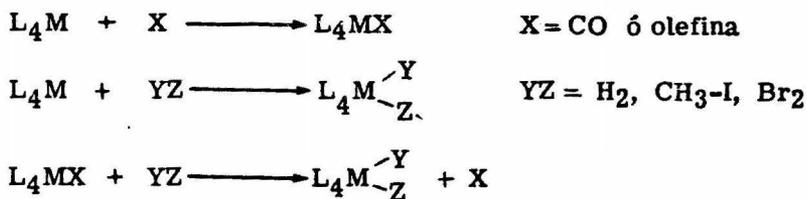
- a). - Las que implican activación catalítica de moléculas saturadas inertes.
- b). - Las que implican adición a moléculas no saturadas.

III. 2. CATALISIS HOMOGENEA. -

Para las reacciones catalíticas se emplean principalmente catalizadores con elementos como Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd y Pt. La configuración electrónica de estos átomos metálicos se encuentra comprendida en el intervalo de d^6 a d^{10} siendo ampliamente representada la configuración electrónica d^8 . Los complejos catalíticos de mayor interés son generalmente de bajo spin.

Para los complejos con configuración d^8 , la existencia de dos configuraciones estables correspondientes a los números de coordinación cuatro y cinco es un ejemplo del efecto que presentan ciertos complejos para promover reacomodamientos en su esfera de coordinación en virtud de la existencia de dos o más configuraciones estables que difieren en el número de coordinación y/o en el número de oxidación.

Los complejos con configuración d^8 participan generalmente en las siguientes reacciones:



III. 3. HIDROGENACION CATALITICA DE OLEFINAS. -

Se ha demostrado que existen numerosos iones y complejos de los metales de transición que activan el hidrógeno molecular en solución, aunque sólo algunos de entre ellos son capaces de catalizar la hidrogenación de las moléculas orgánicas no saturadas, sobre todo en sistemas no conjugados.

Entre los metales de transición que permiten la hidrogenación en solución actuando en forma de iones simples o como complejos están: Cu^{II} , Cu^I , Ag^I , Hg^{II} , Hg^I , Pt^{II} , Co^I , Co^{II} , Pd^{II} , Rh^I , Ru^{III} , e Ir^I . En cada caso parece ser que el catalizador rompe la molécula de hidrógeno y forma un complejo activo metal-hidrógeno. Esta fase es conocida como "activación de hidrógeno".

El hidrógeno activado por cualquiera de tres mecanismos posibles: ruptura homolítica, ruptura heterolítica e inserción, debe ser capaz de activar la olefina para que haya una transferencia del hidruro hacia la olefina, incorporándose a ella debido a una reacción de inserción. La interacción del radical complejo alquil-metal que se forma y el hidrógeno o cualquier otro complejo de hidrógeno libera el producto reducido y regenera el cata-

lizador.

Existen numerosos ejemplos de hidrogenación catalítica homogénea de olefinas, dienos, acetilenos, aldehidos y compuestos aromáticos en los que interviene una gran variedad de catalizadores como son: $\text{Pt-Cl}_2\text{-SnCl}_2$, $\text{PtCl}_2(\text{P}\Phi_3)\text{-SnCl}_2$, $\text{IrI}(\text{CO})(\text{P}\Phi_3)_2$, $\text{RuCl}_2(\text{P}\Phi_3)$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ y muchos otros.

La isomerización de olefinas es catalizada entre otros catalizadores por complejos de Pt-Sn, cloruro de rodio, cloruro de paladio, etc.

III. 4. PROPIEDADES CATALITICAS HETEROGENEAS DEL GRUPO VIII.

Los elementos del grupo VIII además de romper el hidrógeno molecular se destacan por catalizar la hidrogenación de funciones insaturadas como por ejemplo $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{N}\equiv\text{N}$, $\text{O}=\text{O}$, NO_2 , etc. Los metales muestran diferencias considerables en actividad y selectividad.

El hecho de que las reacciones sean catalizadas predominantemente por elementos del grupo VIII significa que los átomos metálicos tienen algunas propiedades comunes y que las propiedades catalíticas de una superficie metálica se deben en parte a ciertas cualidades de la superficie metálica de cada átomo. Las olefinas y otros hidrocarburos son quimisorbidos en forma aráloga a como se efectúa la coordinación a un solo átomo.

Hay poca información sobre el efecto que tiene la estructura de la olefina en la estabilidad del complejo sustrato-catalizador, incrementándose ésta de Ni^{II} a Pd^{II} y Pt^{II} .

CAPITULO IV

PREPARACION Y CARACTERIZACION DE LOS COMPUESTOS

IV. 1. Preparación de los compuestos. - Los compuestos de Pt-Sn se conocen desde hace mucho tiempo y hasta hay un método analítico para platino basado en ellos, (11, 12). Además, han sido cuidadosamente estudiados - por Wilkinson y colaboradores (13).

El ácido cloroplatínico en solución alcohólica y el cloruro estanoso cuando están en una relación molar de Pt-Sn de 1:3, reaccionan a temperatura ambiente y en una atmósfera inerte para formar los isómeros cis- y trans- del complejo diclorobistricloroestanoato de platino (II), que en solución se descomponen fácilmente en presencia de oxígeno, pero que cuando están recristalizados son estables. Estos compuestos precipitan cuando se agrega una sal que contenga un catión voluminoso como es el caso del cloruro de tetrametilamonio.

Para la preparación de estos complejos se utilizó una caja de guantes con el objeto de mantener una atmósfera inerte y evitar la descomposición de los mismos. Durante toda la operación se pasó una corriente de nitrógeno.

Para eliminar las moléculas de agua de cristalización del cloruro estanoso comercial $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, se agregaron 89.5 ml de anhídrido acético redestilado a 123g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ agitando mecánicamente. Después de filtrar y lavar con éter anhidro se secó en el desecador al vacío.

Cis diclorobis(2,2,2-tricloro)etanoato de platino (II) ó isómero amarillo. -

Para la preparación de este compuesto se disuelven 2 mmoles de ácido cloroplatínico en 75 ml de etanol y a esta solución se le agrega el cloruro estanoso (6 mmoles). La solución que inicialmente es roja pasa a anaranjada después de permanecer unos 20 minutos en reposo, se agrega entonces el Me_4NCl (0.7g) en 7 ml de metanol y precipita una sal amarilla que para su recristalización se disuelve en acetona y luego se agrega etanol con lo que reprecipita el compuesto en forma de agujas de color amarillo.

Trans diclorobis(2,2,2-tricloro)etanoato de platino (II) ó isómero rojo. -

A $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.1 mmoles) disuelto en 50 ml de etanol se le agrega el $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (6.3 mmoles) e inmediatamente se adiciona a la solución roja que se obtiene Me_4NCl (0.42g) en 7 ml de metanol, precipitando una sal roja que se recristaliza en la misma forma que el compuesto antes descrito. De la solución anaranjada que queda después de filtrar la sal roja se obtiene el isómero cis agregando 0.4g de Me_4NCl en 4 ml de metanol.

Para la preparación de compuestos en los que la relación Pt-Sn es mayor que 1:2 se procede en la misma forma que en los casos anteriores, es decir, a 2 mmoles de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 75 ml de etanol se le agregan 8, 10 y 12 mmoles de $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ para tener en solución una relación de 1:4, 1:5 y 1:6 respectivamente. En todos los casos se obtiene una solución de color rojo cuya intensidad aumenta con el aumento en la concentración de estaño. Las soluciones no cambian de color con el tiempo y si se agrega Me_4NCl precipitan unos cristales rojos que pueden recristalizarse en la misma forma que en los casos anteriores.

IV. 2. ANALISIS QUIMICO DE LOS COMPUESTOS. -

PLATINO. -

Para determinar el contenido de platino en los compuestos se utilizó un método espectrofotométrico (14) basado en el color que se desarrolla al reaccionar el cloruro de estaño (II) y el platino en medio ácido, ya sea en fase acuosa o en extracciones hechas con solventes orgánicos.

El color se desarrolla inmediatamente en la fase acuosa y si no está en contacto con el aire es estable durante varios días, pero en la fase orgánica se decolora rápidamente cuando ha sido separada de la acuosa.

Las lecturas de transmitancia se hacen para la fase acuosa a $403\text{ m}\mu$ que corresponde a un mínimo de transmitancia encontrado por Ayres y Meyer (15) y a $398\text{ m}\mu$ cuando se trata de la extracción hecha con acetato de amilo.

Sandell (15) estudió el método fotoeléctricamente y demostró que el sistema concuerda con la ley de Beer en un intervalo de concentración de 3 a 25 ppm.

Las mediciones de transmitancia se hicieron en un espectrofotómetro Spectronic 20, modelo 59 de Bausch and Lomb, con lámpara de tungsteno y se usaron celdas de un centímetro de espesor.

a). - REACTIVOS. -

Para la preparación de la solución estandar de platino se pesan 0.5g de platino metálico que se disuelven en agua regia, se evapora casi a

sequedad, se agregaron 10ml de HCl 1:1 y se evapora nuevamente casi a sequedad. Este tratamiento se repite tres veces para quitar todo el HNO_3 y destruir cualquier ácido nitrosoplátinico. Después de la evaporación final se transfiere a un matraz de 500ml, se adicionan 5 ml de HCl concentrado y se afora. La concentración será de 1 mg de Pt por ml.

La solución de cloruro de estaño debe ser 1M en cloruro estanoso y 3.5M en HCl. La sal de estaño se disuelve en HCl y se diluye hasta el volumen deseado; la solución cristalina se separa del residuo que queda por decantación y se guarda bajo una capa de xileno para protegerla de la oxidación atmosférica.

También se utiliza una solución de cloruro de amonio al 20% para la clarificación de las fases (17).

Para las extracciones se usa acetato de isoamilo al que se le agrega 1% de resorcinol para que la coloración sea estable.

b). - PARTE EXPERIMENTAL. -

Para las determinaciones en la fase acuosa, el blanco se prepara con 10ml de HCl, 25ml de NH_4Cl al 20%, 5ml de $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y se diluye a 100 ml.

Las soluciones tipo de Pt que se prepararon fueron de 2, 5, 10, 15 y 25 ppm. Para la preparación de cada una de ellas se tomó de la solución estandar de platino la alícuota correspondiente a la concentración requerida y después se agregaron los mismos reactivos y en las mismas cantidades que para la preparación del blanco.

c). - RESULTADOS. -

Las lecturas se hicieron a una longitud de onda de $403\text{m}\mu$ y los resultados se presentan en la tabla I.

