

Estudio del sistema  $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ : influencia del método de preparación del sesquióxido

por

Alfredo Bernal Dueñas

Memoria presentada para aspirar al Grado de Doctor en Químicas.

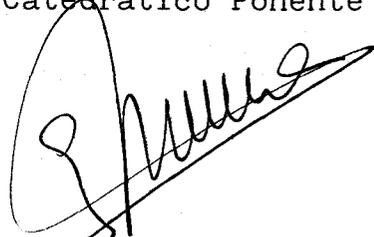
Sevilla, Abril 1985



Fdo.: Alfredo Bernal Dueñas

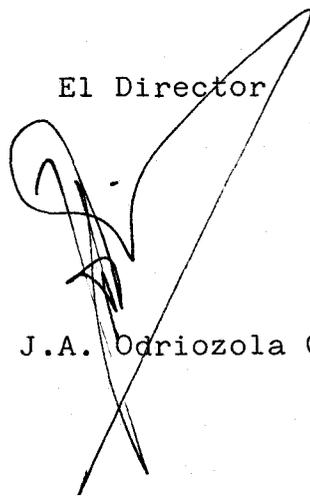
Licenciado en Ciencias Químicas

El Catedrático Ponente



Fdo.: G. Munuera Contreras

El Director



Fd.: J.A. Odriozola Gordon

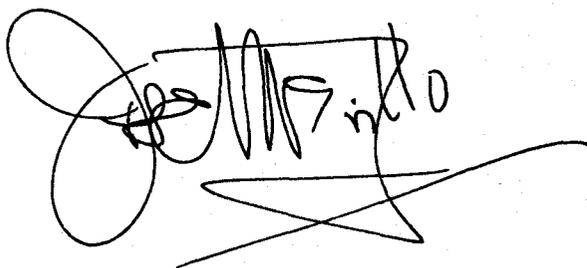
ESTUDIO DEL SISTEMA  $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ : INFLUENCIA  
DEL METODO DE PREPARACION DEL SESQUIOXIDO

Memoria presentada para aspirar  
al Grado de Doctor en Químicas  
por Alfredo Bernal Dueñas

JOSE MARIA TRILLO DE LEYVA, CATEDRATICO-DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA Y FISICO-QUIMICA DE LA FACULTAD DE FARMACIA DE LA UNIVERSIDAD DE SEVILLA

CERTIFICA: Que la tesis doctoral titulada "Estudio del sistema  $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ : influencia del método de preparación del sesquióxido", la cual presenta D. Alfredo Bernal Dueñas para la obtención del Grado de Doctor en Ciencias Químicas, se ha realizado en los laboratorios de este Departamento, bajo la dirección del Dr. D. José Antonio Odriozola Gordon.

Sevilla, 23 de Abril de 1985

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Jose Maria Trillo de Leyva". The signature is highly stylized and cursive, with a large loop on the left side and a long horizontal stroke extending to the right.

AGRADECIMIENTO

Expreso mi agradecimiento por actuar de ponente de esta Tesis al Prof. Dr. D. Guillermo Munuera Contreras, Catedrático de Química General de la Facultad de Química de la Universidad de Sevilla.

Al Prof. Dr. D. José María Trillo de Leyva, Director de la línea de investigación en la que se encuentra el presente trabajo, que propuso el tema objeto de esta Tesis, sin cuya orientación y enseñanzas no se habría realizado la misma.

Al Prof. Dr. D. José Antonio Odriozola Gordon por su dirección, amistad y constante estímulo.

Al Profesor I. Carrizosa por su ayuda en la preparación e interpretación de los espectros IR.

Al Dr. A. Alvero por la ayuda prestada en la realización e interpretación de los espectros de masas.

Al Dr. A. Justo y al Centro de Edafología y Biología Aplicada del Cuarto por la ayuda y facilidades para la realización de las experiencias sobre rayos X, análisis térmicos y microscopía electrónica de barrido.

A Ana

INDICE

I. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS	1
II. METODOS EXPERIMENTALES Y DE CALCULO	7
1. Sistema de adsorción-DTP	7
2. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico	21
3. Diagramas de difracción de rayos X (DRX)	22
4. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	23
5. Textura	24
5.1 Aparatos y materiales	24
5.2 Elección del método de análisis de la textura	24
6. Espectroscopía IR	26
III. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y CONSIDERACIONES	28
1. Preparación de las sales precursoras y de los óxidos	29
2. Caracterización	31
2.1 Caracterización del oxalato de lutecio	31
2.2 Caracterización del hidróxido de lutecio	45
2.3 Caracterización del carbonato de lutecio	55
3. Preparación y caracterización de los sesquióxidos	73
4. Hidratación de los sesquióxidos estudiados	105
5. Influencia de los sucesivos tratamientos de hidratación-deshidratación sobre la textura	123
IV. DISCUSION	129
V. RESUMEN FINAL Y CONCLUSIONES	161
VI. BIBLIOGRAFIA	169

## I. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

El estudio de la química de los elementos lantanánidos ha estado gobernado, desde su iniciación, por el establecimiento de correlaciones que sistematizaran y posibilitaran la generalización de los resultados experimentales obtenidos en casos particulares. Un análisis de las mismas y de los planteamientos teóricos que se derivan de ellas se ha realizado con anterioridad, en una Tesis Doctoral realizada por uno de los miembros del grupo de trabajo en el cual se ha llevado a cabo la presente investigación (1).

La estabilidad del estado de oxidación tripositivo en los elementos lantánidos, justifica la elección de la serie de óxidos 4f como adecuada, mediante el uso de diversas reacciones de referencia, para establecer una relación entre actividad catalítica y basicidad superficial. En la bibliografía se hallan, aún recientemente, intentos de establecer correlaciones entre actividad catalítica y momento angular orbital del catión lantánido (2), o bien entre la primera y otra magnitud relacionada con la segunda, por ejemplo el momento magnético efectivo (3). En base a estos presupuestos, el presente grupo de trabajo efectuó el estudio

de la descomposición de ácidos carboxílicos sobre una serie representativa de óxidos lantánidos (4), extendido, posteriormente, a la deshidratación de alcoholes (5-7). De los mismos, se obtuvieron dos conclusiones significativas; de una parte, los resultados no permiten establecer ningún tipo de correlación y, de otra parte, la interpretación exhaustiva de los datos obtenidos requiere, forzosamente, de un conocimiento profundo de las características superficiales de los sólidos activos.

La caracterización de los óxidos lantánidos es un tema prácticamente ausente de la bibliografía y, en muchos casos está incorrectamente tratado, en nuestra opinión. Los óxidos estudiados se restringieron, casi exclusivamente, a los elementos más ligeros de la serie, especialmente lantano, cerio y neodimio. Un ejemplo característico se refiere al envejecimiento del  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  al aire (8), donde no se considera la interacción del dióxido de carbono atmosférico con el  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , el cual presenta una superficie básica, asignando bandas de tensión C-O a flexiones de OH. Más recientemente, A.T. Bell et al. (9) han criticado la interpretación de Rosynek et al. (10) acerca de la deshidratación del óxido de lantano. El conocimiento escaso y, casi siempre, incompleto de los óxidos lantánidos ha llevado a algunos autores a postular la necesidad de un estudio profundo de las características superficiales de estos, en orden a interpretar el comportamiento de sistemas catalíticos más complejos (11). Actualmente, estos sistemas compuestos por metales nobles soportados sobre óxidos lantánidos (9,12-19), y de ambos sobre alúmina (20,21), debido fundamentalmente a la selectividad hacia especies oxigenadas en la hidrogenación de CO. No obstante, incidiendo nuevamente en el conocimiento incompleto de los óxidos lantánidos, resulta significativo el estudio publicado en (22), en el cual la hidrogenación de CO sobre un sistema  $\text{Rh}/\text{Ln}_2\text{O}_3$  conduce fundamentalmente a la obtención de hidrocarburos; ello, en nuestra opinión, relacionado con la temperatura de reacción que favorecería la deshidratación-deshidrogenación de los alcoholes

formados.

En consecuencia, se concluye la necesidad de caracterizar los óxidos de tierras raras, línea en la que nuestro grupo de trabajo viene investigando desde hace unos diez años, especialmente en el caso de los sesquióxidos más pesados.

El conocimiento previo, hasta 1976, queda reflejado en la revisión de Rosynek (23). De la misma, se pueden extraer dos conclusiones suficientemente explicitadas en la misma: la disminución del carácter básico a lo largo de la serie lantánida, hasta el extremo de poderse manejar a la atmósfera los sesquióxidos más pesados, sin que sufran un proceso de hidratación-carbonatación en la masa, y a la recomendación de que los óxidos se obtengan por descomposición de oxosales, pues la precipitación como hidróxidos y posterior calcinación conduce a la oclusión de iones nitrato como impureza.

Carrizosa et al. (24) demuestran que la hidratación en la masa de los óxidos 4f más pesados se encuentra favorecida. La afirmación en (23) al respecto, se justifica (25) en base a la temperatura de hidratación utilizada, demasiado elevada. El dióxido de carbono actúa como un inhibidor cinético de la hidratación, por lo que en presencia del mismo la velocidad de reacción es sustancialmente menor. No obstante, cuando se consideran períodos del orden de años, la hidratación-carbonatación ocurre apreciablemente en la masa (26,27). Un efecto análogo ha sido descrito para los elementos más ligeros (28,29).

La descomposición de las fases hidroxycarbonato formadas en el proceso de envejecimiento a la atmósfera de los óxidos no ocurre, de modo completo, a temperaturas inferiores a los 1173K, incluso en el caso de los elementos más pesados (27-29). Ello introduce incertidumbre acerca de la fase activa, cuando se emplean catalizadores activados a baja temperatura o, incluso, sin tratamiento previo de activación (6,7,30,31). Sin embargo, Alvero et al. (27,29)

han demostrado que temperaturas de activación de 823K conducen a la obtención de una superficie de óxido que actúa como fase activa en los procesos superficiales, en base a un modelo de exhaustación superficial.

Por último, bajo la recomendación de preparar los óxidos mediante descomposición de oxosales, en orden a eliminar la posible contaminación por iones nitrato, parece subyacer la idea de que la presencia de estos es la única responsable de la distinta reactividad superficial, olvidando factores tales como densidad de defectos superficiales o distancias metal-oxígeno superficiales. La diferente reactividad superficial en función del método de preparación para los óxidos de elementos de la primera serie de transición es un hecho perfectamente establecido (32) y no se justifica en base a la oclusión de aniones como impurezas. Si tenemos en cuenta que los óxidos son refractarios, poseen puntos de fusión del orden de 2700K, la temperatura de calcinación de hidróxidos y oxosales, 800-1000K, para la obtención de óxidos a partir de los mismos, se encuentra alejada de la temperatura Tamman, a la cual la movilidad iónica es apreciable, por lo cual las distancias metal-oxígeno y la estructura cristalina del óxido obtenido pueden encontrarse modificadas con respecto a la estructura ideal.

En un trabajo reciente, Berard et al. (33) plantean la diferencia textural y de reactividad frente a la hidratación de diversos óxidos lantánidos, en función de la sal precursora calcinada. Consideraciones análogas se encuentran en la bibliografía (34-38), pero en ningún caso se presenta una relación sistemática entre método de preparación y reactividad, siendo los resultados obtenidos contradictorios en algún caso. Así, Berard et al. (33) postulan una menor reactividad para el óxido procedente del oxalato que para el obtenido por calcinación del carbonato, resultado inverso al obtenido por Domingues et al. (36). Alvero et al. (39,40) y Bernal et al. (41,42), estudiando la reactividad superficial de los óxidos de yterbio y samario, encuentran diferencias significativas en función del método de pre

paración. De este modo, la molienda afecta considerablemente a la distribución de productos en la deshidratación de alcoholes (41), debido a una disminución de la porosidad de la muestra. Tratamientos sucesivos de hidratación-deshidratación conducen a una inversión de la reactividad de los óxidos de yterbio obtenidos por calcinación de hidróxido y oxalato (39), habiéndose demostrado, por otra parte, la ausencia de especies nitrogenadas en el óxido activado (27).

A partir de los datos reseñados, han surgido los objetivos de la presente Tesis, centrados en la influencia del método de preparación del óxido sobre su reactividad. Para ello, se han preparado las siguientes sales de lutecio: oxalato, carbonato e hidróxido. La elección de dichas sales se ha efectuado en base a dos criterios; de una parte, el hecho de la simplicidad de su preparación hacen que sean las que con más frecuencia se usen como precursoras (33-38), y, de otra, permiten efectuar un análisis comparativo con los óxidos anteriormente estudiados en nuestro laboratorio (39).

La idea generalizada de una variación regular de las propiedades de los elementos lantánidos a lo largo de la serie ha conducido a una escasez de estudios acerca del lutecio en base a su similitud de radio iónico con el yterbio, elemento al que se le ha prestado una mayor atención, debido, posiblemente, al hecho de la posibilidad de existencia en un estado formal de oxidación dipositivo. Recientemente, sin embargo, se ha abierto una antigua discusión acerca de la posición del lutecio en la Tabla Periódica entre los defensores de su condición de elemento lantánido y aquellos que justifican algunas propiedades del lutecio en base a su condición de elemento de la tercera serie de transición (43). Este hecho, unido a la aparición en la bibliografía de la estructura cristalina del  $\text{Lu}(\text{OH})_3$  (44), sólido de estructura cúbica en la que los cationes presentan un número de coordinación igual a seis, única no isomorfa con la de los demás lantánidos, de estructura hexagonal y coordinación del catión nueve (45), propicia la posibilidad de un comportamiento diferenciado del resto de la serie lantánida.

Los resultados experimentales que se detallan a lo largo de la presente Memoria se han obtenido, por consiguiente, a partir del diseño de experiencias que permitieran conocer la influencia del método de preparación en la reactividad del óxido de lutecio y establecer una relación entre situación del elemento en la serie lantánida y propiedades químicas del mismo.

## II. METODOS EXPERIMENTALES Y DE CALCULO

## 1. Sistema de adsorción-DTP

Se ha instalado un sistema experimental de Desorción a Temperatura Programada (DTP), con flujo de gas portador, el cual permite analizar los productos emitidos por una muestra sólida, cualitativa y cuantitativamente. El calibrado para los diversos productos se ha extendido a cantidades superiores a las correspondientes a un proceso meramente de superficie. Cuando los gases analizados proceden de una reacción en la masa global de la muestra, la nomenclatura abreviada DTP deberá traducirse por descomposición térmica programada.

Una conexión del dispositivo de DTP a un sistema de vacío sirve para llevar a cabo tratamientos previos de evacuación y adsorción "in situ" de la muestra. El esquema del sistema se incluye en la figura 1.