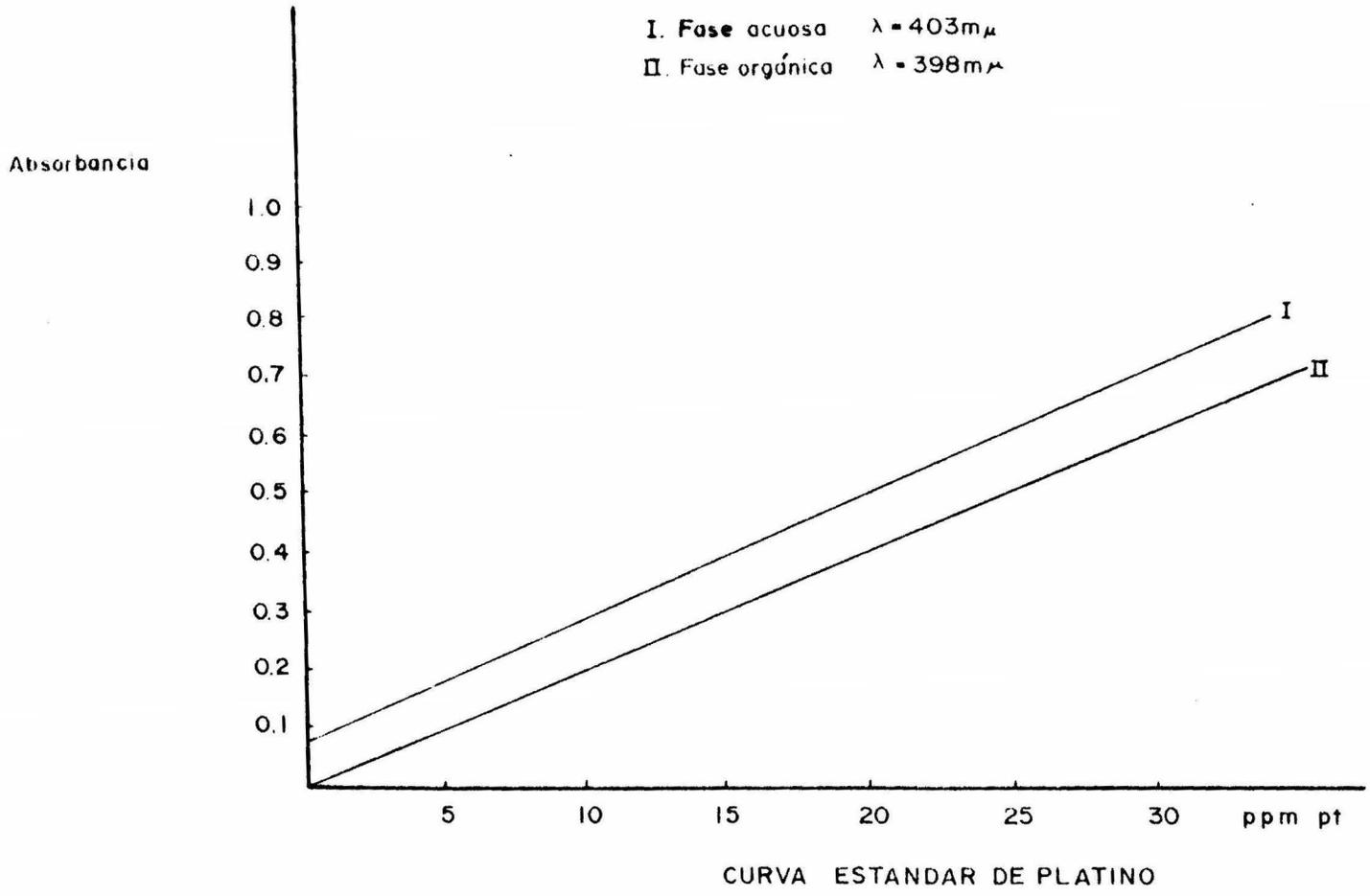
Al graficar los valores de absorbancia contra la concentración de platino se obtiene la curva I. (Fig. 19)

Para las determinaciones en la fase orgánica se extrae un volumen medido de la fase acuosa con un volumen igual de acetato de isoamilo, la capa orgánica se separa y se seca durante 5 minutos sobre sílica gel y se mide su transmitancia. El blanco se prepara con un extracto del blanco acuoso.

Las lecturas que se hicieron a una longitud de onda de $398\text{m}\mu$ se presentan en la tabla II. En la gráfica de la Fig. 19, la curva II es la que se obtiene al graficar la absorbancia contra la concentración de platino.

Se puede observar que la curva estandar de la fase acuosa no parte del origen, esto se debe probablemente al cloruro estanoso utilizado, pues se ha visto (18) que con el grado técnico se obtienen colores más intensos y los resultados son reproducibles, en tanto que, con el grado reactivo los colores no son reproducibles y son menos intensos. El principal contaminante del cloruro estanoso grado técnico es el ión estánico que solo no presenta absorbancia en una región de 350 a $450\text{m}\mu$, pero cuando están presentes los dos iones Sn^{2+} y Sn^{4+} se observa en el espectrograma un pico de absorción a $400\text{m}\mu$ por lo que puede haber una interferencia debida a este complejo que contiene los dos iones.

FIG. 19



T A B L A I

Pt (ppm)	2	5	10	15	25
% T	58.5	43.0	26.0	15.8	5.5
A	.2328	.3665	.5850	.8013	1.259

Curva estandar de platino en fase acuosa.

T A B L A II

Pt (ppm)	3	4	5	10	15	25
% T	88.0	75.0	71.0	40.5	24.0	9
A	.055	.1249	.1487	.392	.619	1.0

Curva estandar de platino en fase orgánica.

T A B L A III

Muestras	Cis	Trans	1:3	1:4	1:5
1	21.5	21.4	14.20	13.65	12.86
2	22.1	21.9	14.32	13.84	13.14
3	22.0	21.7	14.24	13.52	12.73
4	21.7	21.1	14.26	13.07	12.86
Promedio	21.92	21.5	14.25	13.52	12.88
Teórico	22.56	22.56			

Datos analíticos del contenido de Pt en los compuestos.

Para los análisis de platino en los complejos se utilizó la curva estandar de la fase acuosa debido a que los resultados son reproducibles, a que en el intervalo comprendido entre 3 y 25 ppm obedece la ley de Beer, y además se comprobó que las concentraciones de platino así obtenidas son iguales a las que se obtienen si se hace la extracción y, por último, se verificó que los resultados obtenidos eran correctos con muestras de concentraciones conocidas de platino.

Para hacer el análisis de platino, se tomaron muestras de los cristales de los distintos compuestos obtenidos, se disolvieron con HCl diluido y se les hizo el mismo tratamiento que a las soluciones tipo de platino. Los resultados se presentan en la tabla III.

E S T A Ñ O . -

La determinación de estaño se hizo por medio de absorción atómica en un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer Modelo 403. El estaño metálico que se utilizó para la preparación de la curva estandar y las muestras de los compuestos que se analizaron se disolvieron en agua regia y se diluyeron al volumen deseado, obteniéndose los resultados que aparecen en la tabla IV.

C L O R O . -

El cloro se analizó gravimétricamente como AgCl (19) precipitando

lo con AgNO_3 en presencia de HNO_3 . En cada caso se tomaron 2 muestras y el promedio de éstas se muestra en la tabla V.

T A B L A IV

Muestras	Cis	Trans	1:3	1:4	1:5
1	27.33	28.16	32.9	33.8	37.6
2	27.43	27.35	32.8	34.4	37.9
3	27.38	27.32	32.7	34.0	37.8
Promedio	27.39	27.51	32.8	34.0	37.8
Teórico	27.5	27.5			

Datos analíticos del contenido de Sn en los compuestos.

T A B L A V

Muestras	Cis	Trans	1:3	1:4	1:5
% Cloro	32.1	32.3	32.5	34.1	33.74
Teórico	32.8	32.8			

Datos analíticos del contenido de Cl en los compuestos.

IV. 3. ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO. -

En las curvas termogravimétricas que se obtuvieron de todos los -

compuestos se observa una pérdida de peso a 225⁰C. El porcentaje en peso que se pierde corresponde en todos los casos al peso del catión, o sea, $(NMe_4)_x$. Después hay otra pérdida de peso que ocurre en la región de 360 a 390⁰C. A esta temperatura los complejos se descomponen. Esto nos permitió saber la temperatura de calcinación una vez preparado el catalizador por impregnación con el complejo.

IV. 4. CONDUCTIVIDAD ELECTRICA. -

Para la determinación de la conductividad eléctrica de los compuestos se prepararon soluciones 10^{-3} M utilizando dimetilformamida como solvente. Las mediciones se hicieron a 25⁰C. El valor de la constante de la celda es de 0.099 cm^{-1} . Los resultados obtenidos se presentan en la tabla VI.

T A B L A VI

Compuestos	Cis	Trans	1:3	1:4	1:5
$\Lambda \text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	147	145	178	198	237

IV. 4. ESPECTRO INFRARROJO. -

En la tabla VII presentamos los valores de las bandas observadas en los espectros infrarrojos. Por la literatura (20, 21) sabemos que en la región de 60 a 400 cm^{-1} se observan las absorciones de las uniones Pt-Sn

y de las uniones M-Cl y que los picos observados en la región de 400 a 2000 cm^{-1} corresponden a las vibraciones del catión. En nuestro caso no fue posible observar las bandas características de las vibraciones Pt-Sn, porque los espectros se corrieron a partir de 250 cm^{-1} . La banda intensa que se observa en todos los compuestos en la región de 280-290 cm^{-1} se debe a las vibraciones Sn-Cl, y la banda que se ve en la región de 310-320 cm^{-1} se debe a las vibraciones Pt-Cl.

T A B L A VII

Muestras	Cis	Trans	1:3	1:4	1:5
cm^{-1}	280	280	280	280	270
	310	305	295	310	280
	945	945	305	320	293
	1480	1480	945	330	310
			1480	945	320
				1480	333
					945
					1480

IV. 6. RAYOS X. -

En la tabla VIII se presentan los resultados de la difracción de Rayos X. Se observa que para los complejos cis y trans hay una diferencia

T A B L A VIII

DIFRACCION DE RAYOS X

"CIS"	"TRANS"	1:4			1:5		1:6
9.38	9.61	10.52	3.61	2.07	9.71	1.92	9.82
9.11	8.36	9.77	3.52	2.04	8.38	1.86	8.42
5.19	5.88	9.16	3.47	1.97	7.49	1.83	7.49
5.37	5.03	8.88	3.40	1.94	5.92	1.78	5.90
5.19	4.17	7.34	3.23	1.88	5.69	1.67	5.03
5.06	3.82	6.86	3.21	1.80	5.05		4.83
4.73	3.70	6.39	3.08	1.72	4.82		4.18
4.16	3.39	6.15	2.97	1.68	4.61		3.83
4.00	3.20	6.08	2.88		4.17		3.74
3.65	2.77	5.59	2.78		3.84		3.40
3.43	2.63	5.30	2.67		3.73		3.21
3.09	2.33	5.17	2.62		3.41		2.78
2.90	2.22	5.12	2.60		3.21		2.64
2.69	2.17	5.06	2.48		2.78		2.52
2.52	1.96	4.99	2.40		2.64		2.41
2.41	1.92	4.82	2.37		2.51		2.33
2.27		4.55	2.32		2.41		2.23
2.08		4.24	2.30		2.33		2.17
1.98		4.10	2.28		2.22		1.96
1.88		4.06	2.21		2.17		1.92
1.74		3.98	2.17		2.08		1.67
1.68		3.87	2.10		2.02		
1.65		3.70	2.07		1.96		

considerable en los valores de las distancias d de sus respectivos espectros pero para los compuestos en los que la relación es de 1:4 y de 1:5 los valores son muy parecidos.

IV. 7. ESTUDIO FISICOQUIMICO PARA DETERMINAR EL TIPO DE COMPLEJO Pt-Sn PRESENTE EN SOLUCION. -

Para conocer los distintos compuestos que se forman al variar la relación Pt-Sn se hizo un estudio espectrofotométrico basado en el método de las variaciones continuas propuesto por Job (22) en el que se supone que cuando un complejo se forma al mezclar las soluciones de dos reactantes disueltos en un mismo solvente, se pueden preparar distintas mezclas en las que se varían las proporciones de las soluciones de los componentes, - pudiéndose además medir las variaciones de alguna propiedad física que sea función de la composición de la mezcla. El máximo o el mínimo que se obtiene a una determinada composición de la mezcla indica generalmente - la formación de un complejo.

A partir de $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ se preparó una solución 0.0035M en Pt y se le fue agregando volúmenes pequeños de una solución ácida de $SnCl_2 \cdot H_2O$ 0.0035M en Sn (II). La solución final fue 3.5M en HCl. Después de cada adición de cloruro estanoso se leyó en el espectrofotómetro la absorbancia de la mezcla a una longitud de onda de $403m\mu$. Todas las mediciones fueron hechas en una atmósfera inerte. Con los valores obtenidos se construyó - una gráfica de la absorbancia contra la fracción mol de Sn (II). La curva -

presenta un mínimo para un valor de 0.5 de fracción mol de Sn que corresponde a una relación Pt-Sn de 1:1 y que indica la reducción de Pt(IV) a Pt (II), pues si se parte de una solución de Pt (II) en las condiciones antes señaladas se obtiene una curva similar que se inicia a la derecha de ese mínimo. Los cambios de pendiente que ocurren a 0.66, 0.75, 0.80 y 0.85 indican la formación de compuestos que corresponden a una relación de Pt-Sn (en solución) de 1:2, 1:3, 1:4 y 1:6 respectivamente. (Fig. 20).

ABSORBANCIA

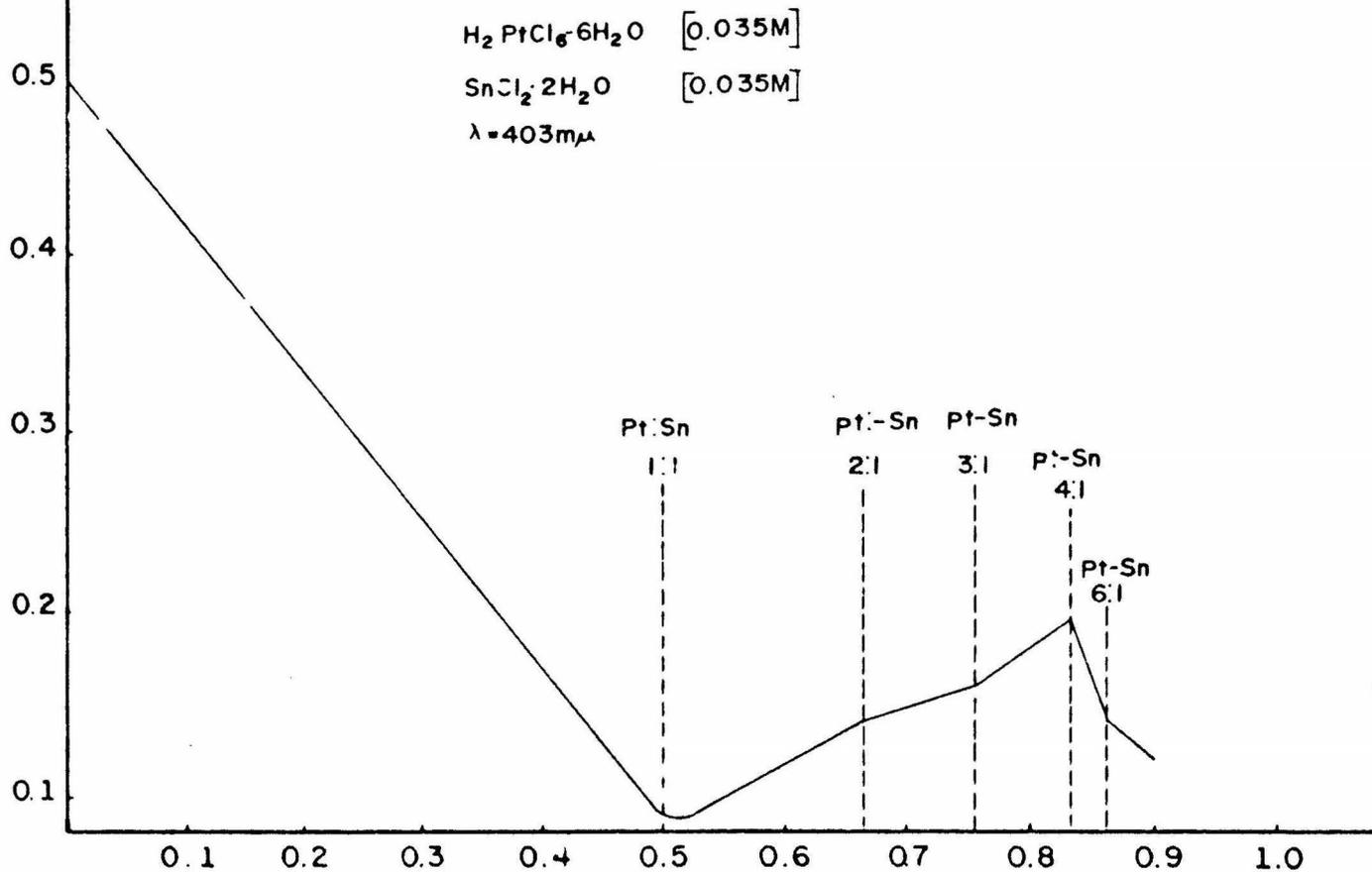


FIG. 20

FRACCION MOL. SN (II)

CAPITULO V

PREPARACION DE CATALIZADORES

V. 1. CATALIZADORES. -

Generalmente los catalizadores que se emplean son sólidos catalíticos en los que uno o varios elementos que catalizan se encuentran depositados sobre un soporte. Estos catalizadores tienen entre otras las siguientes ventajas: aumentar la superficie de contacto del metal con la fase fluida, facilitar el acceso del reactante a la superficie catalítica, disipar el calor producido en una reacción exotérmica, etc.

La actividad de un mismo catalizador depende en gran parte de la forma en que se le prepare. Los métodos que normalmente se emplean para depositar el metal sobre la superficie de un sólido son: impregnación, co-precipitación e intercambio iónico.

V. 2. SOPORTE. -

Entre los objetivos del soporte está el de lograr una buena dispersión de la fase activa para aumentar la superficie de contacto ya que el fenómeno catalítico se limita a la superficie del sólido.

Es importante conocer la porosidad y el área específica de los soportes con el objeto de elegir el adecuado para una determinada reacción. Entre los principales soportes naturales que presentan una gran área específica están las arcillas, la tierra de diatomeas, etc.

Como soportes artificiales tenemos los geles sintéticos entre los que se pueden citar los de alúmina (Al_2O_3), sílice (SiO_2), magnesia (MgO) sílice-alúmina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), sílice-magnesia ($\text{SiO}_2\text{-MgO}$), etc. Estos geles se presentan en forma de tabletas o como polvos de determinada granulometría.

V. 3. IMPREGNACION DE LA ALUMINA. -

El soporte utilizado en nuestro caso fue la alúmina Pechiney St. Gobain, SCS-350 molida con mortero de ágata y tamizada en malla 230.

La técnica de impregnación consiste en:

- 1o.) - Poner en contacto la solución de impregnación con la alúmina.
- 2o.) - Homogeneizar la mezcla.
- 3o.) - Dejar en reposo hasta que la solución quede incolora.
- 4o.) - Decantar la solución.
- 5o.) - Secar en la estufa al vacío a 110°C durante 15 hs.

Con soluciones de los complejos cis y trans del diclorobistricloro-estato de platino (II) se preparó una serie de catalizadores teniendo como base que el contenido en cada uno de ellos fuera de 0.4% de Pt. Todos ellos fueron preparados en la caja de guantes para impedir la descomposición de las soluciones durante la impregnación.

V. 4. CATALIZADORES. -

CAT. A_t

Trans diclorobistricloroestanoato de Pt (II) en medio ácido. A partir de ácido cloroplatínico y cloruro estanooso (en una relación de Pt-Sn de 1:3) en HCl 3M y agua se obtiene una solución de color rojo intenso que se agrega de inmediato a la alúmina y se continúa con la técnica de impregnación.

CAT. A_c

Cis diclorobistricloroestanoato de Pt (II) en medio ácido. Se parte de los mismos reactivos y en la misma proporción que para la preparación del catalizador A_t, solo que la solución rojo intenso que se obtiene inicialmente se deja en reposo hasta que pasa a la forma cis (color amarillo) y hasta entonces se agrega a la alúmina.

CAT. B_t

Trans diclorobistricloroestanoato de Pt (II) en etanol. - Utilizando ácido cloroplatínico, cloruro estanooso y etanol se procede en la misma forma que para la elaboración del catalizador A_t.

CAT. B_c

Cis diclorobistricloroestanoato de Pt (II) en etanol. - Con los mismos reactivos que para B_t se procede en la misma forma que para A_c.

CAT. C_t

Trans diclorobistricloroestanoato de Pt (II) en acetona. - El compuesto trans diclorobistricloroestanoato de Pt (II) de tetrametil amonio se disuel

ve en acetona y se agrega inmediatamente a la alúmina.

CAT. C_c

Cis diclorobistricloroestanoato de Pt (II) en acetona. - La sal del complejo se disuelve en acetona y se agrega a la alúmina.

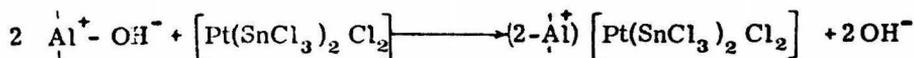
CAT. D

Este catalizador se preparó impregnando la alúmina primero con $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$. Después de impregnar, agitar perfectamente, filtrar y se car en la estufa al vacío a $110^\circ C$ durante 12 hs., se agregó una solución con teniendo $SnCl_2 \cdot H_2O$ en HCl diluido y luego de homogeneizar y filtrar se se có en la estufa a $110^\circ C$ durante 12 hs.

CAT. E

En este catalizador la alúmina se impregna solamente con $SnCl_2 \cdot H_2O$. Se utiliza la cantidad conveniente de la sal para que el contenido de Sn sea el mismo. El cloruro estanoico se disuelve en HCl y se impregna.

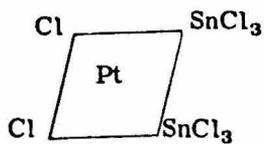
El depósito de platino por intercambio iónico (23) debido a la presencia de una verdadera reacción química facilita la obtención de sólidos igualmente repartidos, con alta dispersión de la fase metálica. El mecanismo probable sería el siguiente:



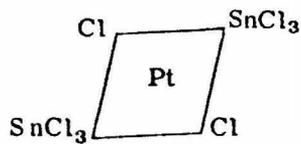
Con el objeto de visualizar fácilmente las características de los ca talizadores que preparamos, resumimos en la siguiente tabla (IX) la nomenclatura utilizada, la isomería y el medio en que fueron preparados.

T A B L A IX

Catalizador	Isomería	Medio
A _t	cis	HCl
A _c	trans	HCl
B _t	cis	Etanol
B _c	trans	Etanol
C _t	cis	Acetona
C _c	trans	Acetona
D		HCl



"cis"



"trans"

CAPITULO VI

DISPERSION METALICA, AREA SUPERFICIAL Y TAMAÑO DE CRISTAL

VI. 1. DISPERSION METALICA EN SOLIDOS CATALITICOS. -

La dispersión es la relación que existe entre el número de átomos o sitios activos y el número total de átomos depositados. Puede determinarse experimentalmente por métodos físicos o químicos.

Entre los métodos físicos que se emplean está el de microscopía electrónica que permite observar partículas con tamaño mínimo de 3.5 \AA pero que presenta la desventaja de observar una parte ínfima de la muestra. También puede usarse el método de difracción de Rayos X, pero su resolución está limitada a cristales mayores de 40 \AA .

Los métodos químicos que se emplean no adolecen de las deficiencias previamente anotadas para los métodos físicos y se basan en la adsorción selectiva de un gas en la superficie de un metal.

VI. 2. ADSORCION. -

La adsorción se presenta cuando un gas o un líquido entra en contacto con una superficie generalmente sólida y queda retenido en esa superficie sin que haya penetración.

Cualquier sólido es capaz de adsorber una cierta cantidad de gas, pero ésta depende en el equilibrio, de la naturaleza y área del adsorbente,

así como de la temperatura y presión del gas. Los mejores adsorbentes - son por consiguiente sólidos muy porosos tales como carbón y sílica-gel.

La adsorción puede ser de dos tipos:

- a). - Adsorción física o fisisorción. - En la interacción entre adsorbente y adsorbato las fuerzas de enlace son débiles, del orden de las fuerzas de atracción de van der Waals; el equilibrio se alcanza rápidamente; requiere poca energía de activación; puede formar una o varias monocapas y no es específica sino que puede efectuarse en cualquier tipo de sólido.
- b). - Adsorción química o quimisorción. - En ésta las fuerzas de adsorción son fuertes, comparables a las de los enlaces químicos, tiene que haber afinidad entre las moléculas del sólido y las del adsorbato y sólo se forma una monocapa.

Para la determinación experimental de la adsorción el adsorbente sólido que se investiga tiene que ser tratado para que pierda cualquier gas que haya adsorbido previamente. Generalmente se eliminan los gases adsorbidos físicamente sometiendo el sólido a un vacío de unos 10^{-6} mm Hg durante varias horas y calentando simultáneamente a temperaturas elevadas.