El dispositivo de adsorción consiste en un sistema convencional, construido en vidrio pyrex y cuarzo, el cual opera a presiones comprendidas entre una atmósfera y  $10^{-6}$  torr. El bulbo de adsorción se ha diseñado de modo que también puede emplearse como celda para llevar a cabo procesos de DTP.

Para la medida de la presión se ha empleado un manómetro de capacitancia MKS Baratron, X en la figura 1, dotado de dos sensores de presión para los rangos de cero a uno y de cero a  $10^3$  torr, con precisiones de  $10^{-4}$  y  $10^{-1}$  torr, respectivamente. La medida de la presión en este sistema es independiente de la naturaleza del gas o vapor.

Los volúmenes de las distintas partes del sistema de adsorción se ha calibrado con helio, a partir de sucesivas expansiones del mismo, tomándose como base un volumen conocido, calibrado con mercurio. La naturaleza del manómetro y de los distintos tipos de llaves y uniones del sistema han condicionado el valor de los volúmenes anteriores,

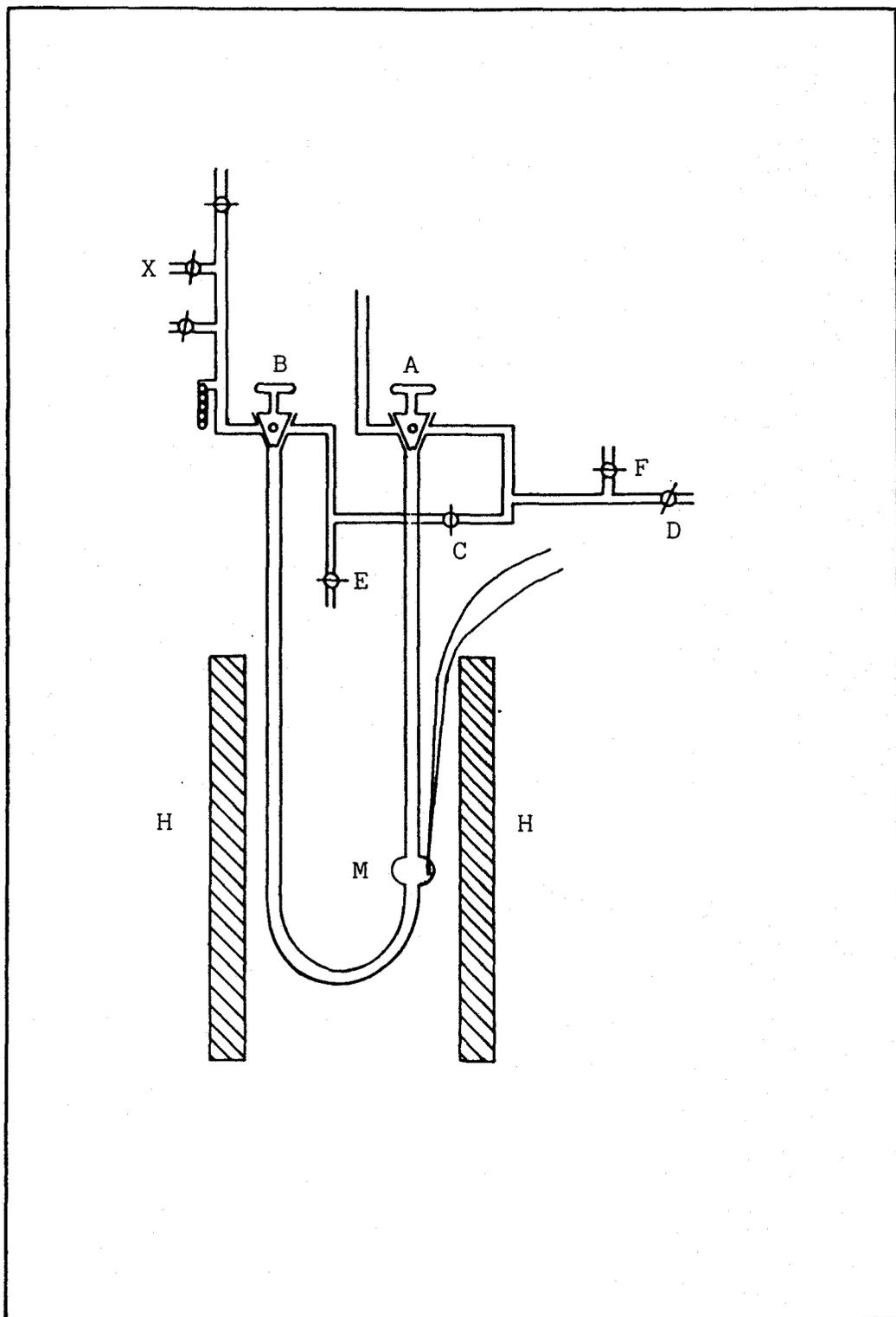


Figura 1.- Esquema de la celda de adsorción-DTP

habiéndose tratado, no obstante, de adecuar a la capacidad de adsorción-desorción de las muestras empleadas.

La celda de DTP consiste en un tubo de cuarzo en U unido por medio de una cadena de vidrios a llaves de alto vacío construidas en pyrex. La muestra objeto de estudio se deposita en un lecho de lana de cuarzo situado en un ensanchamiento, M en la figura 1. La llave A conecta la celda con el sistema de vacío primario, lo que permite evacuar el sólido. A través de la llave B se puede admitir a la celda dosis de gases y vapores.

Durante los tratamientos de la muestra, el gas que se va a utilizar como portador fluye a través de un circuito auxiliar delimitado por las llaves D, E y F, evacuable por medio del sistema de vacío secundario. Manipulando las llaves A, B y C, se puede optar por la circulación del gas de arrastre a través de la celda que contiene la muestra, experimento de DTP, o bien llevarlo directamente al sistema de análisis.

El control de la temperatura se llevó a cabo utilizando un termopar Pt/Pt-Rh 13%, situado en la pared exterior del ensanchamiento M, muy cerca del lecho del óxido, y conectado a un programador lineal de temperaturas, UTP 1000, el cual controla el horno H, LMVS/100. Ambos elementos fueron suministrados por la firma Stanton-Redcroft y, acoplados, permiten velocidades de calentamiento entre  $0,1$  y  $36\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ , así como regímenes isoterms, con una inercia de  $\pm 1\text{K}$ , entre la temperatura ambiente y  $1300\text{K}$ .

Para el análisis, tanto cualitativo como cuantitativo, de los productos de desorción, se han utilizado, alternativamente, un cromatógrafo de gases y un sistema cromatógrafo de gases-espectrómetro de masas.

El cromatógrafo de gases es de la casa Hewlett-Packard, modelo 5834A, provisto de doble columna, con programa lineal de calentamiento y doble detector, ionización de llama y conductividad térmica. Dicho cromatógrafo va conectado a un microprocesador que controla todas las fun

ciones del mismo y actúa como registrador-integrador. Atendiendo a la naturaleza de los productos a analizar, se han seleccionado columnas de acero inoxidable de dos metros de longitud y 1/8 de pulgada de diámetro, rellenas de la fase estacionaria comercial Porapak Q 80-100 mesh.

Como gas portador se ha empleado helio, N-48 de SEO, debido al extraordinario aumento de sensibilidad que experimenta el sistema de detección frente al uso de nitrógeno, para los compuestos  $H_2O$ ,  $CO_2$  y  $CO$ . Ello se debe a las diferencias existentes entre las conductividades térmicas de los citados gases y el helio.

Una vez seleccionados la columna y el gas portador, se efectuó un calibrado previo para obtener la temperatura y el flujo óptimos, a partir de las ecuaciones usuales en cromatografía. Los valores óptimos resultantes fueron de 393K para la temperatura y  $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  para el flujo. La temperatura del detector se fijó en 423K; la intensidad del catarómetro se ajusta automáticamente dentro del margen de sensibilidad elegido, posición 3 del instrumento en nuestro caso.

Durante el experimento de DTP, la inyección de gases en el cromatógrafo se hizo de modo discreto a través de una válvula de seis vías, figura 2, accionada desde el microprocesador del cromatógrafo de gases. Ello permite la programación en el tiempo, tomándose alícuotas de  $0,5 \text{ cm}^3$  de gas del caudal de salida que circula por la muestra, a intervalos definidos.

Para la obtención de curvas de calibrado de  $H_2O$ ,  $CO_2$  y  $CO$  se siguió el procedimiento que se describe a continuación.

Diferentes cantidades de  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ,  $MnCO_3$  y  $Mg(C_2O_4) \cdot 2H_2O$  se descompusieron a temperatura programada en corriente de helio. El rango de temperatura empleado permite que los únicos productos presentes en la fase gas sean  $H_2O$  y  $CO_2$ , respectivamente, en los primeros casos y  $H_2O$ ,  $CO_2$  y  $CO$ , de acuerdo a la siguiente estequiometría:

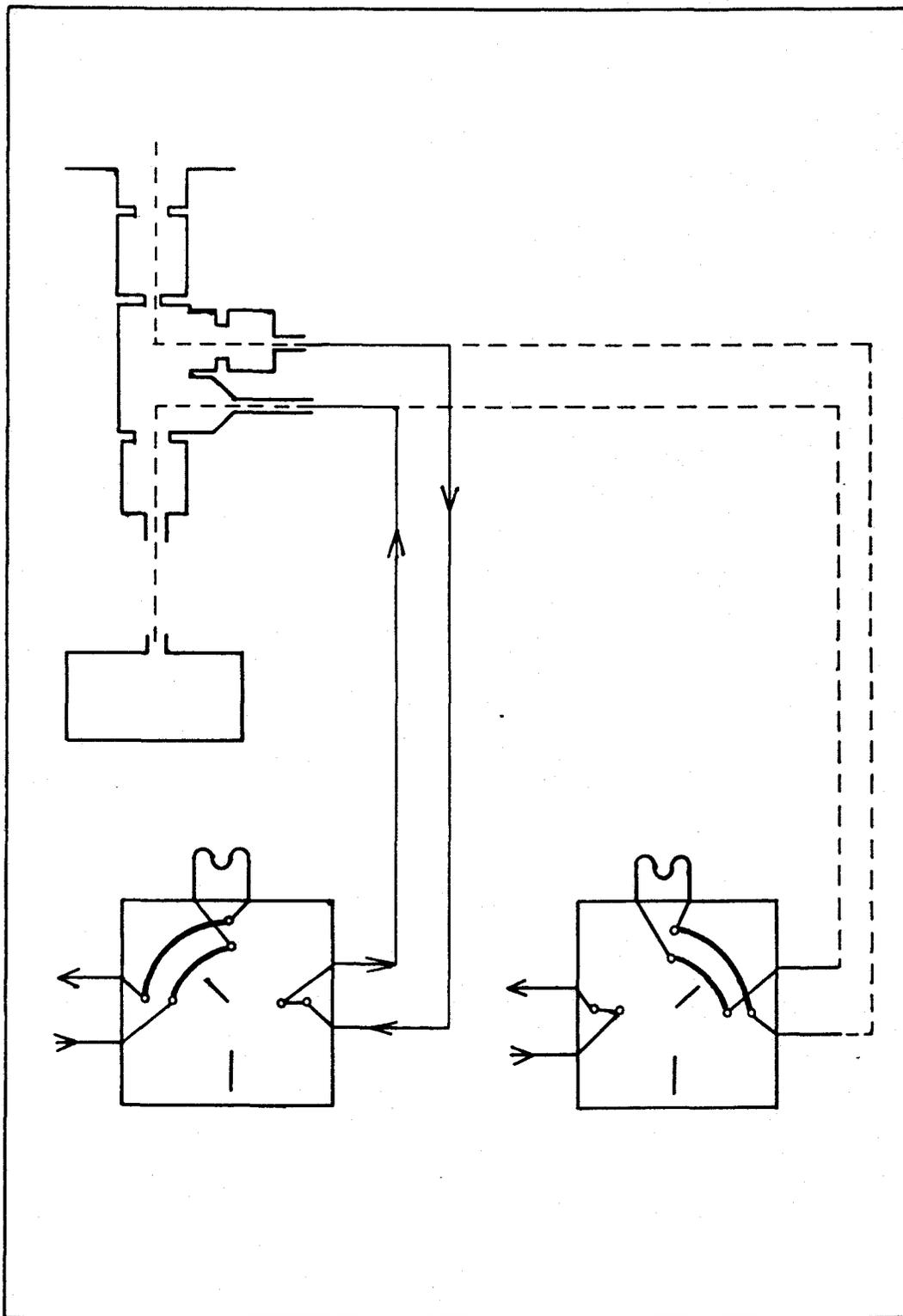
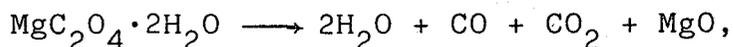


Figura 2.- Esquema de la válvula de inyección automática del cromatógrafo de gases.



en el último. Curvas representativas de DTP se presentan en las figuras 3, 4 y 5. La cantidad de producto emitido a la fase gas se calculó integrando las curvas de DTP de cada producto por medio del método Simpson para datos a intervalos desiguales, incluido como rutina de utilidad matemática en la cinta magnética HP-09825-10004. En las figuras 6, 7 y 8 se presentan las rectas de calibrado obtenidas para H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> y CO, respectivamente. Finalmente, la tabla I incluye un resumen de los calibrados de dichos productos.

TABLA I

	Pendiente (cuentas/moléculas)	Ordenada origen (cuentas)	Coefficiente regresión
H <sub>2</sub> O	18,373 · 10 <sup>-6</sup>	-0,728	0,9824
CO <sub>2</sub>	5,518 · 10 <sup>-6</sup>	0,539	0,9939
CO	6,547 · 10 <sup>-6</sup>	-0,665	0,925

El sistema de análisis cromatógrafo de gases-espectrómetro de masas también es de la casa Hewlett-Packard, modelo 5992A. Consiste en un cromatógrafo de gases con programa lineal de calentamiento, provisto de una sola columna, cuyo detector es un espectrómetro de masas. La interfase entre ambos sistemas la constituye un separador tipo "jet", que discrimina productos con pesos moleculares inferiores a diez, o, alternativamente, un separador de membrana. El primero de ellos es el utilizado fundamentalmente en nuestros análisis.