La adsorción de un gas se mide admitiendo una cantidad conocida del adsorbato en el espacio evacuado y sin fugas en que se encuentra el adsorbente desgasificado. La magnitud de la adsorción se puede determinar por:

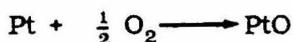
- a). - Volumetría. - Se mide la variación que sufre el volumen de un gas

cuando se pone en contacto con el sólido.

- b). - Gravimetría. - Determina el cambio en peso producido por la adsorción del gas. Este método ha tenido gran aplicación sobre todo a partir de los avances alcanzados en las microbalanzas de alta sensibilidad.

VI. 3. TITULACION "OXIGENO-HIDROGENO". -

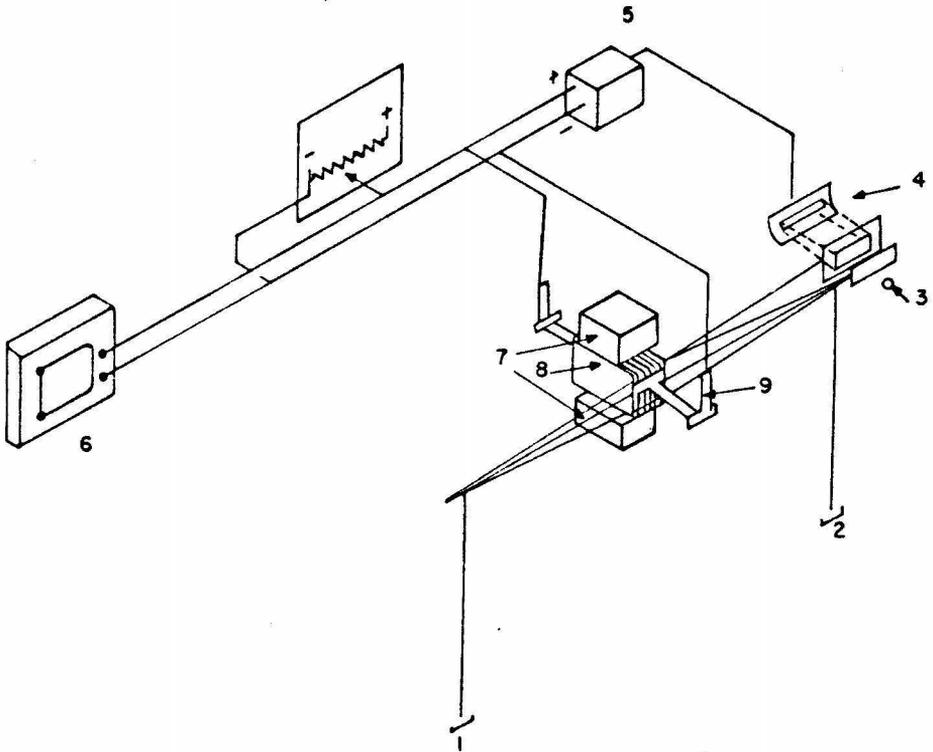
Para determinar la dispersión metálica de los catalizadores se aplicó el método de adsorción sucesiva de oxígeno y de hidrógeno para la que se proponen las siguientes reacciones: (24, 25)



El agua que se forma es adsorbida irreversiblemente sobre el soporte si éste tiene afinidad por el agua como es el caso de la alúmina.

VI. 4. EQUIPO. -

Se empleó una electrobalanza Cahn tipo RG que tiene una sensibilidad de 10^{-7} gramos y que cuenta con dos botellas de vidrio Pyrex que permiten trabajar en atmósferas corrosivas o en vacíos del orden de 10^{-7} mm Hg y que encierran a las canastillas de vidrio en que se colocan la muestra y el contrapeso. Cada canastilla está suspendida por un hilo de



- 1, 2, CANASTILLAS
- 3. - LAMPARA
- 4. - CELDA FOTOELECTRICA
- 5. - AMPLIFICADOR
- 6 - REGISTRADOR
- 7. - MAGNETO
- 8. - SOLENOIDE
- 9. - CINTA DE SUSPENSION.

DIAGRAMA DE LA ELECTROBALANZA

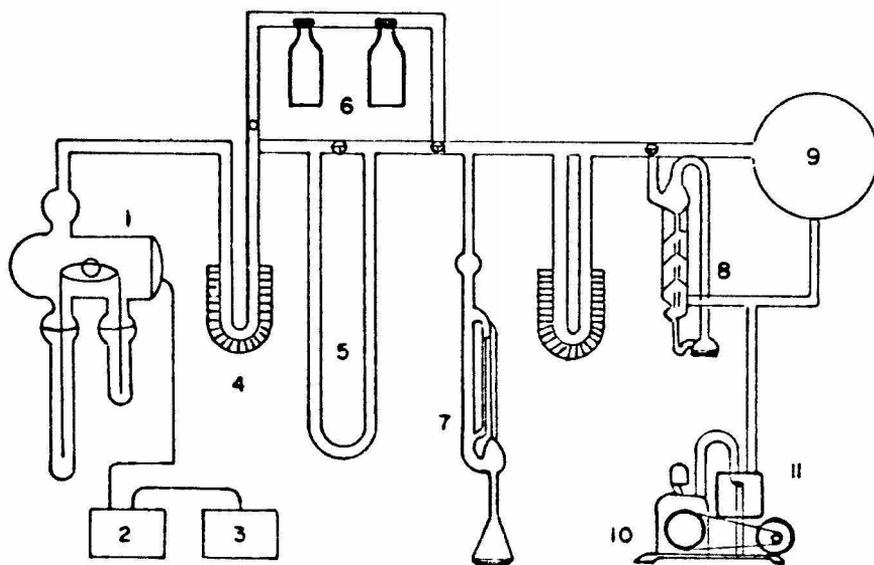
FIG.21

nicromo de 0.1mm de espesor, que cuelga del fiel de la balanza.

Su funcionamiento se basa en el principio de equilibrio conocido como "balance nulo". Cuando se produce un cambio de peso en una de las canastillas (Fig. 21) el fiel de la balanza que se encuentra en su posición de equilibrio sufre una deflexión momentánea produciendo un movimiento en la bandera y por lo tanto una variación en el flujo que va de la lámpara a la fotocelda alterando la corriente que se estaba produciendo y que está enviándose a un amplificador de donde sale la señal que llega al solenoide que se encuentra en el campo magnético en el cual está soportado el fiel de la balanza. El sistema solenoide-magneto actúa produciendo una fuerza proporcional a la corriente recibida y que restaura al fiel a su posición original.

La balanza está conectada a un monitor que permite la calibración y el control de la sensibilidad de la balanza. El monitor se conecta a un registrador.

El calentamiento del sistema se logra con una cinta de calentamiento Bristleat de 432 watts con temperatura máxima de 600°C y que es controlada con un programador de temperatura Cahn que permite elegir y fijar la velocidad de calentamiento y que cuando se llega al límite deseado conserva constante esa temperatura. Para medir la temperatura se utiliza un termopar cromel-alumel que se encuentra conectado al registrador.



1 Balanza
2 Monitor
3 Registrador

4 Trampas
5 Manómetro
6 Cilindros de gas

7 Mc Lead
8 Bomba de difusión de mercurio
9 Reserva para vacío
10 Bomba mecánica
11 Bomba de difusión de aceite

ESQUEMA DEL SISTEMA DE VACIO

FIG. 22

VI. 5. MODO DE OPERACION. -

La balanza se equilibra con pedazos de cuarzo que no adsorben gases. La reducción de la muestra (270 mg) se efectúa en la misma balanza, para ello se coloca en la canastilla, se calienta y después se introduce hidrógeno (300 Torr). Se mantiene en atmósfera de hidrógeno a 300°C durante 5 hs y posteriormente se hace vacío de 10^{-5} Torr a esa misma temperatura durante 14 hs. Después se enfría la muestra hasta que quede a temperatura ambiente y se procede a introducir los gases en la forma siguiente:

1o. - Introducción de oxígeno bajo una presión de 100 Torr, el aumento en peso que se registra corresponde a la adsorción total de oxígeno.

2o. - Hacer vacío hasta obtener el equilibrio que equivale a desadsorber el oxígeno que se adsorbe en forma reversible.

3o. - Introducir hidrógeno bajo una presión de 10 Torr, detectándose un aumento en peso producido por la adsorción total de este gas.

4o. - Hacer vacío hasta alcanzar nuevamente el equilibrio que equivale a desadsorber el hidrógeno que se adsorbe reversiblemente.

Esta secuencia se repite cuatro veces.

El diagrama del sistema de vacío se presenta en la figura 22.

VI. 6. PRUEBAS EN BLANCO. -

Con el fin de corroborar el buen funcionamiento de la balanza se aplicó el tratamiento previamente descrito a dos muestras, una conteniendo alúmina y otra del catalizador E en el que sólo se ha depositado cloruro estano. Se pudo comprobar que no hay adsorción química de oxígeno en ninguno de los dos.

VI. 7. PORCIENTO DE DISPERSION. -

Podemos conocer el porcentaje de metal accesible a partir de la adsorción irreversible de oxígeno como se indica a continuación:

$$\%D = \frac{\text{Metal quimisorbente}}{\text{Metal total}} \cdot 100$$

$$\%D = \frac{n \cdot m \cdot 195 \cdot 100}{M \cdot t}$$

n = Número de átomos de metal por mol de oxígeno.

m = Masa de oxígeno quimisorbido por un átomo de Pt, expresada en gramo oxígeno/gramo catalizador. $m = Me/1.5$

Me = Valor medio de tres adsorciones irreversibles de oxígeno, expresado en gramos oxígeno/gramo catalizador.

M = Masa molar del oxígeno en gramos.

t = Contenido de metal expresado como gramos metal/gramo catalizador.

VI. 8. AREA SUPERFICIAL. -

Para conocer la superficie del metal activo hay que conocer el número de sitios de metal quimisorbente que para el platino tiene un valor de 1.12×10^{19} sitios/m (26).

$$A = \frac{n \cdot 6 \cdot 10^{23} \cdot m}{M \cdot t \cdot 1.12 \times 10^{19}} \quad \text{m}^2/\text{g Pt}$$

VI. 9. TAMAÑO DE PARTICULA. -

Para conocer el tamaño de los cristales de platino se puede considerar que éstos tienen una forma geométrica sencilla a partir de la cual se calcula la relación superficie/volumen. Por ejemplo si suponemos que la partícula es una esfera de radio r y diámetro d tenemos:

$$A = \frac{\text{Superficie de una muestra}}{\text{Masa de esta muestra}}$$

$$A = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{\rho \cdot r} = \frac{6}{d \cdot \rho}$$

por lo tanto:

$$d = \frac{6}{A \cdot \rho}$$

En la tabla X se presentan los resultados obtenidos para la adsorción promedio de oxígeno. A partir de éstos se calculó el porcentaje de dispersión, el tamaño de partícula y el área. El tamaño de cristal se determinó también por microscopía electrónica y los resultados se presentan en

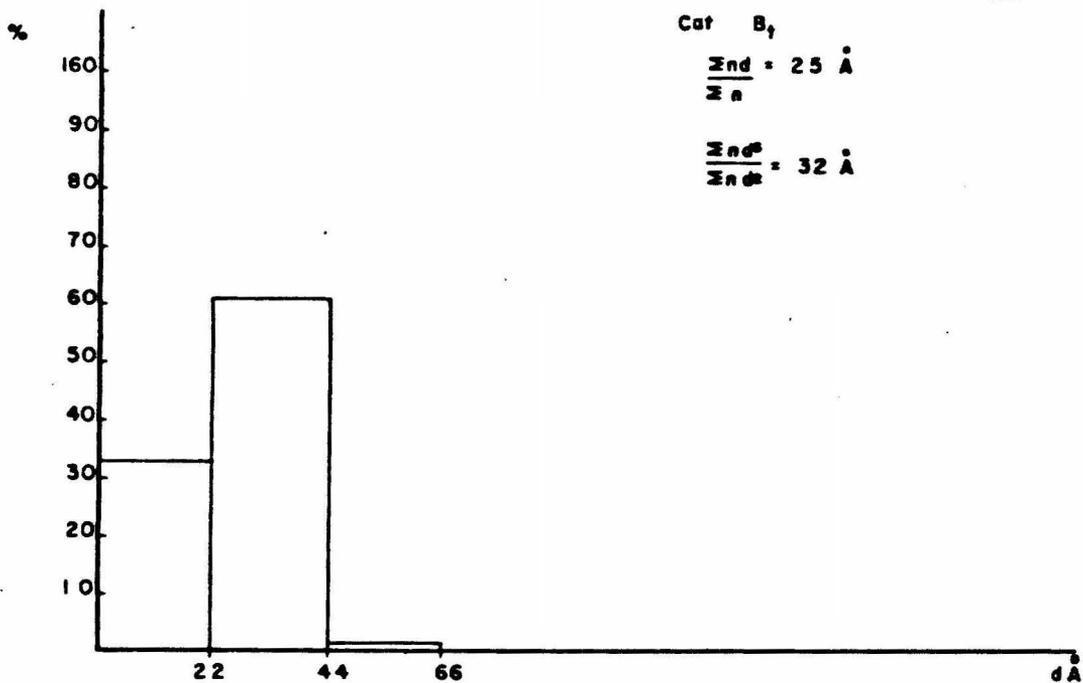
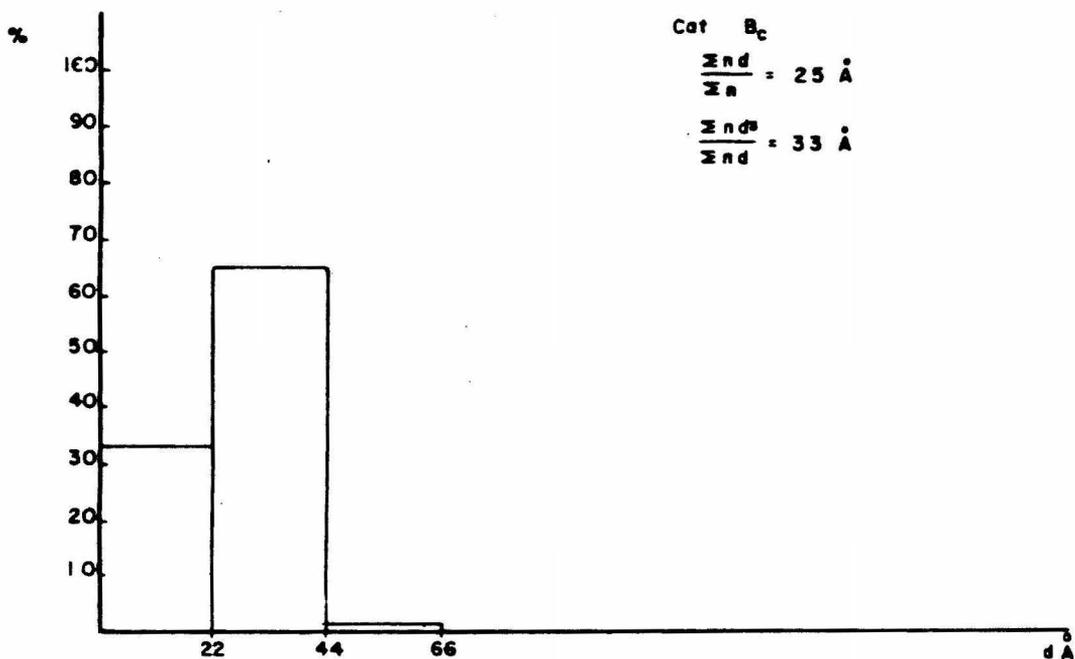


FIG. 23



la misma tabla. En la Fig. 23 se observan los histogramas correspondientes a los catalizadores B_t y B_c y en la Fig. 24 la fotografía del catalizador B_t .

VI. 10. RESULTADOS. -

T A B L A X

Cat.	Adsorción de oxígeno g/g cat	% D	$\phi \text{ \AA}$ Ads. Quím.	Area $\text{m}^2/\text{g cat}$	$\phi \text{ \AA}$ Microsc. Elec.
A_t	156	32.0	32.0	87.5	32
A_c	94	21.05	48.0	58.0	32
B_t	275	61.70	16.41	170.31	32
B_c	280	63.98	15.82	176.59	32
C_t	184	36.12	28.03	99.71	32
C_c	150	33.86	28.89	93.48	32
D	260	58.53	17.30	161.55	32

VI. 11. DISCUSION. -

De los dos componentes metálicos de los catalizadores en estudio, el estaño no adsorbe ni oxígeno ni hidrógeno según determinaciones preliminares. Considerando esta propiedad, nuestro sistema bimetálico se comporta como monometálico frente a la adsorción química de gases ya



que el platino será el único elemento adsorbente, lo que facilitará la aplicación de las técnicas conocidas para determinar superficies platinadas.

El método escogido para la determinación del área "activa" del platino en los catalizadores Pt-Sn/Al₂O₃ fue el ampliamente conocido en la literatura y propuesto en 1965 por Benson y Boudart (27), este método consiste, como ya se mencionó anteriormente, en una titulación oxígeno-hidrógeno y que presenta grandes ventajas en la precisión de las medidas. Sin embargo, en sistemas bimetálicos aún no ha sido utilizado y se tiene conocimiento de su validez en el sistema Pt-Pd/Al₂O₃ por experiencias recientemente efectuadas en nuestro laboratorio (28); la diferencia entre la titulación oxígeno-hidrógeno en Pt-Pd/Al₂O₃ y en Pt-Sn/Al₂O₃ consiste en que en el primer caso dicho método está confirmado en los valores reportados para los metales depositados individualmente, que son para platino en alúmina (29) y para paladio en alúmina, sílice, zeolitas, silico-aluminatos y magnesia (30). La estequiometría O_{II}/O_I tuvo un valor de 1.3 a 1.6 que es muy cercano al 1.5 reportado. No hay que olvidar que los efectos térmicos son muy importantes en la variación del tamaño de cristal. En el caso de Pt-Pd, los puntos de fusión son respectivamente de 1557°C y 1769°C mientras que el estaño tiene un punto de fusión inferior en más de mil grados (231.9°C) y esto podría dificultar la estabilidad de las fases del sistema; si esto es cierto daría indicios sobre el mecanismo por el cual los catalizadores de reformación platino-renio son más estables ya que su estabilidad se puede deber a un simple bloqueo de la difusión de átomos de platino por átomos de renio (con punto de fusión más elevado,

3180°C), o bien a la formación de un compuesto Pt_x -Metal y en el cual su estabilidad dependerá de factores electrónicos y no de sus puntos de fusión, siendo éste el motivo principal por el cual se prepararon los catalizadores platino-estaño/alúmina.

Es conveniente la aplicación de dos métodos diferentes para determinar la dispersión porque así se tiene conocimiento sobre la accesibilidad de las moléculas pequeñas (hidrógeno u oxígeno) en posibles cristales atrapados en los poros del soporte. La técnica para efectuar el estudio comparativo fue la de microscopía electrónica. Los resultados determinados por el método físico (M. E.) y por el método químico (adsorción de oxígeno) están anotados en la tabla (X). En esta tabla se ve que el tamaño de cristalito de platino de cinco de los catalizadores estudiados concuerda y que los otros tres son inferiores en 50%.

Esta diferencia puede ser atribuída a dos fenómenos:

- a). - Accesibilidad del oxígeno a cristales atrapados en los poros - pero no observables por microscopía.
- b). - Modificación de las propiedades electrónicas del platino por el estaño y por lo tanto de su número de átomos activos.

Para definir cuál de las dos hipótesis es la más acertada, hay que considerar la actividad catalítica que aportará indicios interesantes al respecto y que se discute en el siguiente capítulo.

Los valores de la adsorción química de oxígeno (promedio de cuatro determinaciones) fueron las que se consideraron para calcular el área metálica, porcentaje de dispersión y tamaño de cristal, anotados en la ta--

bla (X).

Para fines prácticos hay que considerar que variaciones en la dispersión en una relación de 1 a 2 darían variaciones en la actividad catalítica del mismo orden.

Salvo algunos casos extremos, es posible determinar áreas metálicas en sistemas platino-estaño/alúmina satisfactoriamente aplicando ya sea el método químico de titulaciones oxígeno-hidrógeno, o bien la determinación física por microscopía electrónica, tal como lo muestra nuestro trabajo.

CAPITULO VII

ACTIVIDAD CATALITICA

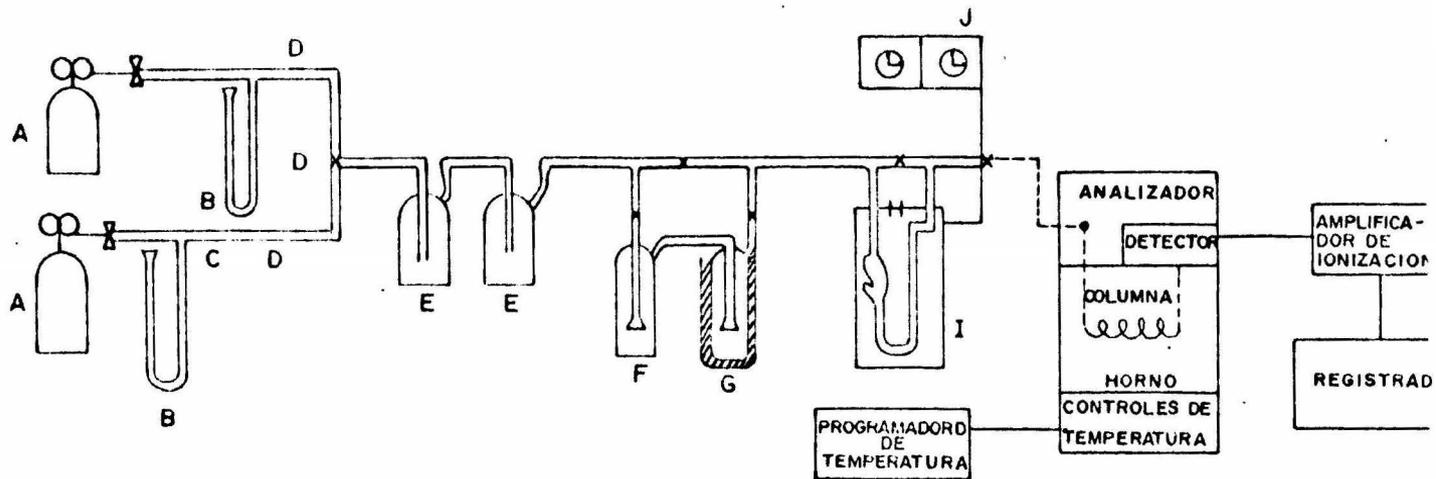
Para determinar la actividad de nuestros catalizadores se utilizó la reacción de hidrogenación de benceno. Para este propósito el hidrocarburo aromático es conducido con un flujo de hidrógeno a través del lecho catalítico a una velocidad conocida durante un tiempo de contacto determinado. La actividad del catalizador se mide por la fracción de benceno convertida a ciclohexano.

Para que se lleve a cabo una reacción en catálisis heterogénea es necesario que primero haya una adsorción química de los reactivos, en seguida se producen una o más reacciones en la superficie entre las especies quimisorbidas y por último se efectúa la desorción de los productos (31).

VII 1. EQUIPO. -

CIRCUITO REACCIONAL. - Para las pruebas de actividad catalítica se empleó el equipo de vidrio que se muestra en el diagrama 25. A continuación se analizan las partes que lo constituyen.

A. - GASES. - Son gases de alta pureza los empleados tanto para la preactivación como los gases de arrastre de los reactivos. A la salida del cilindro de hidrógeno se colocó, en seguida del manómetro, una válvula De xion con el objeto de eliminar trazas de oxígeno en el gas.



- A.- CILINDROS DE GAS
- B.- MANOMETRO
- C.- VALVULA DE AGUJA
- D.- VALVULA DE VIDRIO
- E.- TRAMPA.
- F.- SATURADOR- CONDENSADOR
- G.- DEWAR
- H.- REACTOR
- I.- HORNO
- J.- CONTROLADOR DE TEMPERATURA

FIG. 25

B. - MANOMETROS. - Los manómetros que se utilizaron fueron llenados con mercurio y calibrados de acuerdo a las exigencias del sistema. Estos manómetros cumplen una doble función pues debido a su forma y diseño además de controlar la presión del sistema sirven como válvulas de alivio.