El espectrómetro de masas opera en un rango de 10 a 800 uma, que pueden ser barridas a una velocidad de hasta 620 uma por segundo, en etapas de 0,1 uma. La fuente de iones es del tipo de impacto electrónico de alta eficiencia, con dos filamentos de renio. La energía electrónica

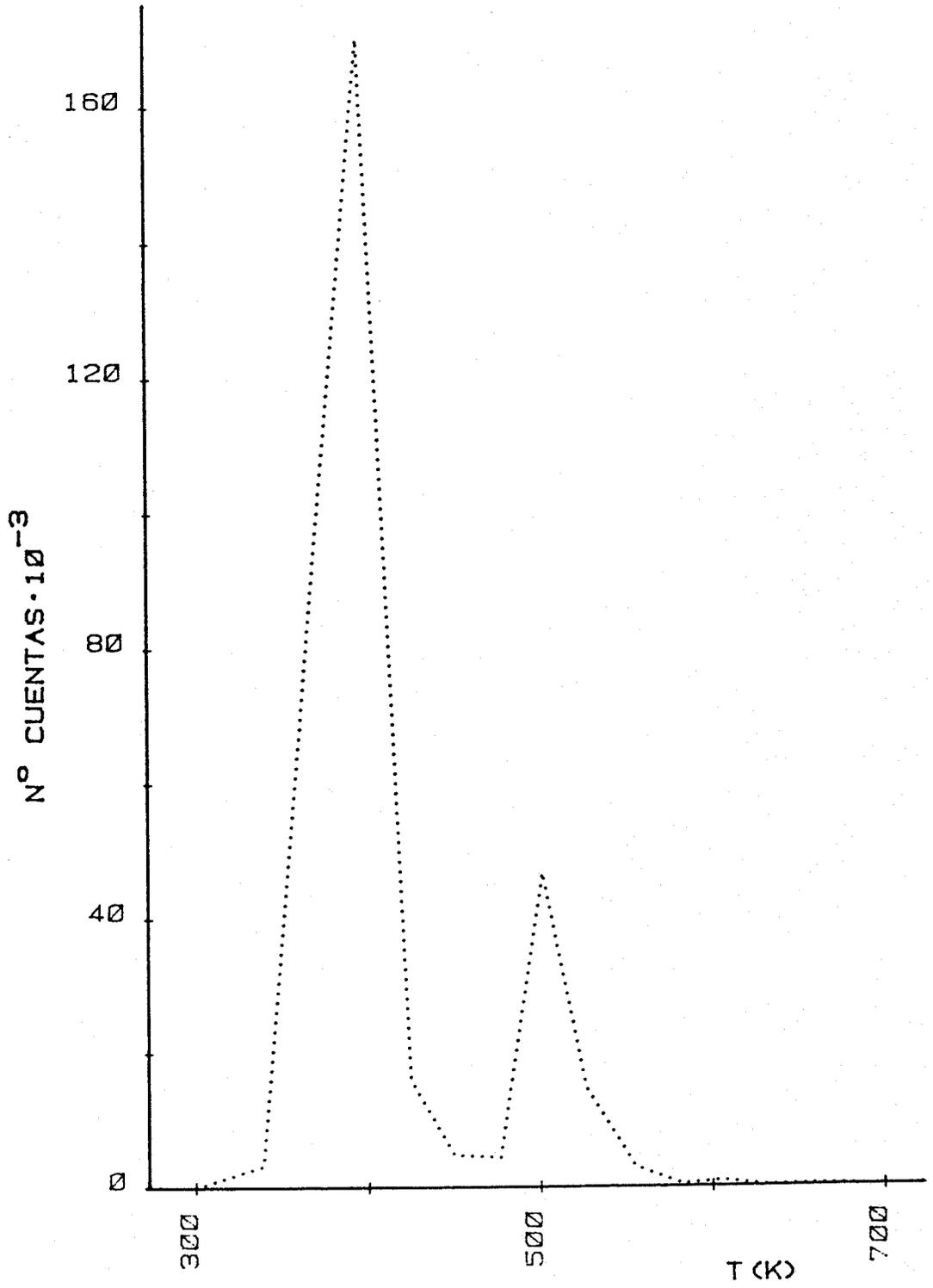


Figura 3.- Diagrama de DTP del sulfato de cobre.

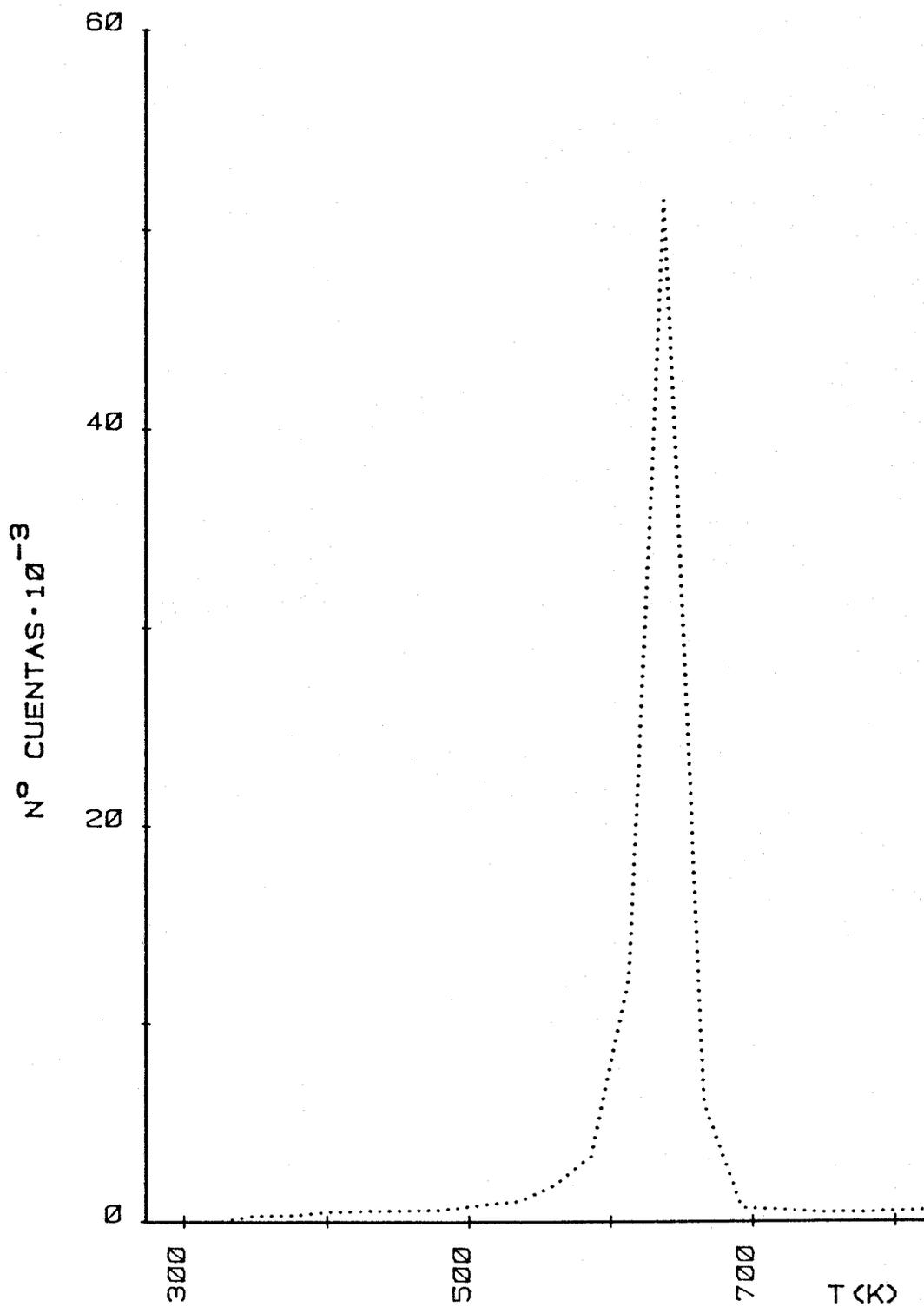


Figura 4.- Diagram de DTP del carbonato de manganeso.

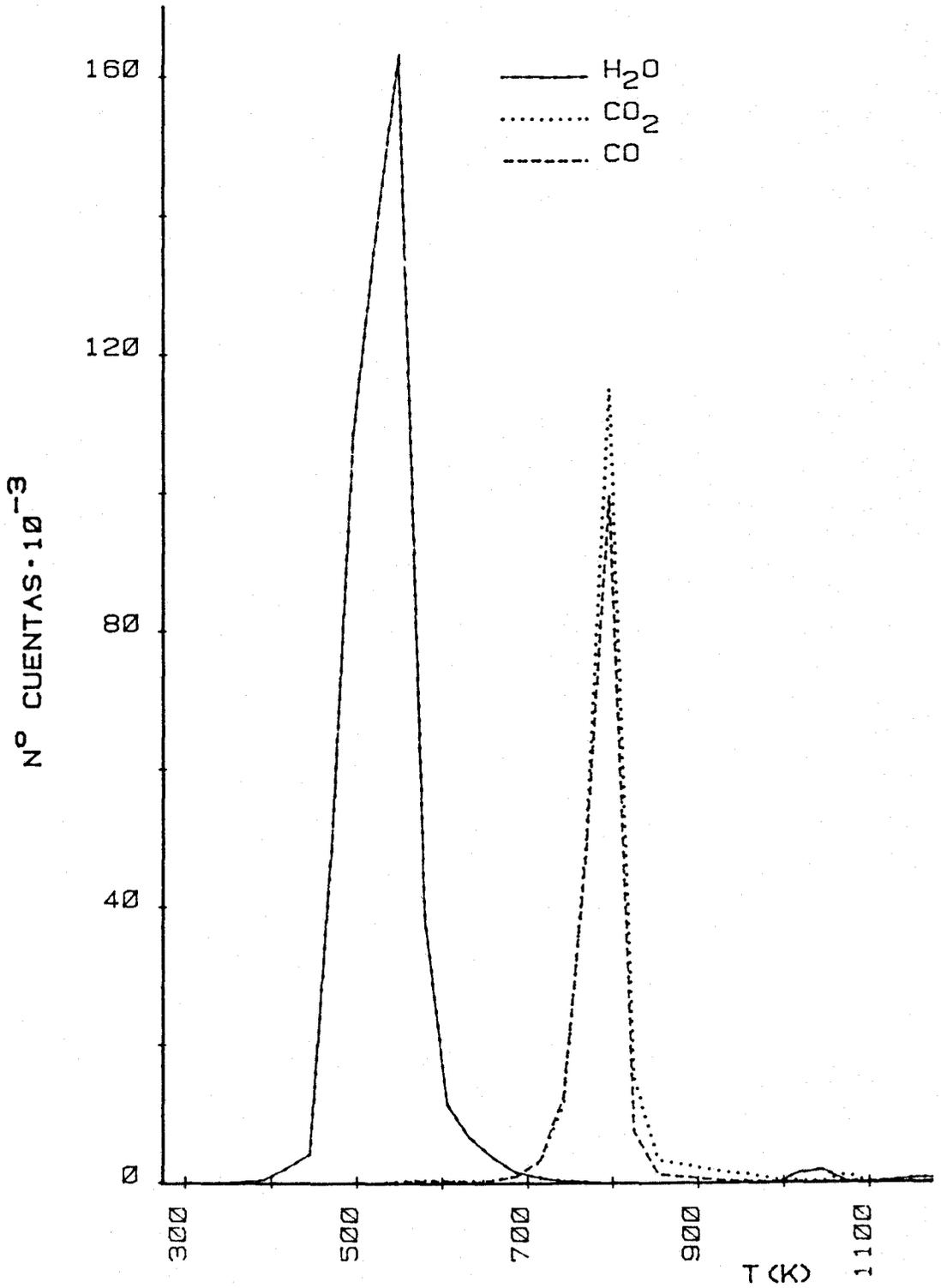


Figura 5.- Diagrama de DTP del oxalato de magnesio.

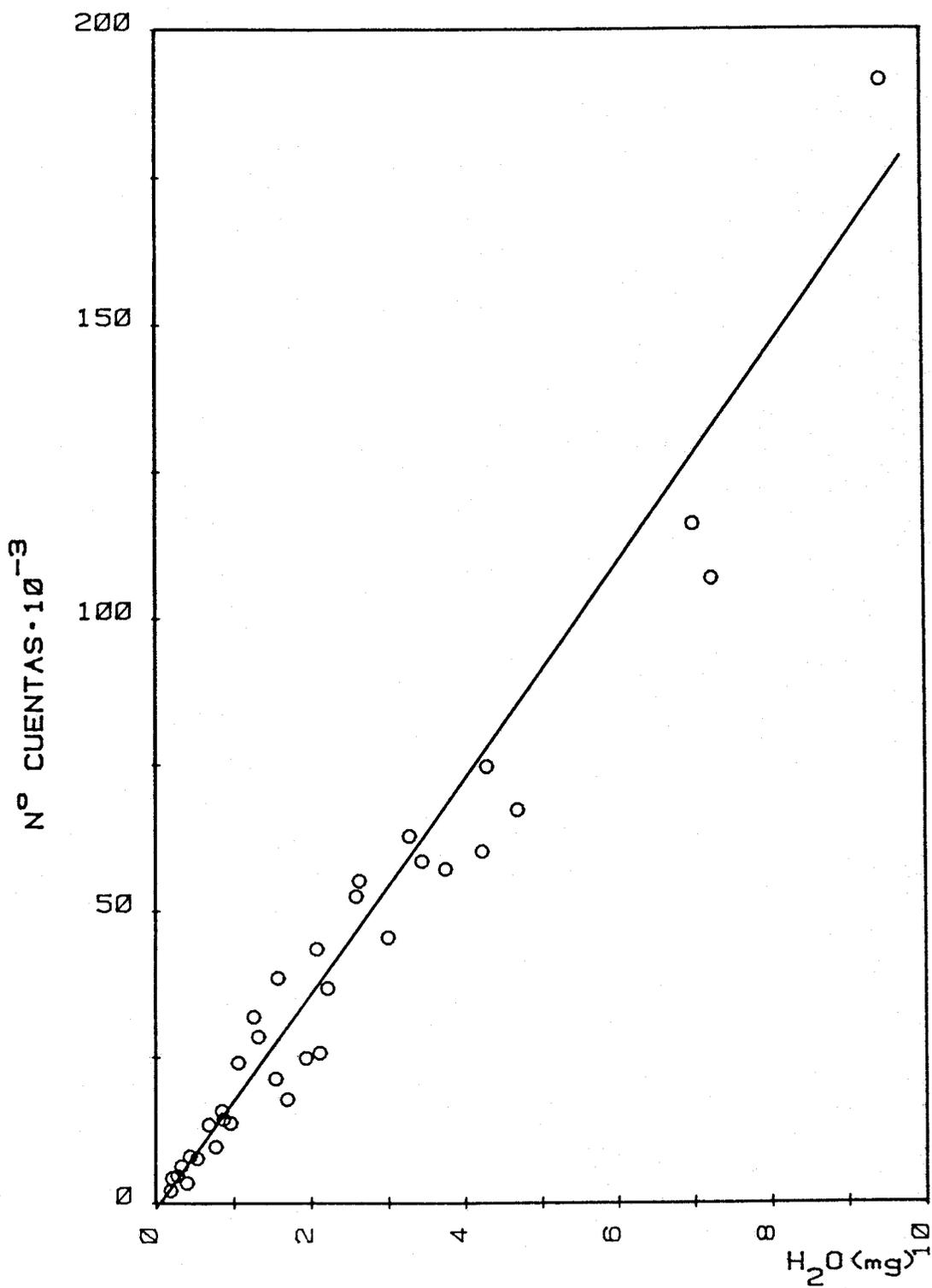


Figura 6.- Recta de calibrado para el  $H_2O$ .