C. - VALVULAS. - Para controlar el flujo de gases se usaron válvulas de aguja micrométrica marca Hoke que nos permiten medir flujos comprendidos entre 400 ml/h y 4.5 l/h. Los flujos empleados en nuestras determinaciones se mantuvieron con un valor constante de 1.3 l/h.

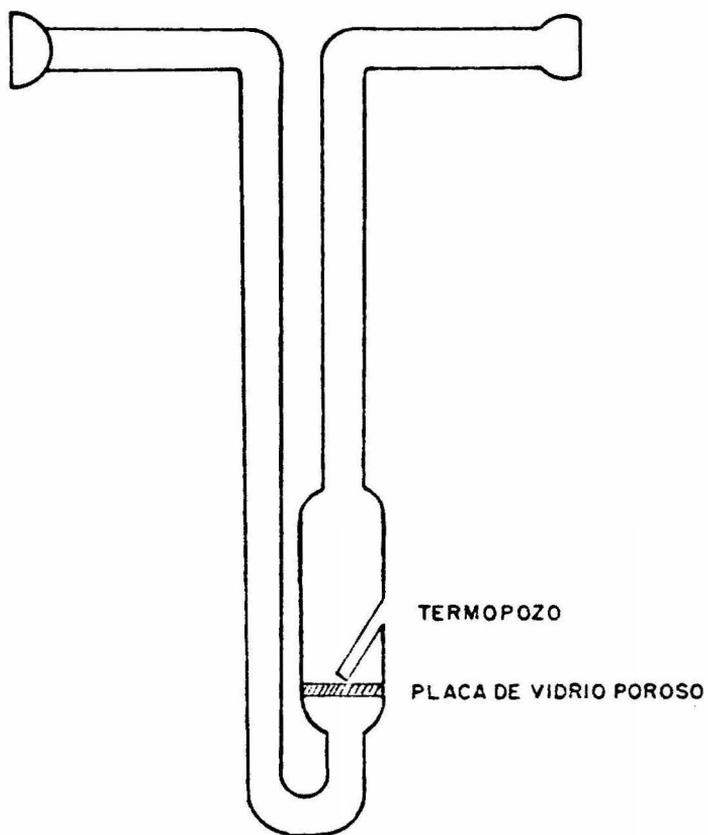
D. - VALVULAS. - Estas válvulas de vidrio de 2 y 3 vías nos permiten conectar o aislar determinada parte del sistema dependiendo de la operación que se esté realizando.

E. - TRAMPAS. - Estos depósitos de vidrio se llenan con tamiz molecular de 5 Å y su función es la de eliminar posibles residuos de humedad proveniente de los gases de arrastre o de las condensaciones que se originen a través del sistema.

F. - SATURADOS-CONDENSADOR. - Cuando un gas de arrastre se hace burbujear a través del reactivo líquido a una temperatura conocida y constante se establece un equilibrio de presiones del sistema vapor-líquido.

G. - VASO DEWAR. - Tiene por objeto mantener a la temperatura sin fluctuaciones. En nuestro estudio esta temperatura fue de 14°C.

H. - REACTOR. - Es un tubo de vidrio en forma de U y que tiene una pequeña expansión en una de sus ramas verticales. En la base de la ex



ESQUEMA DEL REACTOR

FIG.26

pansión se encuentra soldada una placa de vidrio poroso que soporta al catalizador. Cerca del disco poroso hay una hendidura que funciona como termopozo para conocer la temperatura de la reacción. Las ramas horizontales tienen juntas esféricas en sus extremos. (Fig. 26). En el depósito catalítico se depositan cantidades comprendidas entre 25 y 200 mg de catalizador dependiendo del estudio que se esté realizando. En nuestro caso se emplearon 50mg para cada determinación.

L. J. HORNO. - La temperatura del reactor fue controlada mediante un pequeño horno fabricado con ladrillo refractario y moldeado de acuerdo a la forma del reactor. El intervalo de trabajo de este horno es de 25 a 500°C, empleando una corriente de 115V. El controlador de temperatura J marca Ether tiene variaciones de temperatura que fluctúan $\pm 1^\circ\text{C}$. Está constituido por un programador y un indicador empleando termopares de Cromo-Aluminio. La temperatura de preactivación del catalizador empleando hidrógeno y con duración de 3 a 4 horas fue de 300°C. Al estudiar el comportamiento del catalizador se hicieron mediciones a diferentes temperaturas en el intervalo de 50 a 125°C como se puede apreciar en los resultados.

CIRCUITO CROMATOGRÁFICO. - El sistema analítico fue un cromatógrafo de gases Perkin Elmer F11 de ionización de flama. (Fig. 25). La inyección de muestras se hace con la ayuda de una trampa de muestreo de 4.5 cm³ de capacidad, con tiempos de muestreo de 15" en todos los casos.

Los diferentes componentes de la muestra viajan a través de la columna a diferentes velocidades y siguiendo esta secuencia al llegar al final de la columna pasan a un detector de ionización de flama que consta de una flama de hidrógeno. La señal que produce se debe a cambios en la conductividad eléctrica de la flama. La conductividad del hidrógeno puro es despreciable pero los componentes de la muestra al introducirse en la flama se calientan bastante como para que una cierta cantidad de moléculas adquiera energía suficiente para ionizarse y dar a la flama los iones que transportarán la corriente. Se aplica un voltaje a través de la flama para coleccionar los iones producidos generándose una pequeña corriente de magnitud proporcional a la velocidad con que la muestra entra a la flama. Esta señal se amplifica y se envía a un registrador que describe el cromatograma. El sistema está complementado por un programador de temperatura que controla la temperatura de las columnas que son de acero inoxidable de 1/8 de pulgada de diámetro interno, de 2m de longitud y empacadas con 60% de Carbowax W sobre Chromosorb. El flujo del gas de arrastre (N_2) fue de 2 l/h.

VII. 2. PARTE EXPERIMENTAL. -

PORCENTAJE DE CONVERSION. - Para calcular el por ciento de conversión de los catalizadores en estudio, se aplicó la siguiente expresión:

T A B L A X I

A _t		A _c		B _t		B _c		C _t		C _c		D	Com.		
T ^o C	%C														
50	.021	51	.025	51	0.19	49	0.15	50	0.21	50	0.27	50	.031	49	0.13
55	.021	61	.025	61	0.30	59	0.23	60	0.32	60	0.48	56	.034	50	0.14
65	.021	67	.025	71	0.32	70	0.38	76	0.62	73	0.75	62	.041	52	0.14
76	.021	72	.025	84	0.46	79	0.54	81	0.75	83	1.25	66	.043	57	0.18
96	.021	76	.025	95	0.70	90	0.77	89	1.10	91	2.14	70	.044	70	0.38
120	.021	81	.025	115	1.13	111	1.56	104	1.72	107	4.08				

$$\% C = \frac{\text{altura ciclohexano} \times \text{atenuación} \times 100}{\text{altura benceno} \times \text{atenuación} \times F + \text{altura ciclohexano} \times \text{atenuación}}$$

F = es el factor de proporcionalidad debido a la respuesta del detector y - que para el sistema ciclohexano-benceno tiene un valor de 1.2 .

Los resultados obtenidos para un intervalo de temperatura de 50 a 125°C se muestran en la tabla (XI). A modo de comparación se determinó el por ciento de conversión de un catalizador que contiene únicamente 0.5% de platino soportado sobre alúmina.

Amano y Parravano (33) estudiaron la hidrogenación de benceno en fase gaseosa con catalizadores de Ru, Rh, Pd y Pt soportados sobre alúmina a una atmósfera de presión y a temperaturas de 25 a 225°C y encontraron que la reacción es de primer orden con respecto al hidrógeno y de orden cero con respecto al benceno. La actividad catalítica está en relación: Rh > Ru > Pt > Pd.

VII. 3. VELOCIDAD ESPECIFICA. -

Es el número de moléculas que reaccionan por segundo en una unidad de superficie. Se calcula de acuerdo con la siguiente expresión:

$$v = \frac{10^3 D}{22.4} \cdot \frac{P}{760} \cdot \frac{273}{T} \cdot \frac{100}{m} \cdot \% C \quad (\text{moles g}^{-1} \text{ seg}^{-1})$$

D = gasto de hidrógeno ml/seg

P = presión parcial del benceno en el saturador (mm Hg)

T = temperatura del circuito reaccionante.

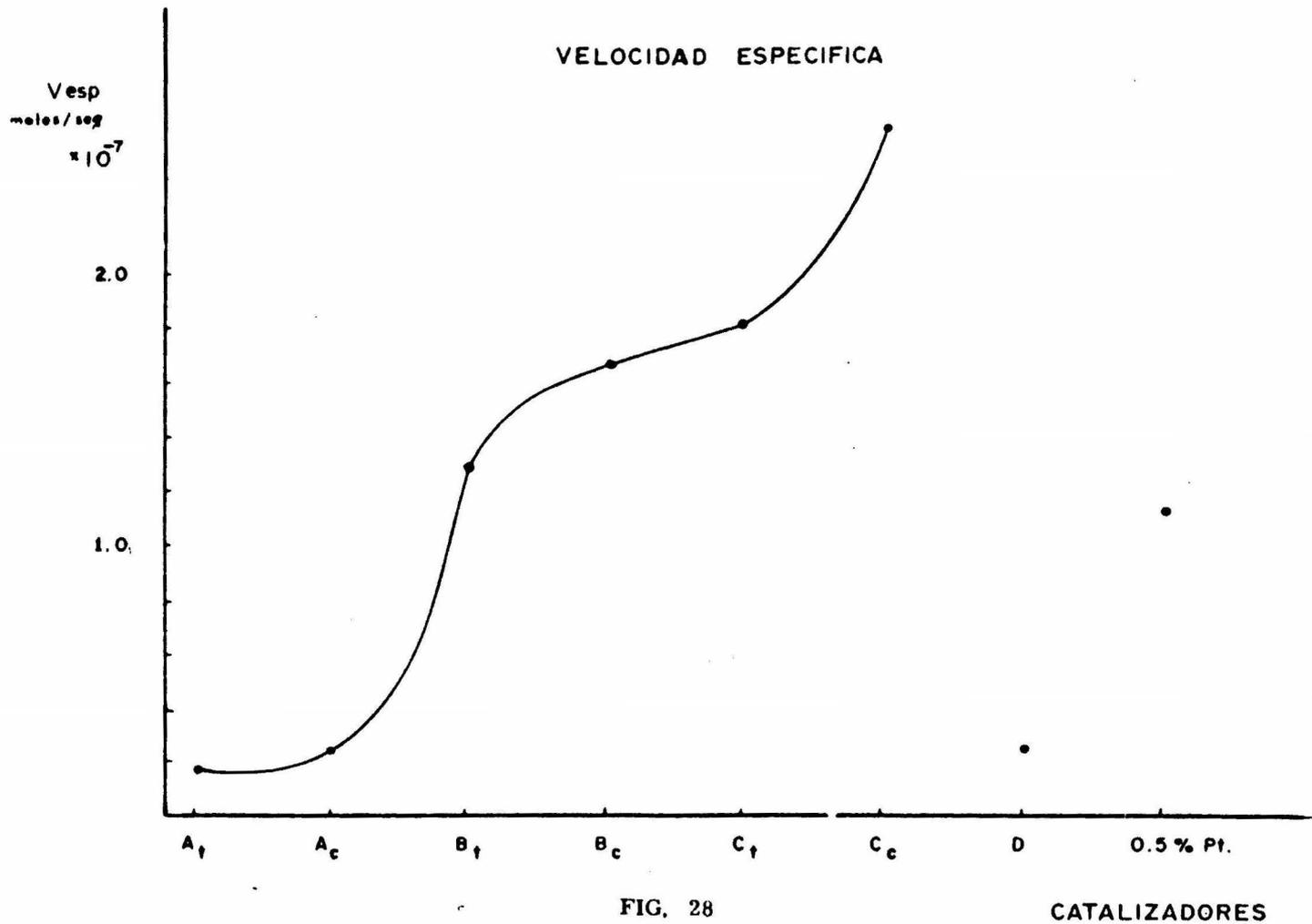


FIG. 28

m = masa del catalizador (mg)

%C = por ciento de conversión

Los resultados se muestran en la tabla XII.