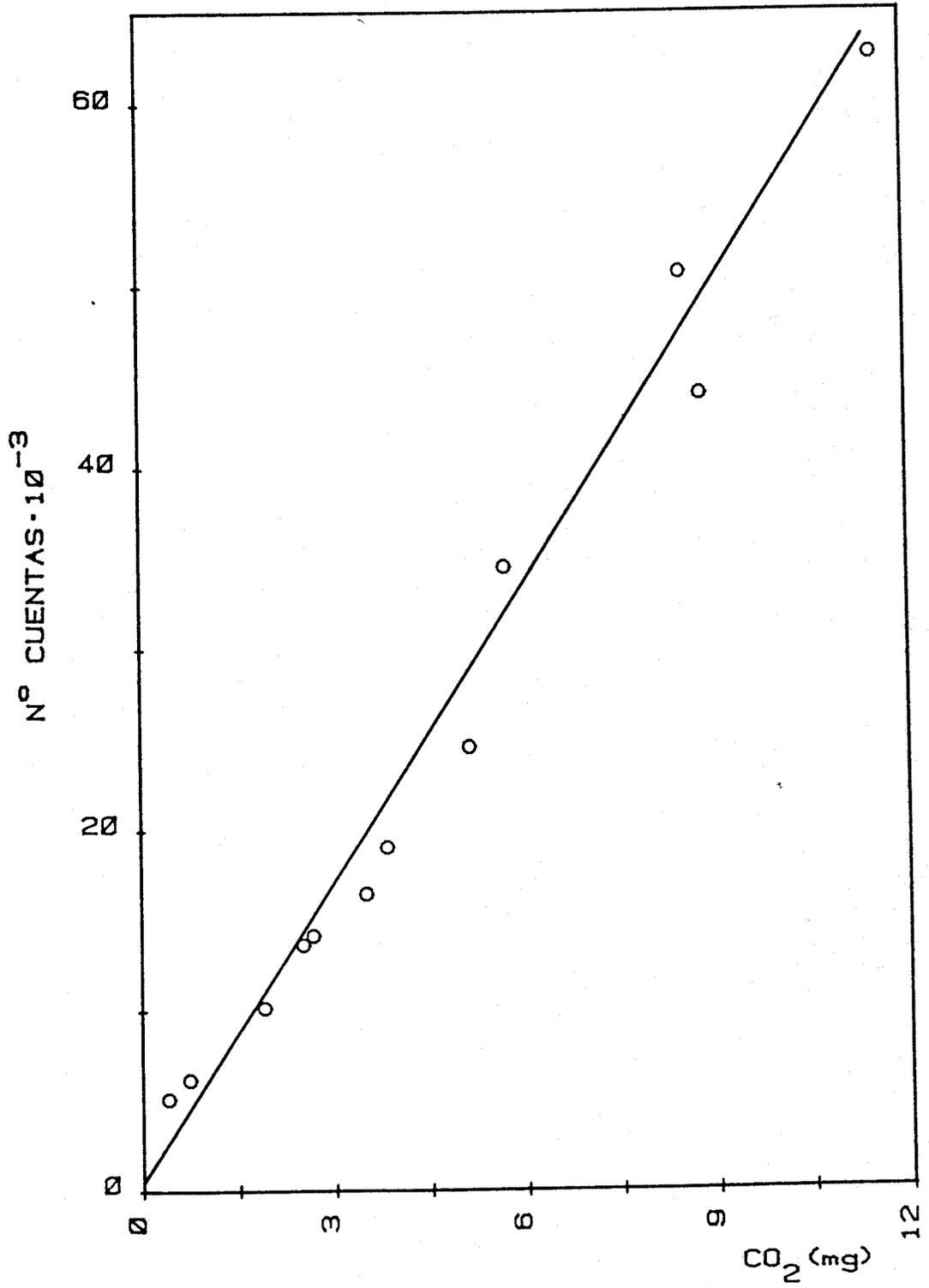


Figura 7.- Recta de calibrado para el  $\text{CO}_2$ .

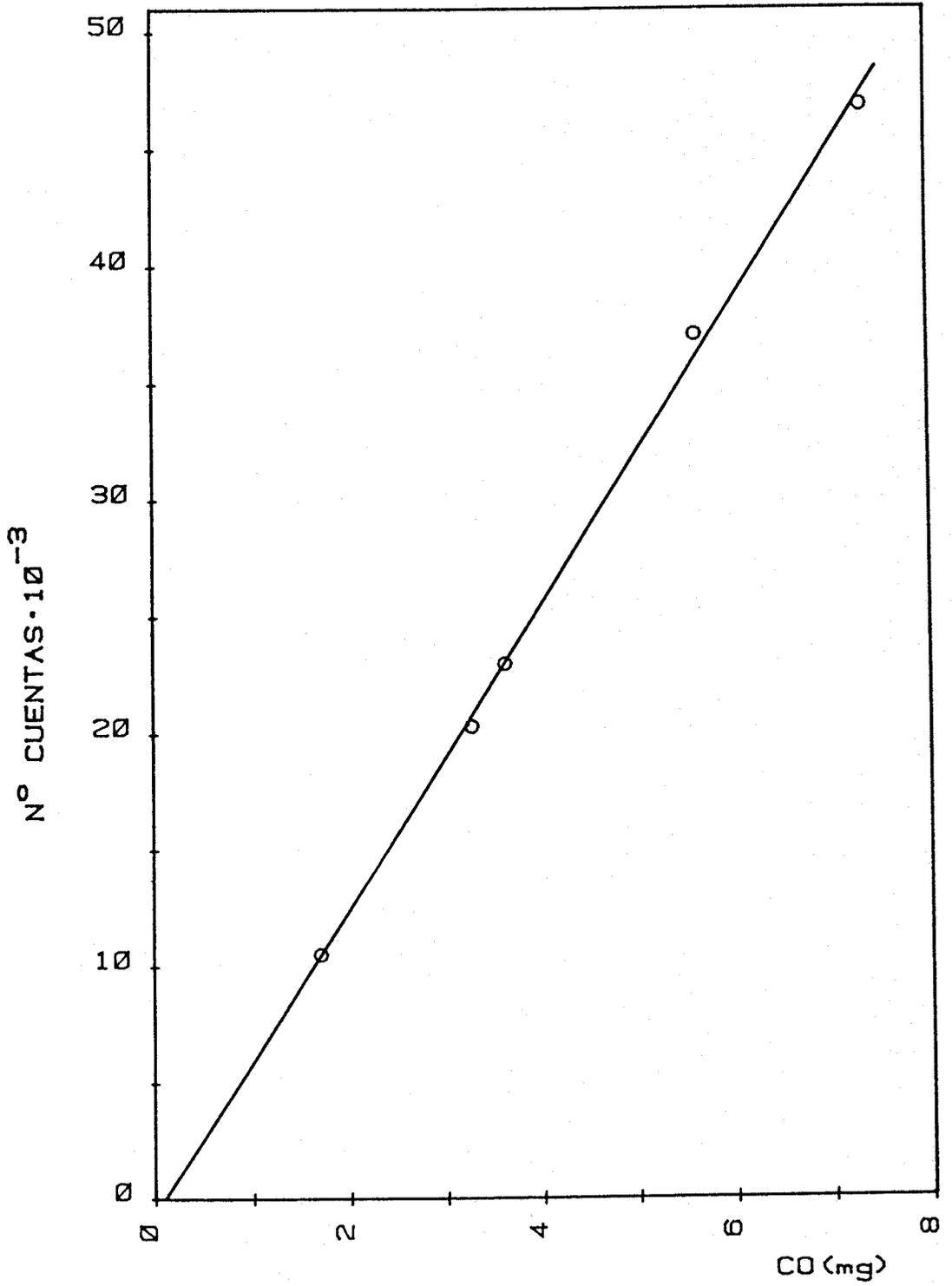


Figura 8.- Recta de calibrado para el CO.

utilizada es de 70 eV. Una lente Turner-Kruger focaliza los iones en el filtro de masas, de tipo cuadrupolar, que transmite los iones formados al detector, consistente en un multiplicador electrónico continuo dínodo, cuyo voltaje, hasta 3 kV, se controla desde el calculador.

La fuente, el filtro y el analizador están inmersos en el sistema de vacío del espectrómetro, formado por una bomba Edwards E2M2 y una difusora de aceite de silicona, capaz de alcanzar presiones de hasta  $10^{-8}$  torr.

El sistema de control de este aparato está constituido por un calculador HP-9825A con una capacidad de 32 K y memoria de semiconductores, y un registrador térmico HP-9866B que transcribe los resultados analíticos a una velocidad de hasta 250 líneas por minuto.

Los programas y datos se almacenan en cintas magnéticas, las cuales poseen una capacidad de 250 K.

El calculador está dotado, asimismo, de un coordinógrafo HP-9872A, con el que se han realizado la mayor parte de las figuras de esta Memoria.

Los programas de cálculo utilizados para determinar las superficies específicas y las distribuciones del tamaño de poros, así como para efectuar las representaciones gráficas en el coordinógrafo están elaborados por nosotros, utilizando el lenguaje HPL.

La temperatura del horno y el flujo de gas portador utilizados en este sistema de análisis fueron los mismos que los ya descritos para el cromatógrafo de gases. Debido a la simplicidad de los análisis, en lugar de columna se utilizó un restrictor de 1/4 de pulgada y sesenta centímetros de longitud.

En los experimentos de DTP seguidos mediante este sistema de detección, los productos emitidos son analizados de una manera continua mediante el programa S.I.M. (Selected Ion Monitoring), con el cual se monitorizan sólo seis relaciones masa/carga previamente seleccionadas, cada una de

las cuales es analizada durante un segundo de cada seis.

Las importantes ventajas de este programa son dos:

- a) Ofrece una sensibilidad cien veces mayor a la que se puede obtener mediante el programa de barrido completo, y
- b) La exactitud cuantitativa se aumenta considerablemente.

Las rectas de calibrado de  $H_2O$ ,  $CO_2$  y  $CO$  para el análisis cuantitativo de los mismos se obtuvieron por el mismo procedimiento seguido para el cromatógrafo de gases; es decir, por descomposición a temperatura programada de diferentes cantidades de  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ,  $MnCO_3$  y  $Mg(C_2O_4) \cdot 2H_2O$ . Debido a que la eficacia del fotomultiplicador electrónico depende del tiempo de vida del mismo, la determinación de las cantidades de  $H_2O$ ,  $CO_2$  y  $CO$  desorbidos se refirieron siempre a calibrados recientes.

## 2. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico

Las curvas de análisis térmico diferencial y termogravimétrico se realizaron en un equipo Rigaku, modelo PT C-10A, provisto de ordenador y plotter. Este equipo permite realizar las dos curvas simultáneamente con la misma muestra.

Como referencia para el análisis térmico diferencial se utilizó alúmina calcinada, empleando siempre la misma, ya que el sistema es de portamuestras independientes, lo cual permite cambiar la muestra sin tener que tocar la referencia.

En todos los casos las experiencias se realizaron en atmósfera estática de aire, con una velocidad de calentamiento de  $8\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ . El peso de la muestra se procuró que fuera lo más aproximado posible al de la referencia, que era de 40 mg.

Las medidas fueron realizadas en los laboratorios del Centro de Edafología y Biología Aplicada del Cuarto (CEBAC).

### 3. Diagramas de difracción de rayos X (DRX)

Los diagramas de polvo de los distintos óxidos y sales estudiados se han obtenido en un difractómetro Siemens Kristaloflex D-500, empleándose radiación  $\text{CuK}\alpha$  y filtro de níquel. Las condiciones de trabajo fueron 36 kV, 26 mA y una constante de tiempo de dos segundos. Las velocidades de barrido y de carta utilizadas fueron de un grado por minuto y un centímetro por minuto, respectivamente. En función de la cantidad de muestra empleada, ésta se introdujo en un pocillo de aluminio, o se extendió sobre un vidrio plano untado con una capa sumamente fina de sílica.

Los diagramas se realizaron en los laboratorios del CEBAC.

#### 4. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Las muestras fueron metalizadas para hacerlas conductoras, recubriéndolas de una capa de oro de unos 300 Å en un evaporador a vacío. Se recogió la imagen procedente de los electrones secundarios producidos por un microscopio ISI-SS40, utilizando una tensión de aceleración de 10 kV.

Las micrografías fueron realizadas en los laboratorios del CEBAC.

## 5. Textura

Se describe a continuación el sistema experimental y los materiales utilizados, por una parte, y la elección del método de análisis por otra.

### 5.1 Aparatos y materiales

Para el análisis de la textura de los sólidos en estudio se han utilizado isotermas de adsorción-desorción de un gas permanente. Ello en un aparato convencional de vacío, al que se le ha adaptado una celda de adsorción fabricada en cuarzo, descrita en un apartado anterior.

El adsorbato ha sido nitrógeno N-48 de SEO, realizándose el experimento a la temperatura del nitrógeno líquido.

Para la medida de la presión se han utilizado los dos sensores de capacitancia MKS Baratron ya descritos.

### 5.2 Elección del método de análisis de la textura

El estudio de las propiedades de superficie de los sesquióxidos lantánidos requiere un conocimiento textural complejo, en orden a una mejor interpretación de las mismas. El análisis de las isotermas de adsorción-desorción de gases permanentes es el método más usual en estudios de textura de sólidos activos. Ahora bien, la elección del tratamiento apropiado entre los descritos en la bibliografía no es simple. La mayoría de los métodos están basados en la idea original de Wheeler, posteriormente desarrollada por Barrett et al. (46). Estos métodos no varían esencialmente entre sí, siendo el de DeBoer et al (47) el de mayor rigor termodinámico. Para su utilización es necesario elegir un sólido patrón específico. En nuestro caso, atendiendo a las razones expuestas en (48), se ha elegido como patrón un óxido

de yterbio calcinado a 1273K durante diez horas, aparentemente no poroso y de análoga naturaleza química a los estudiados en la presente Memoria. Dicho sólido de referencia se representará por  $\text{Yb}_2\text{O}_3^*$ .

El cálculo de la porosidad mediante el método de DeBoer supone el conocimiento de la geometría de los poros. El análisis de los datos que se expondrán en siguientes secciones de la presente Memoria conduce en todos los casos a la forma de cilindros abiertos por ambos extremos, siendo imprescindible una expresión analítica para la variación del grosor estadístico de multicapa con la presión del adsorbato,  $F(t)$ , (49).

## 6. Espectroscopía IR

Los espectros de infrarrojos se registraron en un espectrofotómetro Nicolet, modelo 5DX E, provisto de un interferómetro tipo Michelson (velocidad de barrido del espejo  $0,32 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ), capaz de una resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$  en todo el rango de medida ( $4600\text{-}225 \text{ cm}^{-1}$ ) y de un detector de sulfato de triglicina deuterado (DTGS). Un laser de HeNe se usa como patrón interno de calibrado de longitudes de onda, resultando una precisión en cada medida de  $0,01 \text{ cm}^{-1}$ .

Generalmente, una relación señal/ruido aceptable se ha conseguido por adición de 100 interferogramas. En el caso de muestras envejecidas al ambiente, autosoportadas, se hizo necesario coadicionar 400 interferogramas para obtener una relación señal/ruido aceptable.

Se han empleado pastillas de 13 mm de diámetro, bien autosoportadas, bien dispersando la muestra en KBr. El bromuro potásico empleado fue previamente secado a 873K en una mufla y mantenido en desecador hasta su utilización. Las pastillas autosoportadas se prepararon por compresión a 500 MPa de una fracción seleccionada de partículas de tamaño suficientemente pequeño, dando lugar a densidades entre 20 y  $30 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Se prestó especial atención a la eliminación de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$  atmosféricos, presentes en el recinto de medida; para ello se hizo circular un flujo continuo de nitrógeno ( $30 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ ).

La celda utilizada, figura 9, consiste en una cabeza de vidrio pyrex equipada con ventanas de KBr, provista de una rótula sin grasa, a través de la cual se introduce la muestra en el portapastilla, que, a través de una llave de vacío sin grasa, se puede unir a un sistema de vacío y almacenamiento de gases. El portamuestras, construido en vidrio pyrex, puede deslizarse desde la zona de calefacción a

la de medida. Con dicha celda es posible emplear presiones de fase gaseosa entre una atmósfera y  $10^{-6}$  torr, así como temperaturas de hasta 850K. El sistema descrito es original, no incluye parte metálica alguna y ha sido diseñado y construido por un miembro del Departamento donde se ha realizado el trabajo.

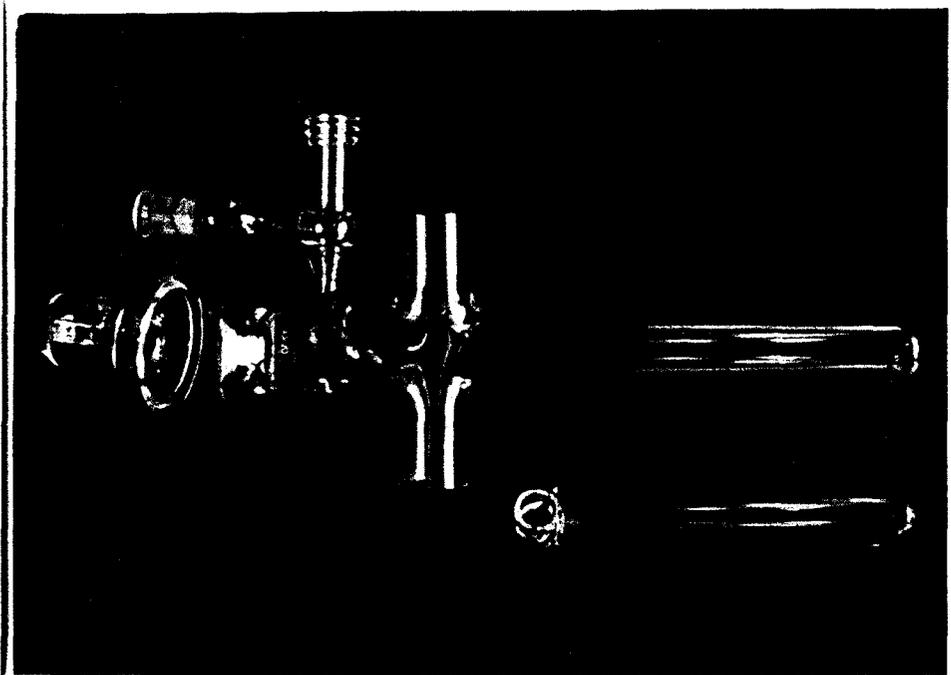


Figura 9.- Fotografía de la celda de IR.

### III. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y CONSIDERACIONES

## 1. Preparación de las sales precursoras y de los óxidos

Las medidas que se relacionan en secciones posteriores se han realizado sobre una serie de óxidos de lutecio obtenidos por calcinación al aire de diversas sales de lutecio.

Estudios previos, realizados en nuestros laboratorios (39-42) y por otros autores (34-38), ponen de manifiesto que los precursores más frecuentes en la obtención de óxidos metálicos mediante descomposición térmica son: hidróxido, carbonato y oxalato. Para la obtención de estas sales se ha partido, en todos los casos, de un óxido de lutecio comercial (Sigma Chemical Company) del 99,9% de pureza.

El oxalato de lutecio fue preparado a través de un método standard (50). El sesquióxido comercial (5 g) se disolvió en 20 cm<sup>3</sup> de una disolución acuosa concentrada de HNO<sub>3</sub>, a una temperatura de 318K, con agitación continua. La solución resultante se llevó a 50 cm<sup>3</sup> con agua bidestilada, añadiéndose a continuación 50 cm<sup>3</sup> de una disolución saturada de ácido oxálico (~0,8M), a temperatura ambiente. El oxalato precipitado se filtró y lavó con agua bidestilada y alcohol etílico, sucesivamente, y, finalmente, fue secado en una estufa a 373K.

La precipitación como carbonato se llevó a cabo siguiendo el método de Salutsky y Quill (51), es decir, por hidrólisis del tricloroacetato. En un exceso de disolución, al 25% en peso, de ácido tricloroacético se disolvió el óxido de lutecio comercial a 333K. La adición de agua bidestilada, volumen final de 250 cm<sup>3</sup>, y calentamiento prolongado durante 8 horas, con agitación continua, a 363K, condujo a la aparición de un precipitado, se mantuvo el sistema en estas condiciones unas dos horas y se enfrió con hielo a continuación. El precipitado obtenido se filtró y lavó con agua bidestilada a 373K. Finalmente, se secó en una estufa a 353K durante 24 horas.

Por último, el sesquióxido de lutecio disuelto en  $\text{HNO}_3$  0,4M se precipitó lentamente con una disolución acuosa de  $\text{NH}_3$  1M, a un pH comprendido entre 6,4-6,7. Una vez completada la precipitación, se añadió un exceso de disolución amoniacal, fijándose el pH final de la disolución en 9,4 (52). El filtrado obtenido se filtró y lavó repetidamente con agua bidestilada, hasta que en las aguas de lavado dió negativa la prueba de los nitratos. Un secado en estufa a 383K concluyó la preparación.

Los óxidos de lutecio se obtuvieron por calcinación al aire, durante seis horas, de estas sales a temperaturas comprendidas entre 823 y 923K.

Todos los reactivos empleados han sido Merck para análisis.

## 2. Caracterización

Las medidas de caracterización se han extendido tanto a los sesquióxidos como a las sales de las que provienen, oxalato, carbonato e hidróxido.

### 2.1 Caracterización del oxalato de lutecio

La figura 10 muestra los diagramas de TG-ATD obtenidos para el oxalato de lutecio, en atmósfera de aire estático, a  $8\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ ; la pérdida total de peso es del 40,6%, fundamentalmente en dos etapas, 345-445 y 605-763K; una pequeña pérdida de peso es, asimismo, observable a temperaturas superiores. La pérdida de peso más importante cuantitativamente no se puede adscribir a un proceso simple, como se deduce del diagrama de DTG que se presenta en la figura 10, en el cual pueden apreciarse un mínimo de dos efectos. Las dos etapas iniciales del diagrama termogravimétrico están asociadas a picos endotérmicos en el diagrama de ATD centrados a 430 y 695K, respectivamente. Un pico fuertemente exotérmico centrado a 725K aparece en el diagrama de ATD asociado con la etapa principal de descomposición. Una banda exotérmica más débil, entre 825 y 930K, posiblemente compuesta de varios efectos sucesivos, podría estar asociada con la pequeña pérdida de peso final.

La descomposición térmica del oxalato se siguió, asimismo, mediante la técnica de DTP, llevada a cabo a una velocidad de  $8\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ , en una atmósfera dinámica de helio, el resultado se muestra en la figura 11. Los productos resultantes de la descomposición fueron  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$ . La eliminación de agua ocurre en dos etapas, una inicial con una velocidad máxima de descomposición a 450K, que se corresponde con el 38,9% del total del agua eliminada; una segunda etapa que origina un pico en el diagrama de DTP a 640K, correspondiente al 56,7% del total, se elimina como paso pre-

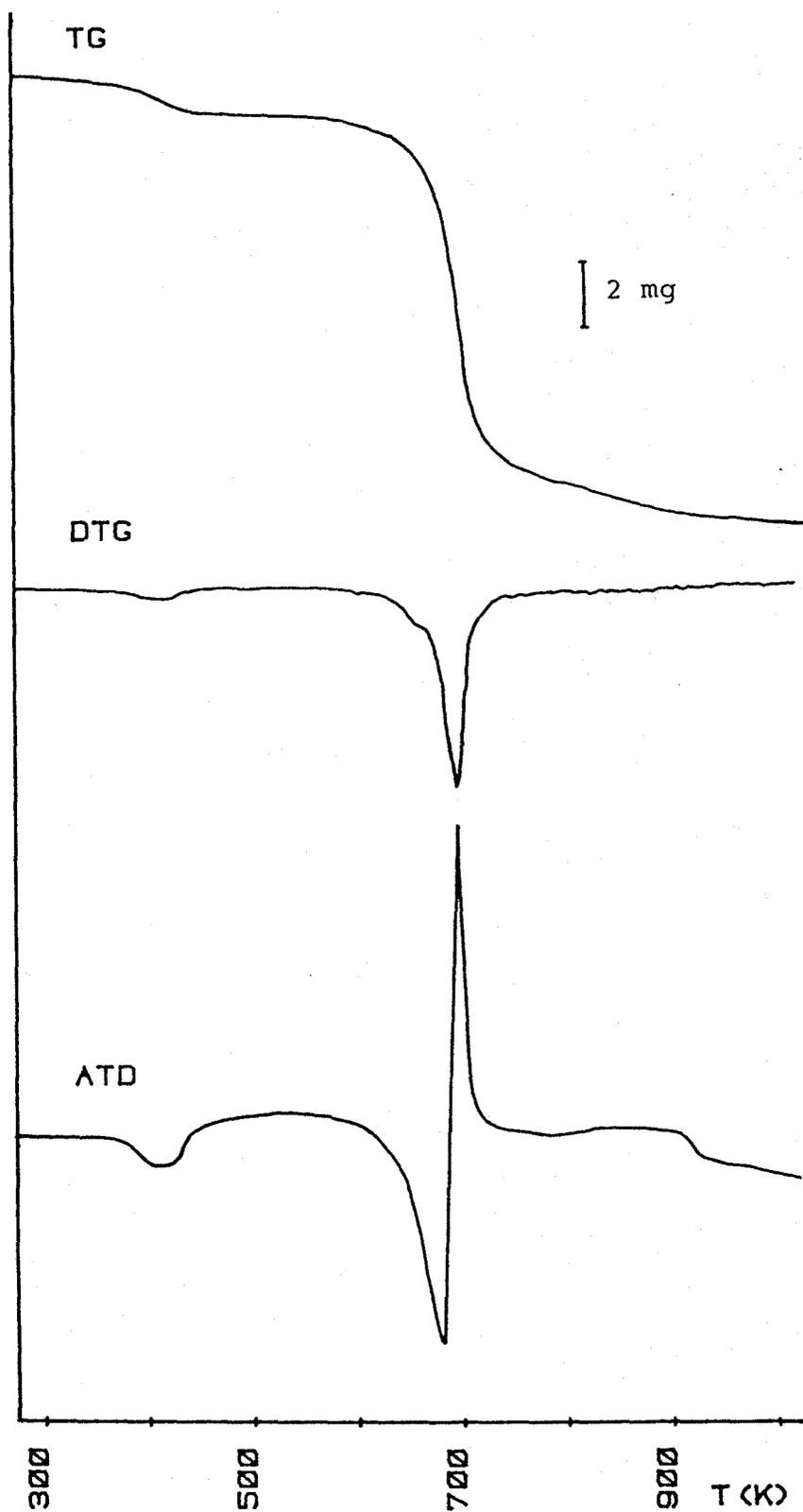


Figura 10.- TG, DTG y ATD del oxalato de lutecio precipitado.