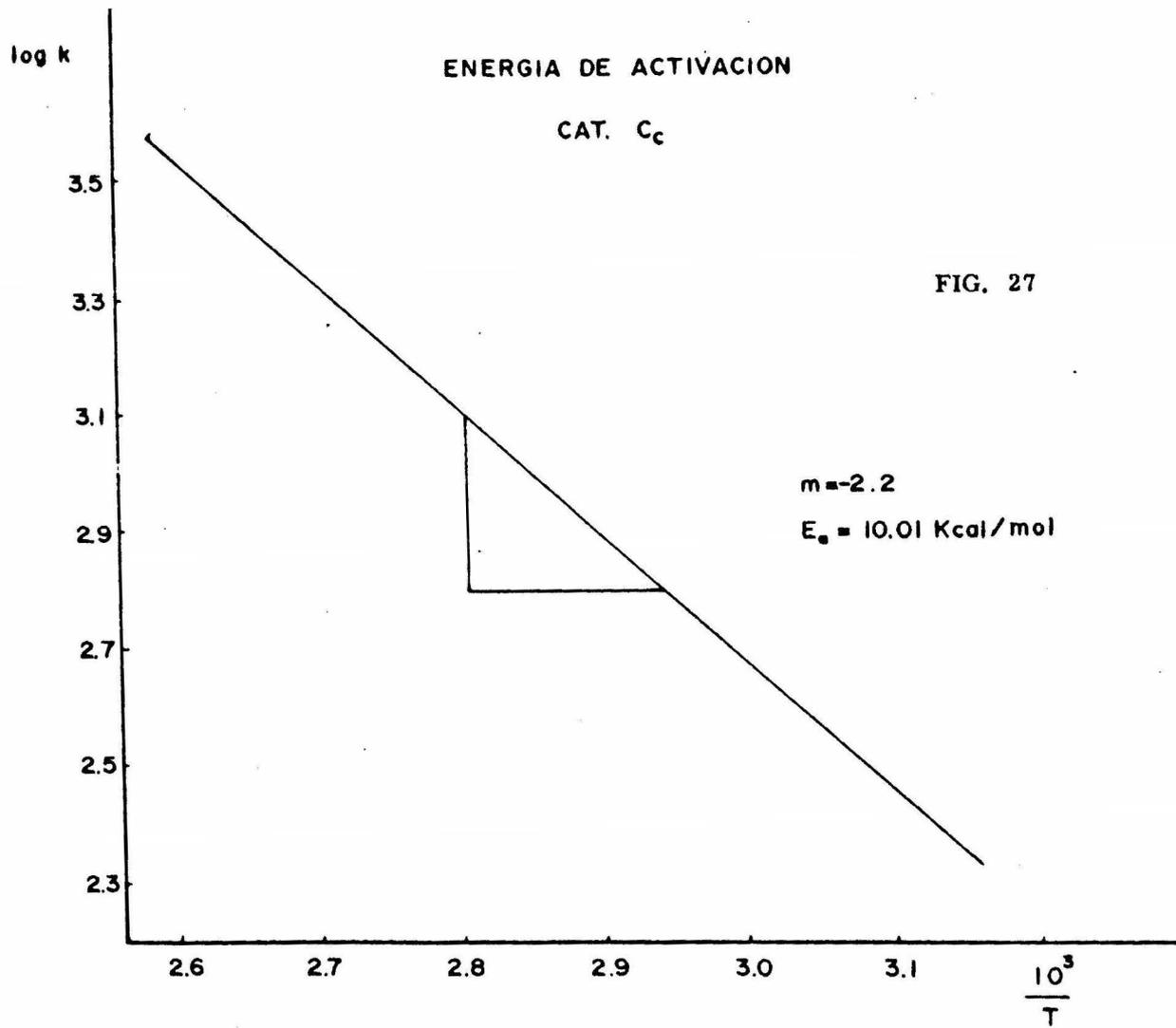
VII. 4. ENERGIA DE ACTIVACION. -

Para que una reacción se produzca es necesario que las moléculas choquen con el sólido. Ahí son retenidas un cierto tiempo por el fenómeno de adsorción. Reaccionan en la fase adsorbida siendo la adsorción función de la frecuencia de los golpes y en consecuencia de las concentraciones de los reactivos. El choque además de producirse debe ser eficaz y esto es función de la violencia de la colisión. Un choque violento aporta una cierta cantidad de energía, cuando ésta es suficiente se sobrepasa la barrera del potencial y la reacción se produce. (34, 35).

Energía de activación es la cantidad mínima de energía que debe ponerse en juego en una colisión para que tenga efecto. Se representa por E_a y se evalúa en calorías-gramo/mol de uno de los reactivos y de un producto. La velocidad de una reacción depende del valor de la energía y de la manera en que los reactivos pueden adquirirla y utilizarla.

Cuando es posible comparar una reacción que se produce en ausencia y en presencia de un catalizador se puede constatar que la presencia del catalizador abate el valor de la energía de activación.

Las energías de activación están anotadas en la tabla XII. En la figura 27 vemos la representación gráfica de la energía de activación para -



uno de los catalizadores.

VII. 5. ACTIVIDAD POR SITIO ACTIVO. -

Actividad por sitio activo (N) o turn over number es la cantidad que expresa la relación de moléculas de benceno transformadas en la unidad de tiempo. Se obtiene mediante la siguiente expresión:

$$N = \frac{v}{\frac{\% \text{ metal } \% D}{M(100)}} \quad (\text{moléculas/S Pt seg})$$

v = velocidad de reacción

% metal = contenido de metal en el catalizador.

%D = por ciento de dispersión.

M = peso molecular del metal.

Los resultados obtenidos se presentan en la tabla XII.

VII. 6. DISCUSION. -

Es interesante el establecimiento de correlaciones entre la actividad catalítica de metales soportados y el área activa del metal.

La constancia de la actividad por sitio de platino se ha comprobado en varias reacciones, tales como las de hidrogenólisis de ciclopropano (36) hidrogenación de benceno (37), deshidrogenación de ciclohexano (38), etc. Los resultados obtenidos en estos estudios tienen gran importancia teórica

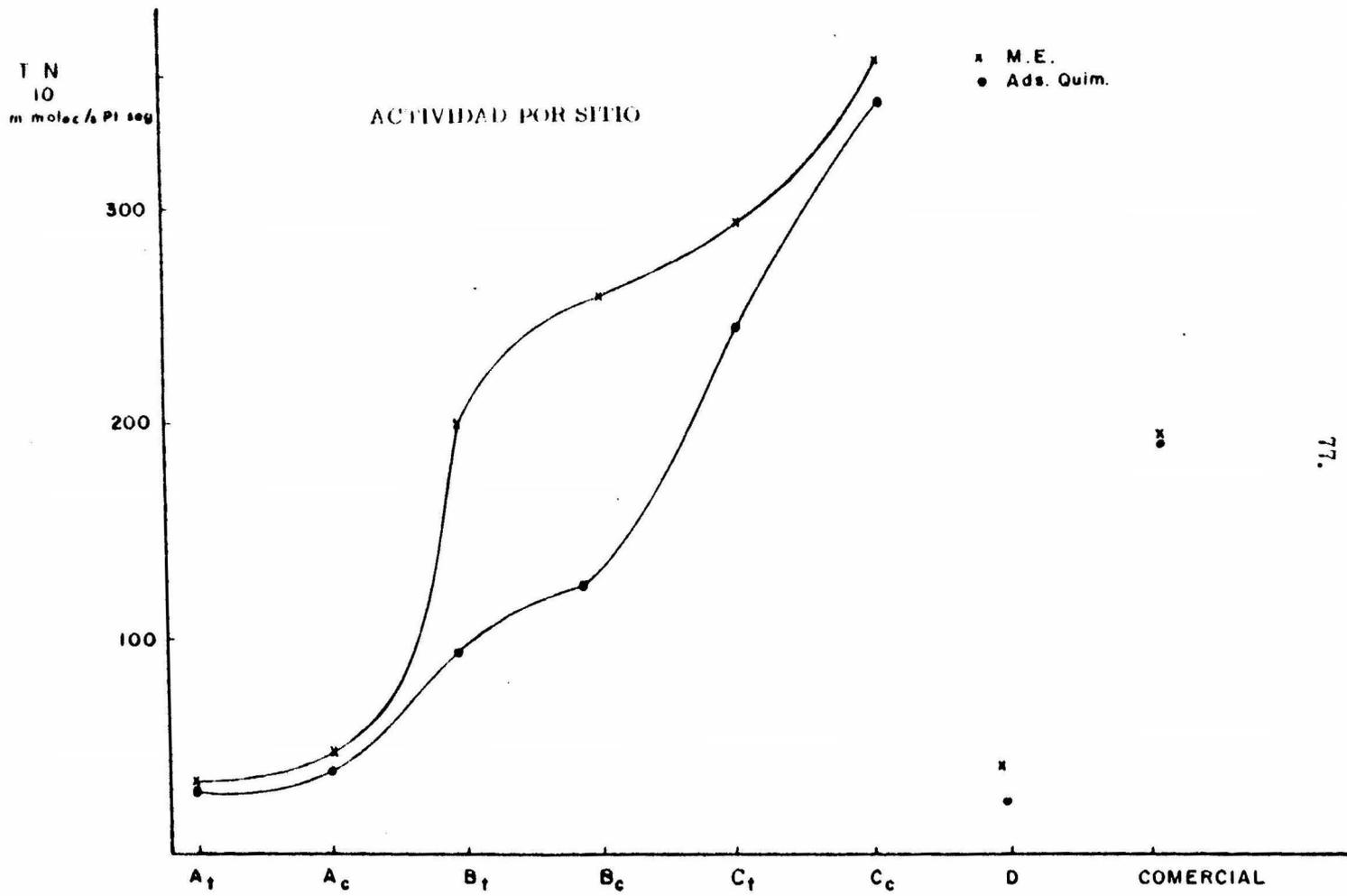


FIG. 29

CATALIZADORES

T A B L A XII

Cat.	%C (50°C)	V _{esp} moles/segg 10 ⁻⁷	Act/S Pt		E _a Kcal/mol
			(M. E) m molec/s Pt seg 10	(Ads. Quím) 10	
A _t	0.021	0.17	26	26	
A _c	0.025	0.21	34	49	
B _t	0.15	1.28	200	93	9.108
B _c	0.19	1.62	260	120	10.01
C _t	0.21	1.78	290	240	10.01
C _c	0.27	2.50	400	370	9.56
D	0.031	0.26	42	21	
Comer.	0.13	1.10	190	190	9.108

en efecto, la teoría clásica de "centros activos", identifica a éstos como ciertos accidentes estructurales (aristas, dislocaciones, etc.).

Para las reacciones en platino/alúmina que no siguen una relación unívoca entre la actividad y el área expuesta, Germain (39) propone dos tipos de explicación:

- a). - en la superficie hay dos tipos de centros activos: sitios para la adsorción química y sitios para la actividad.
- b). - ciertos cristales de platino son accesibles a los gases hidrógeno u oxígeno pero no a las moléculas por transformar.

c). - Ciertos tipos de centros activos son modificables por el soporte en su actividad para la transformación de moléculas, pero constantes en su capacidad de adsorción al hidrógeno (40).

Esta última posibilidad recibe fuerte apoyo debido a la presencia de dos tipos de hidrógeno adsorbido en platino/alúmina, uno con un calor de adsorción de 10 Kcal/mol y otro con 20 Kcal/mol (41); la relación que se tiene de $H_2(10 \text{ Kcal})/H_2(20 \text{ Kcal})$ se podrá modificar por soportes con diferentes propiedades ácidas u oxidantes.