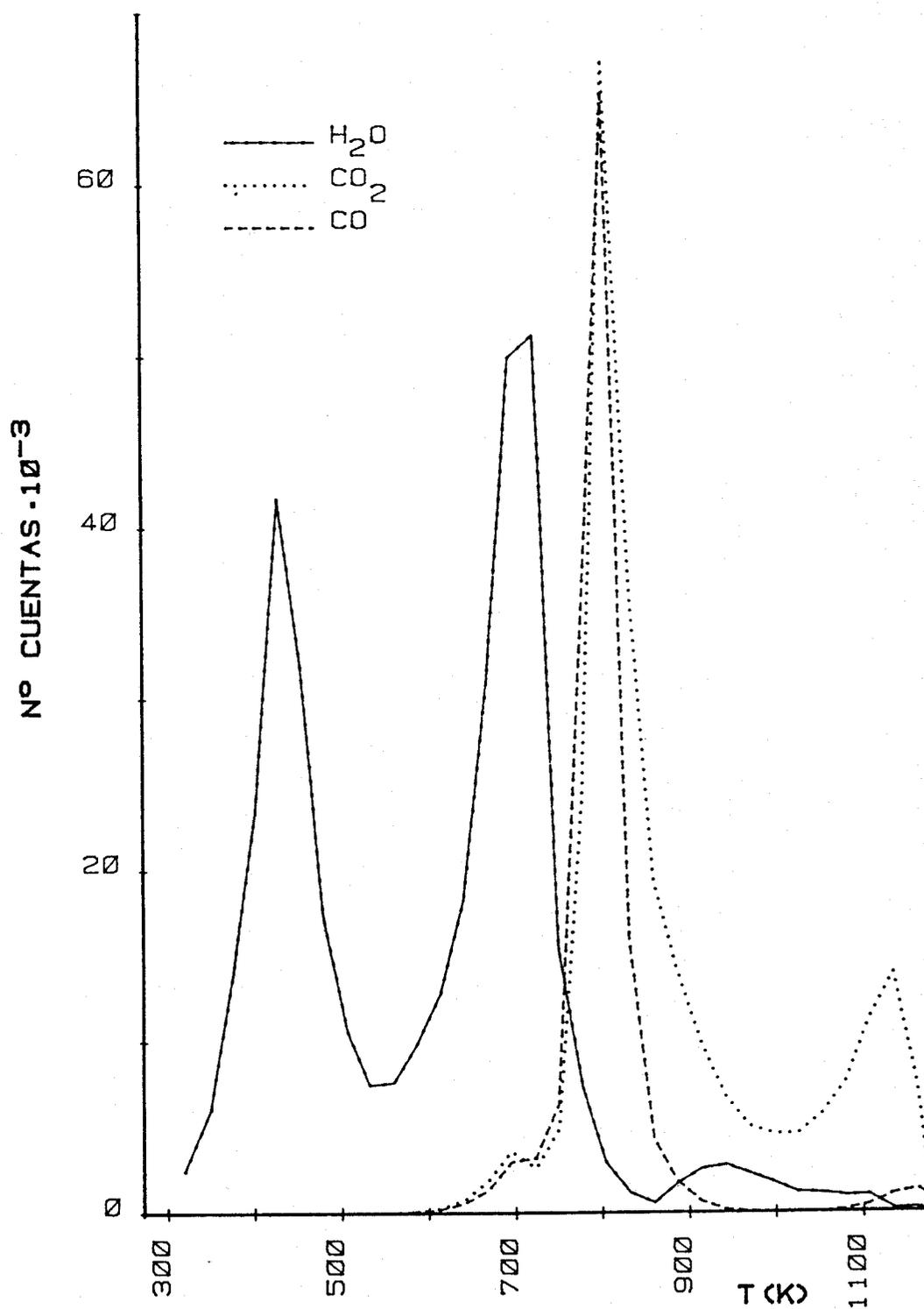
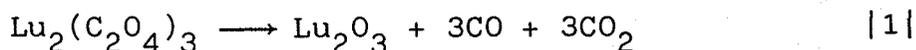


Figura 11.- Diagrama de DTP del oxalato de lutecio precipitado.

vio a la aparición de Co y CO<sub>2</sub> en la fase gaseosa. La aparición de CO y CO<sub>2</sub> en la fase gas, en una relación molar CO/CO<sub>2</sub> = 0,72, ocurre simultáneamente, originando un pico en el diagrama de DTP centrado a 740K.

Los oxalatos anhidros deben descomponerse según la siguiente estequiometría:



La relación molar CO/CO<sub>2</sub> obtenida pone de manifiesto la existencia de la reacción de dismutación del CO de modo simultáneo a la descomposición del oxalato:



hecho que queda explicitado, además, por el ennegrecimiento de las muestras descompuestas en atmósfera inerte.

No obstante, la dismutación de CO durante el proceso de descomposición del oxalato no alcanza la situación de equilibrio.

Teniendo en cuenta que la capacidad calorífica de una sustancia puede expresarse en función de la temperatura como:

$$C_p = a + bT$$

empleando las relaciones termodinámicas usuales puede calcularse la energía libre de formación de un determinado compuesto o elemento, a temperatura determinada, a través de la siguiente relación:

$$\frac{\Delta G_T - \Delta H^\circ}{T} = -a \ln T - \frac{b}{2} T + (B + a) - \frac{A}{T}$$

donde A y B son constantes que resultan de acumular los términos independientes de la temperatura, las cuales, en unión de las constantes a y b, se encuentran tabuladas para C, O<sub>2</sub>, CO y CO<sub>2</sub> (Handbook of Chemistry and Physics, 63RD Edition, 1983).

En la tabla II se presentan los valores calculados para las energías libres de formación de C, O<sub>2</sub>, CO y CO<sub>2</sub>, a 695 y 875K, temperaturas que se han asignado a la dis

TABLA II

Energías libres de formación de C, O<sub>2</sub>, CO y CO<sub>2</sub>, expresadas en kJ·mol<sup>-1</sup>.

	-ΔH°	a·10 <sup>3</sup>	b·10 <sup>6</sup>	A	B·10 <sup>3</sup>	-ΔG <sub>695</sub>	-ΔG <sub>875</sub>
		kJ·K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>					
C	0	17	4	8	98	7	11
O <sub>2</sub>	0	35	1	13	-3	148	190
CO	114	28	5	8	-39	257	298
CO <sub>2</sub>	393	32	22	10	-24	549	595

mutación de CO y a la combustión del carbón producido en la dismutación, respectivamente.

La dismutación de CO a 695K es un proceso termodinámicamente favorecido,  $\Delta G_{695} = -42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , en el que la constante de equilibrio es igual a 1800. Ello corrobora la afirmación anterior en el sentido de que la dismutación de CO no alcanza la situación de equilibrio.

La combustión del carbón depositado a 875K es tá, asimismo, favorecida,  $\Delta G_{875} = -394 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Numerosos trabajos de la bibliografía (33-38, 53-72) se dedican a la obtención y caracterización de oxalatos lantánidos, siendo objeto de controversia la estequiometría de los oxalatos precipitados; asimismo, la etapa final de la descomposición a óxido a través de una fase dioxomonocarbonato no está establecida con precisión. Fuller y Pinkstone (54) identifican los correspondientes dodecahidratos, decahidratos y hexahidratos, obteniendo los elementos más pesados como hexahidratos, conclusión que concuerda con la de Wendlandt para el lutecio (55,56). Barret et al. (69) proponen un número variable, de 4 a 8 moléculas de agua por peso fórmula, para los oxalatos de los elementos más pesados. En la bibliografía (56,71,72) aparecen descripciones de trihi-

dratos (71,72) y dihidratos (56,71,72) como fases intermedias estables de la descomposición de los correspondientes oxalatos hidratados.

La tabla III muestra los valores de pérdida de peso teóricos para las distintas fases descritas en la bibliografía, en unión del obtenido por nosotros para el oxalato precipitado. De estos datos se deduce que la fase precipitada en las condiciones experimentales empleadas por nosotros, ya descritas, se corresponde con la fase trihidrato.

TABLA III

Pérdida de peso de las fases hidratadas descritas en la bibliografía para el oxalato de lutecio.

	$W_{\text{calc.}}(\%)$	$W_{\text{obs.}}(\%)$
$\text{Lu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	44,9	---
$\text{Lu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	40,4	40,6
$\text{Lu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	38,8	---

El diagrama de rayos X, figura 12, se corresponde con el publicada por Barret et al. (69), tabla IV, para un oxalato de lutecio, con un número de moléculas de agua variable, de 4 a 8 por peso fórmula. Hansson (73,74) utilizando difracción de rayos X en monocristales asigna una red triclinica para el oxalato de lutecio, la cual poseería una unidad estructural del tipo  $|\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2|$ , con un número de coordinación para el metal igual a ocho y con los grupos oxalato como ligandos bidentados, figura 13.

La estructura cristalina de los compuestos intermedios de la descomposición se ha estudiado mediante difracción de rayos X. En la figura 12 se presentan los diagramas de difracción obtenidos cuando el oxalato se descom-

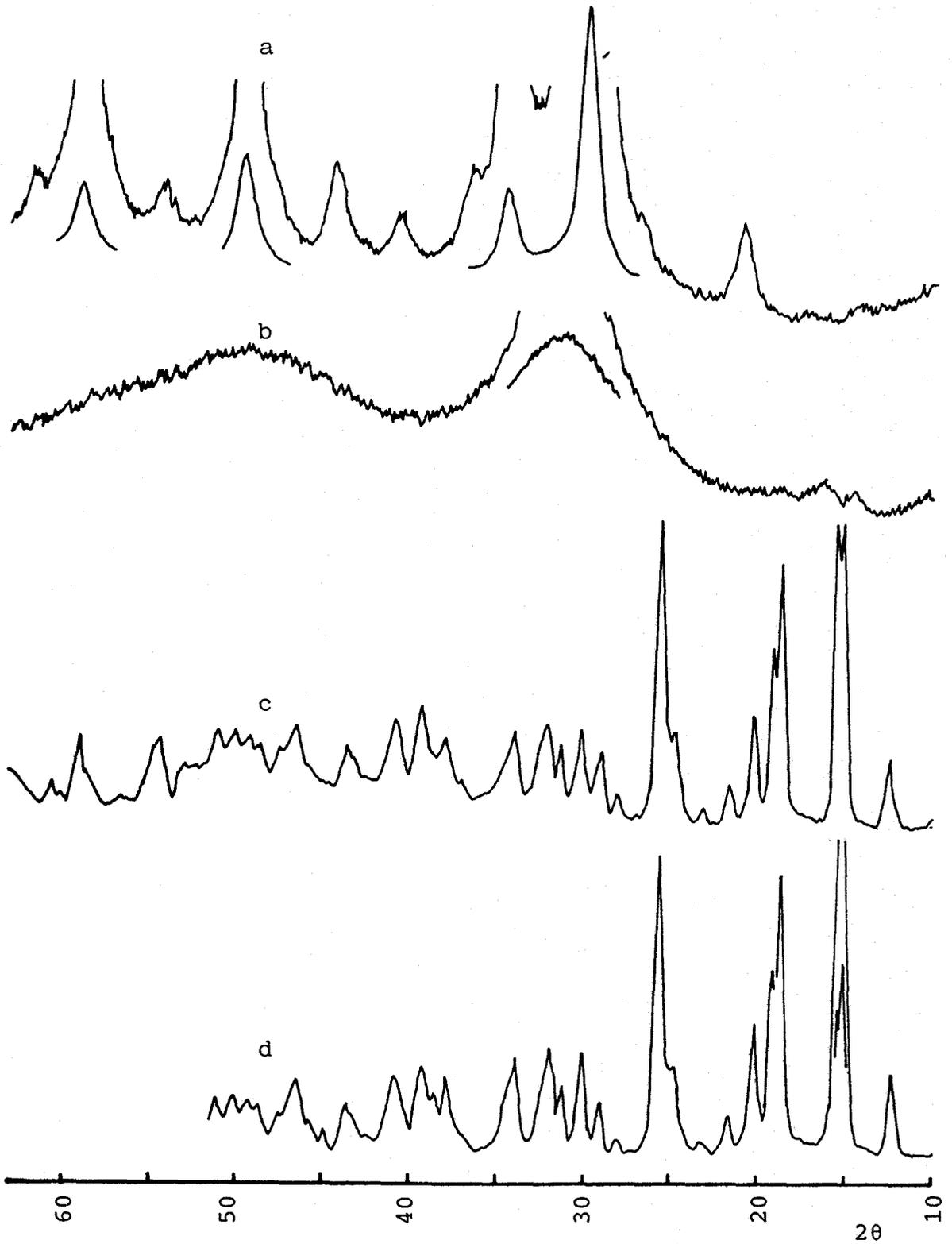


Figura 12.- Diagramas de rayos X del oxalato de lutecio precipitado (d) y activado a: a) 713K; b) 628K; c) 463K.

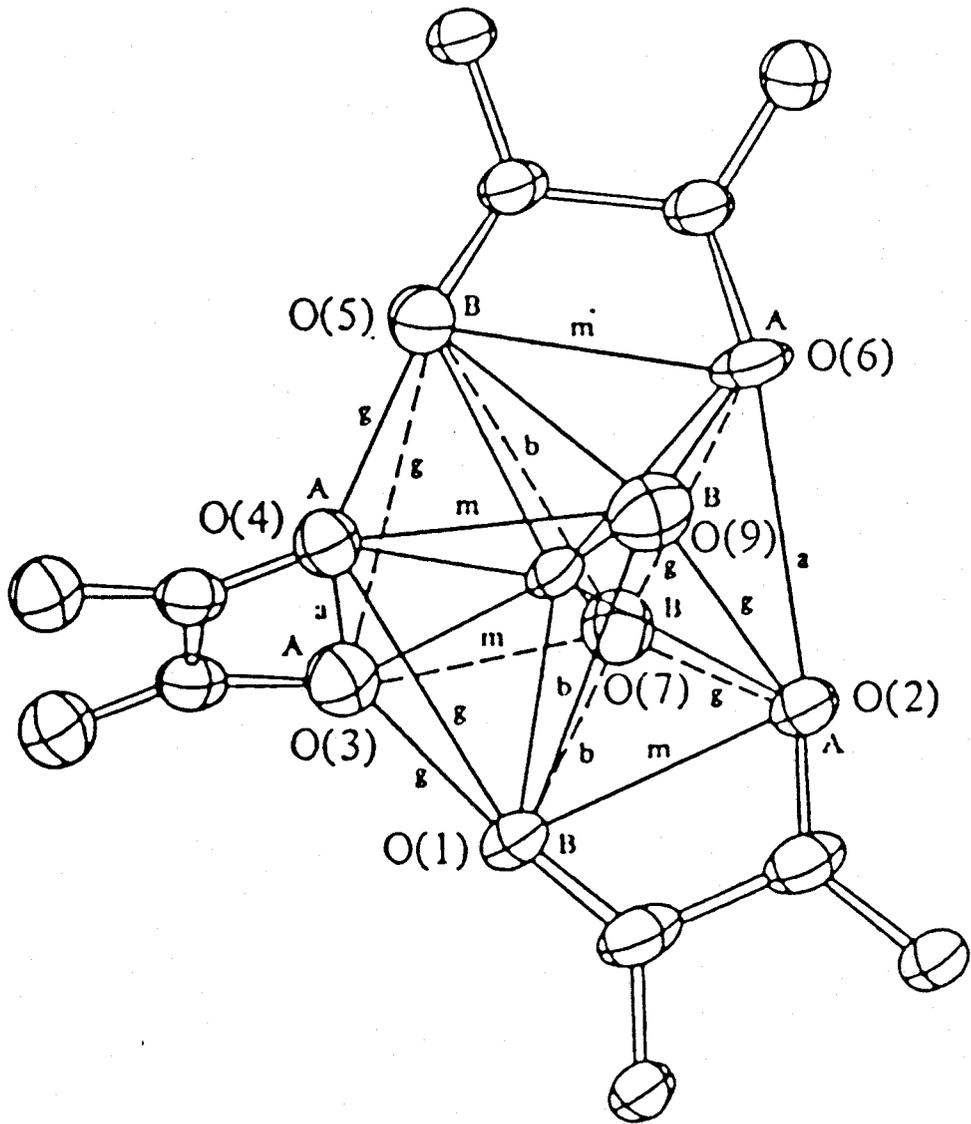


Figura 13.- Estructura cristalina del oxalato de lutecio, según Hansson (73).

pone a 463, 628 y 713K, respectivamente. El calentamiento a 463K conduce a un diagrama de difracción análogo al obtenido para el oxalato precipitado, indicando que la unidad estructural descrita no se altera; el calentamiento a temperaturas superiores conduce a la destrucción de la red, originando un producto amorfo, a 628K, y el posterior crecimiento de cristales de óxido, a 713K. La evolución de los cristales de óxido obtenidos se discutirá en una sección posterior. Es interesante destacar que la descomposición del oxalato de

TABLA IV

Diagramas de DRX del oxalato de lutecio precipitado

I	dÅ*	dÅ <sub>obs.</sub>
débil	9,13	
medio	7,19	7,22
medio-fuerte	5,89	5,901
muy fuerte	5,72	5,748
fuerte	4,77	4,766
medio	4,61	4,654
medio-débil	4,38	4,392
débil	4,11	4,120
medio	3,59	3,601
medio	3,53	
medio	3,46	3,476
débil	3,18	3,195
medio	3,08	3,086
medio-débil	2,97	2,976
medio-fuerte	2,86	2,873
débil	2,81	2,807
medio-débil	2,77	
débil	2,60	2,649
débil	2,37	2,373
débil	2,30	2,296

\* Datos tomados de la referencia 69.

lutecio al correspondiente sesquióxido no puede describirse en base a un mecanismo topotáctico, como se esperaría si pudiera establecerse una relación formal entre ambas estructuras al modo de la propuesta por Caro (75).

Los espectros infrarrojos del oxalato de lutecio precipitado y de los productos de descomposición a 463, 628 y 713K se muestran en la figura 14, presentándose una

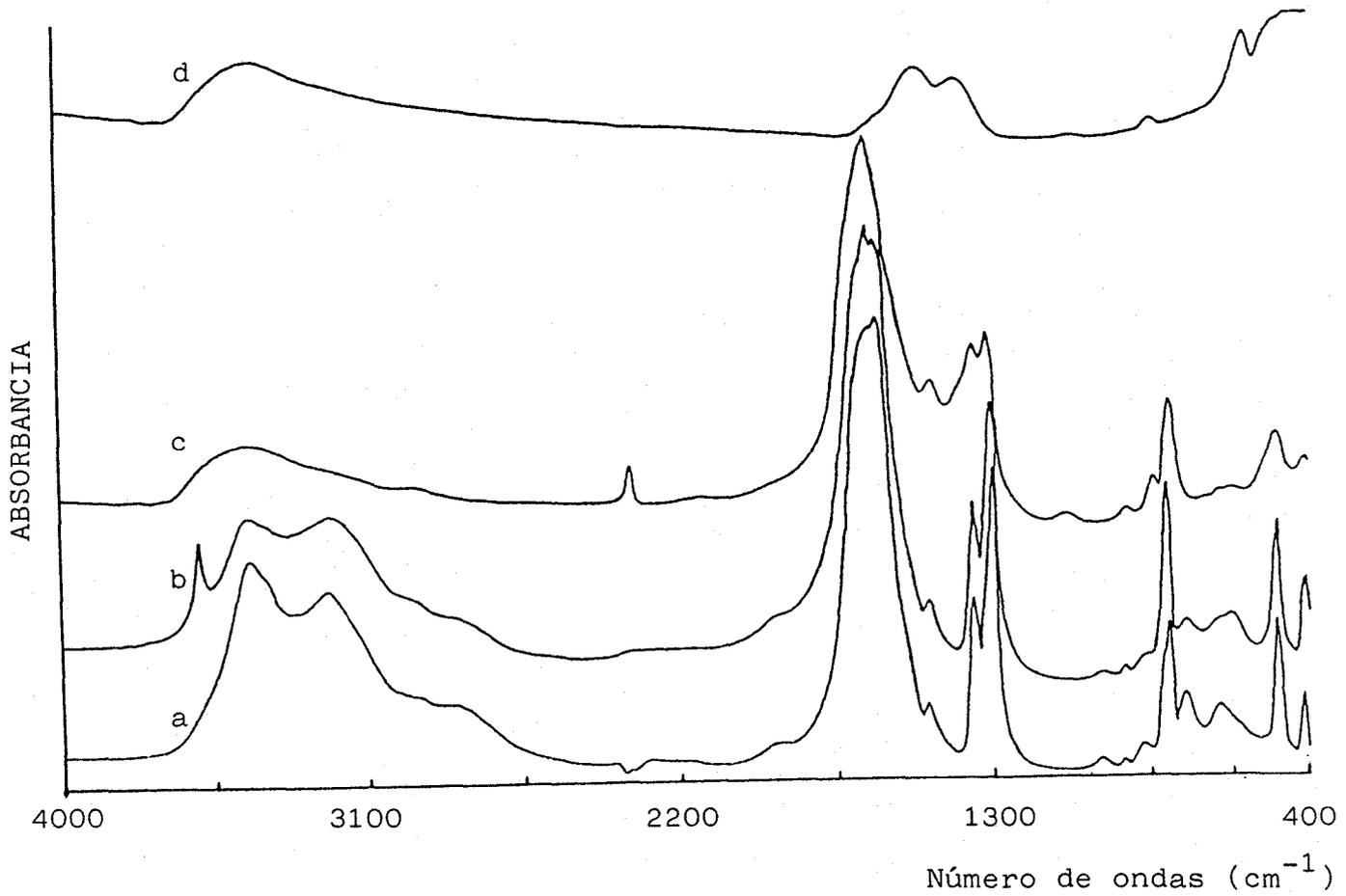


Figura 14.- Espectros de infrarrojo del oxalato de lutecio precipitado (a) y calcinado a: b) 463K; c) 628K; d) 713K.

asignación de las bandas principales en la tabla V. Dicha asignación de las bandas está basada en las que aparecen en (76,77,78), indicando la presencia de grupos oxalato bidentados. El calentamiento a 463K conduce a la disminución de la banda 3440-3400  $\text{cm}^{-1}$ , y a la aparición de un pico agudo centrado a 3596  $\text{cm}^{-1}$ . Este hecho estaría de acuerdo con lo observado por Greinacher et al. (79) para mezclas de agua y disolventes orgánicos, de que la desaparición de los puentes

TABLA V

Asignaciones principales del oxalato de lutecio precipitado.

$\nu(\text{cm}^{-1})$	
1690	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$
1663	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$
1640	
1350	$\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O}) + \delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$
1298	
927	$\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O}) + \delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$
875	
801	$\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O}) + \nu(\text{M}-\text{O})$
749	$\rho_{\text{r}}(\text{H}_2\text{O})$
653	$\nu(\text{M}-\text{OH})$
621	
489	$\nu(\text{M}-\text{O}) + \text{deflexión anillo}$
415	$\rho_{\text{w}}(\text{H}_2\text{O})$

de hidrógeno conduce a un aumento de la frecuencia de stretching y una disminución de la bending, indicando que el agua eliminada inicialmente está formando puentes de hidrógeno con las moléculas de las coordinadas al ión lutecio. La aparición de una banda a 621  $\text{cm}^{-1}$  a expensas de la banda ini-

cial a  $653\text{ cm}^{-1}$ , indicativa de tensiones Lu-OH, apoya esta hipótesis. El calentamiento a 628K mantiene las frecuencias de tensión de los grupos oxalatos, restando únicamente una banda ancha centrada a  $3460\text{ cm}^{-1}$ , indicativa de tensiones OH y de acuerdo con los datos termogravimétricos descritos anteriormente.

El calentamiento a 713K produce un cambio drástico en la morfología del espectro infrarrojo, permanece una banda ancha centrada a  $3430\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a vibraciones de tensión de hidroxilos, una estructura compleja en la que pueden distinguirse quince picos, figura 15, que de acuerdo con McDevitt (80) y Faithful (81) corresponde a  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  en su variedad cúbica y una absorción fuerte, entre  $1700$  y  $1200\text{ cm}^{-1}$ , que puede ser adscrita a especies carbonato adsorbidas sobre la superficie de las partículas de óxido formadas. Atendiendo a las adscripciones de Turcotte et al. (82) cabe destacar la no aparición de especies  $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ .

De los datos anteriores, se deduce que el oxalato de lutecio precipitado es un sólido que cristaliza, dando lugar a una malla triclinica formada por especies  $[\text{Lu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ , con un número de moléculas de agua variable unida mediante puentes de hidrógeno a las moléculas de agua de coordinación. La variabilidad en el agua de hidratación viene determinada por la temperatura inicial de descomposición de los correspondientes hexahidratos, 318-333K, de acuerdo con los datos en (56). La estructura triclinica del oxalato de lutecio, número de coordinación igual a ocho, no admite la descripción formal propuesta por Caro (75) en base a tetraedros  $(\text{OLu}_4)_n$  formando una serie de láminas entre las cuales se sitúa un oxoanión, por lo que la descomposición a óxido no ocurre a través de un mecanismo topotáctico, sino a través de la destrucción de la red, provocada por la eliminación de las dos últimas moléculas de agua. Con ello, en base al radio iónico del lutecio, se provoca un aumento de las repulsiones entre ligandos  $\text{C}_2\text{O}_4^{=}$ , precipitando la destrucción del compuesto, el cual cristaliza inmediatamente de forma fuertemente exotérmica al sesquióxido. Este hecho, como

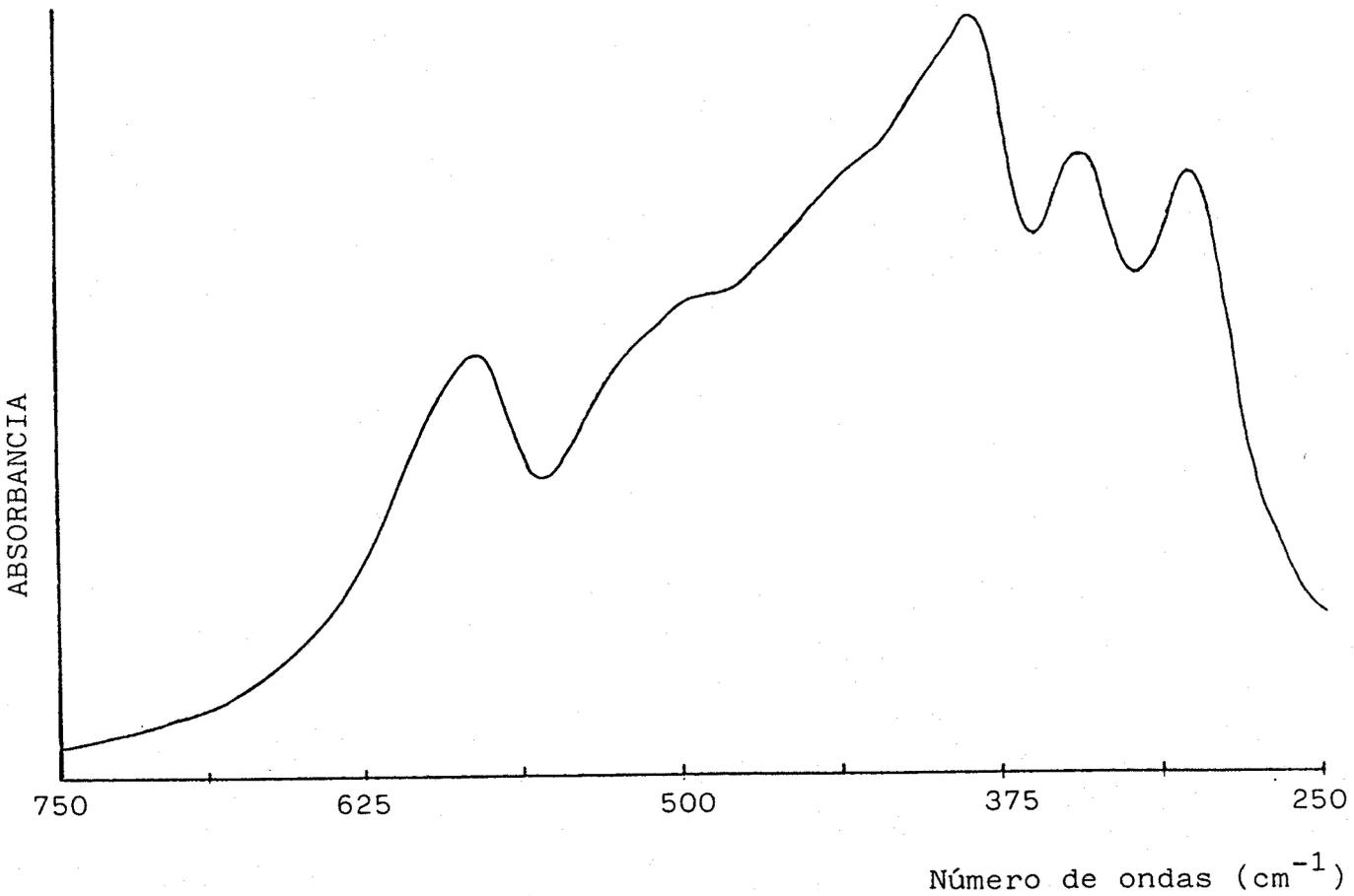
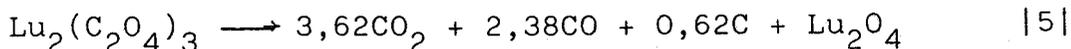
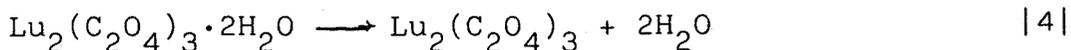
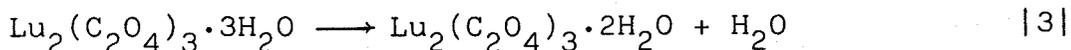


Figura 15.- Espectro infrarrojo, correspondiente a la zona de tensión M-O, del oxalato precipitado calcinado a 713K.

se verá más adelante, influye tanto en la textura como en la reactividad superficial del  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ .

La descomposición del oxalato precipitado puede describirse de acuerdo con el siguiente esquema:



Si la descomposición se realiza en atmósfera de aire estático, juntamente con la reacción |5|, pueden ocurrir las siguientes reacciones:



La reacción |7| tiene lugar en el rango 790-880K, presentando uno o más picos exotérmicos en el diagrama de ATD debido al distinto grado de cristalización del carbón depositado (54). La última pérdida de peso que se observa en el diagrama de TG (825-930K), figura 10, debe ser adscrita a la eliminación del carbón producido al dismutarse el CO y no a la descomposición de un dioxomonocarbonato, como se ha interpretado por algunos autores (60,62).

## 2.2 Caracterización del hidróxido de lutecio

La precipitación con álcalis desde disoluciones que contienen, junto a un catión lantánido, aniones haluros, sulfato, nitrato o carbonato invariablemente ocluye, como impurezas, dichos aniones en el hidróxido precipitado(83). La preparación de óxidos por calcinación de los correspondientes hidróxidos precipitados es desechada en la bibliografía, ya que las impurezas afectan a las propiedades de superficie (23,84), así como a los límites de fase en los sistemas  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  (85). La presencia de iones nitrato ocluidos en los hidróxidos precipitados se ha puesto de manifiesto anteriormente en el caso del yterbio (27,39); no obstante, un estudio detallado de las especies formadas, así como su posterior evolución térmica en orden a establecer las condiciones de influencia de la oclusión de impurezas en las propiedades antes citadas no se ha encontrado en la bibliografía. Un examen detallado de las características del hidróxido precipitado y de los productos de descomposición del mismo se ha realizado mediante análisis térmicos, difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja, en el caso del hidróxido de lutecio.