En el sistema en estudio en esta tesis el soporte es el mismo siempre (alúmina), pero la actividad del platino podría ser modificada por un elemento extraño que en nuestro caso es el estaño.

En la figura (28) se anotan las actividades específicas, (actividad por gramo de catalizador), de los catalizadores Pt-Sn y la referencia de un catalizador conteniendo únicamente platino. Como se puede apreciar en dicha gráfica, las actividades son diferentes en varios catalizadores siendo los menos activos los preparados en medio clorhídrico y los más activos los preparados en medio acético, pasando por un valor intermedio para el catalizador de referencia platino/alúmina.

Una interpretación de este resultado puede probablemente ser la diferente estabilidad de los complejos platino-estaño, estabilidad que depende del medio de preparación.

El turnover number o actividad por sitio se presenta en la figura (29), y se ve que las variaciones de ésta siguen el mismo orden que el de -

la actividad específica, ya que según los valores de la dispersión, ésta puede ser considerada como constante; variaciones de por ciento de dispersión de 1 a 2 en los casos extremos no explicarían jamás variaciones de actividad de 1 a 15. Dicha variación no es motivada por un probable mecanismo de reacción diferente en los catalizadores ya que en este caso se manifestaría dicho fenómeno por variación en el valor de la energía de activación y como lo demuestra la tabla XII dicha energía es constante.

El tipo o forma del estado electrónico del platino, inducido por la presencia del estaño, no es predecible con los conocimientos actuales, sin embargo la simple consideración de dicho fenómeno, permite comprender mejor las propiedades de los sitios activos en catálisis heterogénea.

INTERPRETACION DE RESULTADOS

Estudiando los resultados experimentales anotados en las tablas (X, XI, XII) se pueden ofrecer las siguientes interpretaciones:

- 1). Comparando los catalizadores (A_t y A_c) con (D) y con el comercial, obtenemos resultados compatibles con la literatura y con lo esperado. En efecto, es probable que el Sn se agregue para incrementar la vida del catalizador, pero que provoque una disminución en la actividad; entonces es razonable que nuestros catalizadores sean de menor actividad que el comercial, que sólo contiene platino. El hecho de que para los catalizadores (A_t y A_c) y (D) la actividad sea parecida y baja se puede explicar suponiendo que el complejo Pt-Sn en su solución clorhídrica sea inestable al ponerse en contacto con la superficie sólida del soporte Al_2O_3 utilizado; entonces impregnar el complejo Pt-Sn en solución clorhídrica es equivalente a impregnar en dos pasos, que es el procedimiento normal.
- 2). Utilizando como solvente a etanol y a acetona, es de suponerse que el complejo no sufre la descomposición previamente sugerida. El complejo aniónico cuadrado, tal cual, se coloca en los sitios adecuados de la superficie de la alúmina, obedeciendo los principios de intercambio iónico.
- 3). El carácter ligeramente iónico (ácido) del etanol, permite una mejor distribución del complejo aniónico, obteniéndose así cristalitos más pequeños (16 \AA), que con acetona (28 \AA). Así, la actividad de los catalizadores impregnados en solución etanólica es bastante buena y aún superior a la de catalizadores comerciales conteniendo únicamente platino. Sin embargo, a

pesar de que con la impregnación en medio acetónico se obtiene un tamaño de cristalito mayor (con sus resultantes directos, menor área y distribución menos eficiente), que en medio etanólico, la actividad de los catalizadores impregnados en medio acetónico es mayor, debido posiblemente a los siguientes factores, solos o combinados:

- a). - La acetona, por su carácter de solvente no iónico y muy polar (más que el etanol), permite la inclusión de los aniones del complejo y por consiguiente de los átomos de platino y estaño después de la descomposición del complejo con el tratamiento de calcinación a 300°C , en sitios de la estructura superficial de la alúmina más eficientes para promover una mayor actividad catalítica.
- b). - Como estamos estudiando un catalizador bimetálico (Pt-Sn), tenemos que ser cuidadosos respecto a los resultados de tamaño de cristalito de platino, obtenido experimentalmente por quimisorción de oxígeno. Existe la probabilidad de que el tamaño de cristalito obtenido sea en realidad referente a una combinación platino-estaño en alguna proporción. Si esto es cierto, el tamaño de cristalito obtenido en medio acetónico (29 \AA) indicaría en realidad una mejor distribución de los átomos de platino, separados homogéneamente por átomos de estaño, con lo que se obtendrían dos ventajas notables: mayor actividad (demostrado por nuestro trabajo) y mayor vida del catalizador (por demostrar posteriormente).
- 4). - La actividad claramente superior de los catalizadores obtenidos en medio acetónico y etanólico (10 y 4 veces más alta, respectivamente), comparada con la de los catalizadores impregnados en medio clorhídrico, es difícil de

explicar razonablemente, pues el contenido de platino y estaño es igual en todos los catalizadores preparados. A título de hipótesis se puede sugerir que cuando se hace la impregnación del complejo aniónico de platino-estaño en medio acetónico o etanólico, debido a su colocación en sitios adecuados de la superficie del soporte alúmina (véase párrafo 2), se permite o facilita la formación de algún compuesto o fase al estado sólido, conteniendo platino y estaño en cierta proporción.

- 5). - Desde el punto de vista fundamental, a nivel de la isomería geométrica cis y trans de los complejos platino-estaño preparados y con los que se hace la impregnación del soporte, es posible sugerir un efecto muy interesante y de importancia práctica. Cualquiera que sea el solvente utilizado, se observa que cuando la impregnación se hace con el complejo cis- tiene un momento dipolar permanente. Estos hechos probablemente estén conectados con la polaridad del solvente, la que aumenta en la secuencia solución clorhídrica, etanol, acetona.

CONCLUSIONES

En esta tesis hemos efectuado un estudio de las posibilidades que presenta la idea de preparar catalizadores de Platino-Estaño depositados sobre alúmina utilizando un procedimiento original. Recientemente estos catalizadores han cobrado importancia por poseer una vida activa más larga en reacciones de hidrogenación e isomerización de hidrocarburos y se preparan haciendo dos impregnaciones sucesivas en donde se incorporan separadamente al soporte los dos elementos activos que interesan. Sin embargo sólo se cuida que en las soluciones estén contenidas las cantidades de elementos necesarias para que el catalizador final los contenga en las concentraciones requeridas.

En vez de proceder de la manera antes descrita, estudiamos las consecuencias de hacer la impregnación utilizando un complejo inorgánico que posee en su estructura a los dos elementos de interés. Estos complejos, el cis- y el trans- diclorobis(2-cloroetano)platato de platino (II), conocidos previamente, cumplen con este requisito, con lo que se espera que el platino y el estaño queden en la superficie del soporte a distancias rigurosamente controladas por el "templado" de la geometría cuadrada, siendo interesante la posibilidad de observar diferencias en actividad por la utilización de las dos formas isoméricas cis- y trans-.

Se ha controlado la reacción de hidrogenación de benceno, verificándose que:

- la actividad de los catalizadores depende de la polaridad del solvente

te que se utilice, aumentando en la secuencia solución clorhídrica, etanol, acetona.

- la actividad de los catalizadores es mayor cuando se impregna el isómero cis del complejo.

BIBLIOGRAFIA. -

1. - Cotton, F. A. and Wilkinson, G. "Advanced Inorganic Chemistry". J. Wiley and Sons, Inc. N. Y. (1966).
2. - Figgis, B. N. "Introduction to Ligand Fields". J. Wiley and Sons. N. Y. (1967).
3. - Dunn, T. M., McClure, D. S. and Pearson, R. G. "Crystal Field Theory". Harper and Row. N. Y. (1965).
4. - Eyring, H., Walter, J. and Kimball, G. E. "Quantum Chemistry". J. Wiley and Sons. N. Y. (1944).
5. - KWH Stevens, Proc. Phys. Soc. (London) A65, 209 (1952).
6. - Chatt, J., Gamlen, G. A., and Orgel, L. E. J. Chem. Soc. 1958, 486 (1958).
7. - Martin, D. S. "Platinum Group Metals and Compounds". Am. Chem. Soc. Washington, D. C. (1971).
8. - Ballhausen, C. J., "Introduction to Ligand Field Theory". McGraw-Hill. N. Y. (1962).
9. - Nakamoto, K. "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds". J. Wiley and Sons. N. Y. (1963).
10. - Luberoff, B. J. "Homogeneous Catalysis". Amer. Chem. Soc. Washington, D. C. (1968).
11. - Ayres, G. H. and Meyer, A. S. Anal. Chem. 23, 299 (1951).
12. - Meyer, A. S. and Ayres, G. H. J. Am. Chem. Soc. 77, 2671 (1955).
13. - Young, J. F., Gillard, R. D. and Wilkinson, G. "Complexes of Ruthenium, Rhodium, Iridium, and Platinum with Tin (II) Chloride". J. Chem Soc. 5176 (1964).
14. - Charlot, G. et Bézier D. "Analyse Quantitative Minérale". Masson, Paris (1955).

15. - Ayres, G. H. *Anal. Chem.* 25, 1622 (1953).
16. - Sandell, E. B. "Colorimetric Determination of Traces of Metals". Interscience Publishers Inc. N. Y. (1959).
17. - Strobel, H. A. "Chemical Instrumentation". Addison-Wesley. N. Y. (1960).
18. - Milner, O. I. and Shipman, G. F. *Anal. Chem.* 27, 1476 (1955).
19. - Vogel, A. I. "A Text-book of Quantitative Inorganic Analysis". Longmans. N. Y. (1951).
20. - Adams, D. M. *Proc. Chem. Soc.* 335 (1961).
21. - Kingston, J. V. and Scollary, G. R. *J. Chem. Soc.* A23, 2765 (1971).
22. - Job, P. *Ann. de Chim.* 113, (1928).
23. - Gómez, R. y Figueras, F. *Rev. Inst. Mex del Petróleo* V, 1 (1973).
24. - Benson, J. E., et Boudart, M. *J. Phys. Chem.* 64, 204 (1960).
25. - Gruber, H. L. *J. Phys. Chem.* 66, 48 (1962).
26. - Spenadel, L. et Boudart, M. *J. Phys. Chem.* 64, 204 (1960).
27. - Benson, J. E. et Boudart, M. *J. of Catalysis.* 4, 704 (1965).
28. - Gómez, R., Fuentes, S., Campero, A. y Ferreira, J. IV Simposio Iberoamericano de Catálisis. México, D. F. (1974).
29. - Barbaux, Y., Roger, B., Beaufils, J. P. et Germain, J. E. *J. Chem. Phys.* 67, 1035 (1970).
30. - Figueras, F., Gómez, R., and Primet, M. "Advances in Chemistry Series" (W. M. Meir and J. B. Uytterhoeven, Eds.) Vol. 121, 480 ACS, Washington, L. C. (1973).
31. - Rylander, P. N. "Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals". Academic. Press. N. Y. (1967).
32. - Prettre, M. "Catalyse et Catalyseurs". París (1950).
33. - Germain, J. E. "Catalyse Heterogene". Dunod, París (1959).

34. - La Catalyse au Laboratoire et dans l'Industrie. Institut National des Sciences Appliquées, Lyon. Masson, Paris (1967).
35. - Emmett, P. "Catalysis". Reinhold, N. Y. (1954).
36. - Thomson, S. J. and Webb, G. "Heterogeneous Catalysis". University Chemical Texts. (1968).
37. - Boudart, M., Aldag, A., Benson, J. E., Dougnarty, N., Girvin, C. and Harkins, C., J. of Catalysis. 6, 92 (1966).
38. - Dorlin, T. A. and Moss, R. L. J. of Catalysis. 5, 14 (1966).
39. - Swift, H. E., Lutinski, F. E. and Tobin, H. H. J. of Catalysis. 5, 285 (1966).
40. - Germain, J. E. Bull. Soc. Chim. 22 (1966).
41. - Dalla-Betta, R. y Boudart, M. International Cong. on Catalysis V. Palm Beach, U. S. A. 100 (1972).
42. - Giordano, N. and Moretti, E. J. of Catalysis. 18, 228 (1970).