En la figura 16 se presentan los diagramas de TG-ATD obtenidos para el hidróxido de lutecio en atmósfera de aire estático a  $8\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ ; la pérdida total de peso es del 25,5% no pudiéndose precisarse ninguna especie intermedia definida en base a escalones en el diagrama termogravimétrico. El análisis térmico diferencial presenta seis picos endotérmicos, definidos a 373, 568, 615, 645, 768 y 860K. La complejidad del diagrama termogravimétrico, así como el número de efectos endotérmicos en el diagrama de ATD, tanto como la temperatura a la que aparecen, ponen de manifiesto la presencia de especies distintas a hidróxido.

La descomposición térmica en atmósfera de helio con análisis continuo de los productos que se eliminan,

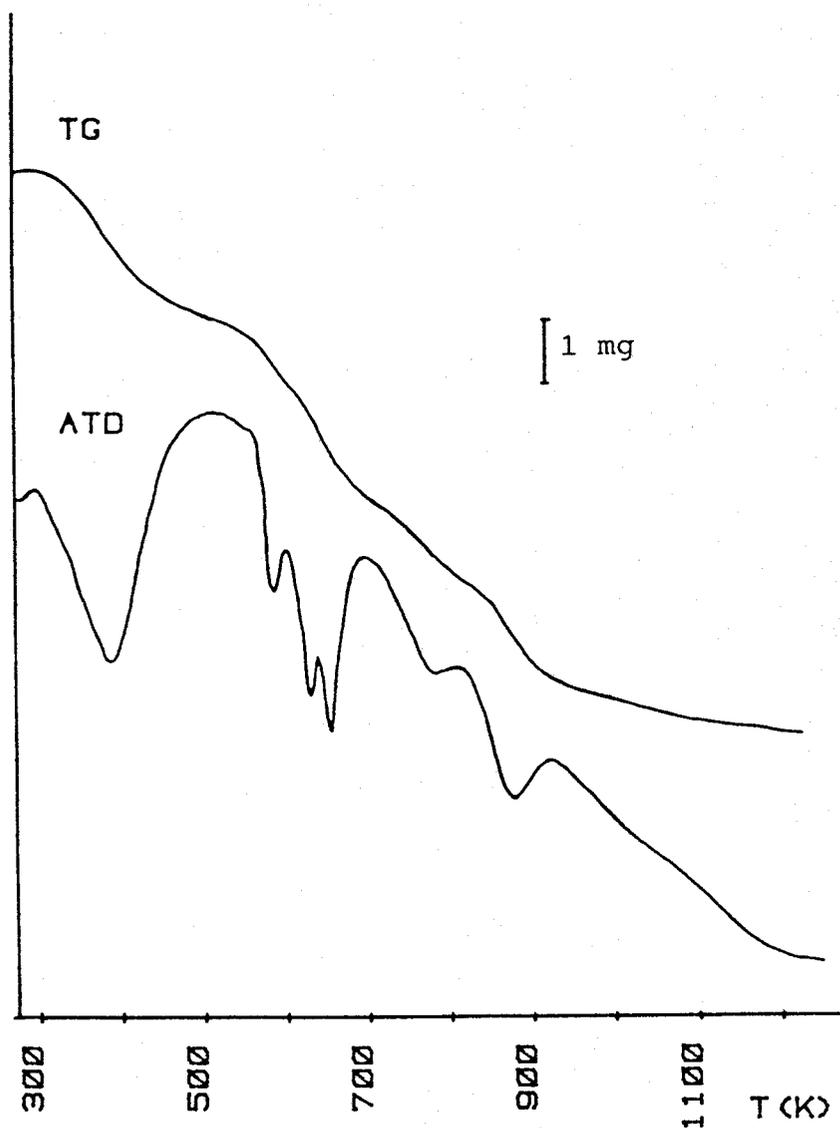


Figura 16.- TG y ATD del hidróxido de lutecio precipitado.

mediante cromatografía gaseosa y espectrometría de masas, se muestran en las figuras 17 y 18, respectivamente. Los productos resultantes de la descomposición fueron  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $NO_2$  y  $NO$ . El diagrama de DTP-EM se realizó utilizando el modo S.I.M. (Selected Ion Monitoring), siguiendo las relaciones m/e iguales a 18, 22, 28, 30, 44 y 46, que se corresponden con fragmentos producidos en el analizador de  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $N_2$ ,  $N_2O$  y  $NO_2$ , permitiendo discriminar entre estos productos. El perfil de descomposición correspondiente a las relaciones m/e 22, 28 y 44 es cualitativamente idéntico y conserva las

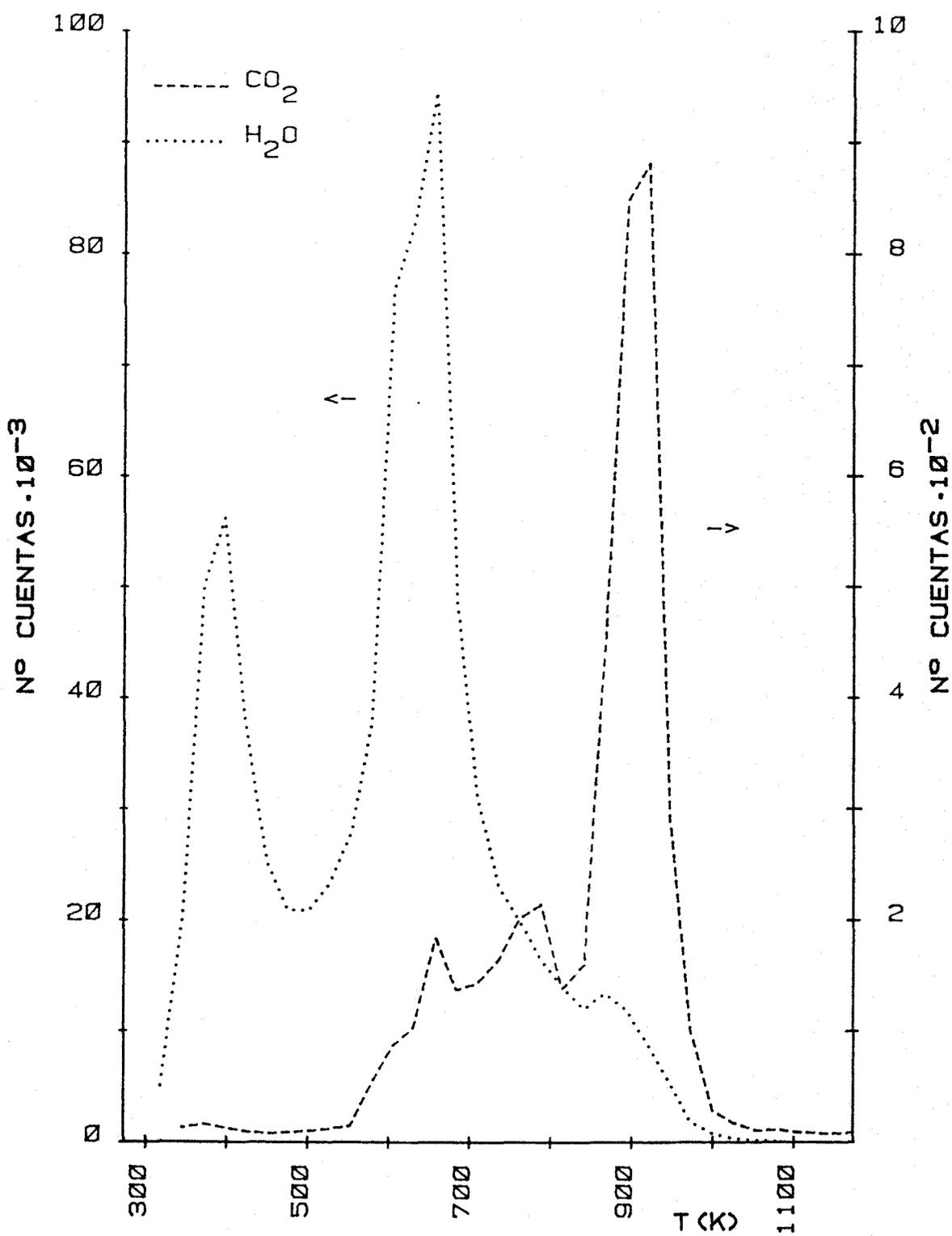


Figura 17.- Diagrama de DTP del hidróxido de lutecio precipitado.

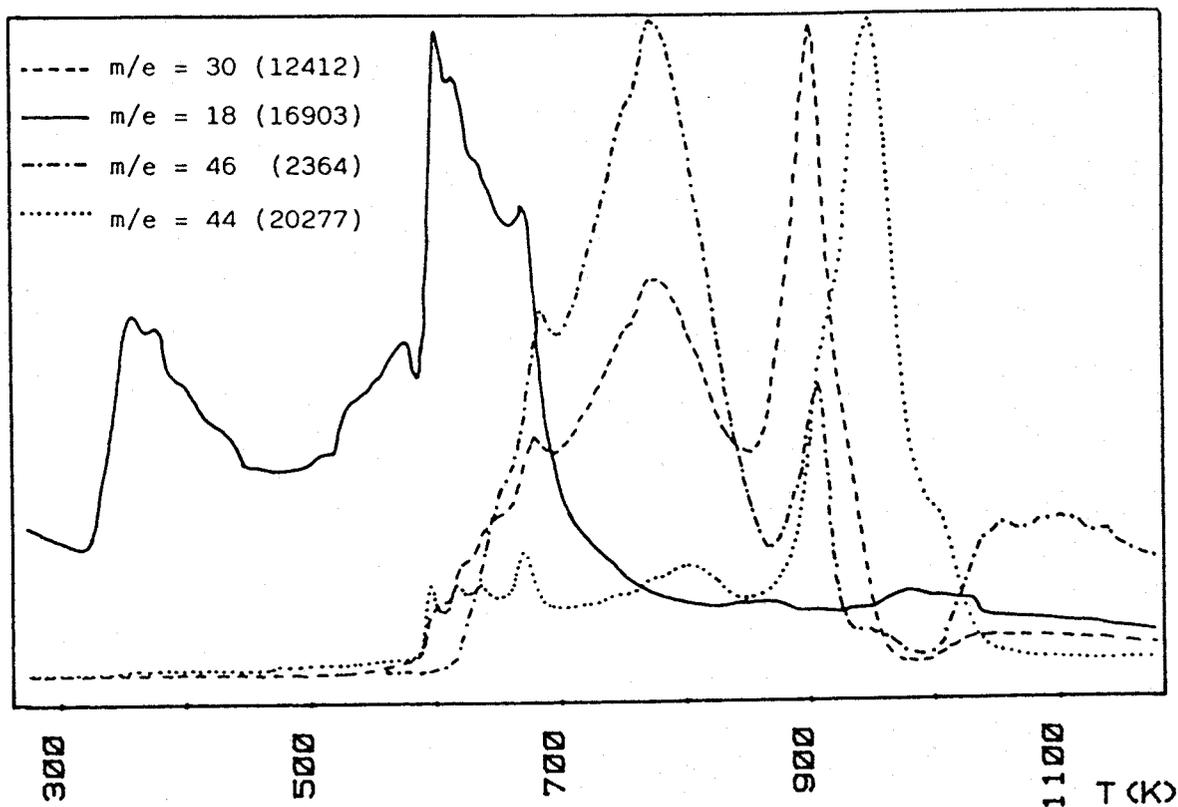


Figura 18.- Diagrama de DTP-EM del hidróxido de lutecio precipitado; entre paréntesis se indica la escala completa para cada relación m/e.

relaciones de intensidades indicadas en el mapa de fragmentación de  $\text{CO}_2$  (86), lo que permite descartar la presencia de  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{CO}$  en los productos de reacción. El mapa de fragmentación de  $\text{NO}_2$  presenta un pico de máxima intensidad, el de  $m/e = 30$  ( $\text{NO}^+$ ), correspondiendo al ión  $\text{NO}_2^+$  ( $m/e = 46$ ) un pico con una intensidad relativa del 27% por lo que cabe asignar los picos centrados a 657 y 744K a  $\text{NO}_2$ , figura 18; el pico centrado a 870K correspondería a una mezcla de  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$ , ya que el pico de máxima intensidad en el mapa de fragmentación de  $\text{NO}$  es el correspondiente a una relación  $m/e = 30$ . La relación molar  $\text{NO}/\text{NO}_2$  para esta última etapa es, aproximadamente, igual a tres. La eliminación de agua ocurre en dos etapas, figura 17, una inicial a baja temperatura, alrededor de 373K, y una segunda que origina un pico ancho con máximos entre 605 y 658K, la primera asignable a agua de hidratación y

la segunda correspondiente a la condensación de hidroxilos. La eliminación de  $\text{CO}_2$ , cuantitativamente menos importante, relación molar  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O} = 0,05$ , tiene lugar a partir de 570K presentando un máximo centrado a 920K.

La pérdida de peso total observada, 25,5%, se aleja considerablemente de la correspondiente a un hidróxido puro, aproximadamente un 12%, máxime si tenemos en cuenta que eliminando la pérdida inicial de agua que podría asignarse a agua de cristalización el producto obtenido aún perderá un 21% de peso. Ello avala la existencia de fases hidroxinitrato y/o hidroxicarbonato de tal modo que los iones nitrato y carbonato ocluidos no pueden considerarse como impureza sino como componentes de fases sólidas de composición definida.

El compuesto precipitado es un sólido amorfo según se deduce del correspondiente experimento de DRX, figura 19. El tratamiento térmico provoca un proceso de cristalización con aparición de una fase incipientemente cristalina a 438K; a temperaturas crecientes se aprecia una evolución de la misma, en un principio aumentando la cristalinidad de la fase y, con posterioridad, originando una descomposición a óxido. Un ligero efecto exotérmico en el diagrama de ATD, figura 16, caracterizado por una deriva de la línea base entre 413 y 473K podría asociarse con este proceso de cristalización. La presencia de especies nitrato y carbonato complica enormemente la identificación de fases en el diagrama de DRX; sin embargo, podríamos considerar, en base a los resultados que se muestran en la figura 23, que las fases hidroxicarbonato formadas son amorfas, correspondiendo las líneas de difracción observadas a fases hidróxido e hidroxinitrato. Haschke (87), estudiando los diagramas de fase  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Ln}(\text{NO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}$ , establece la existencia de fases de composición definida  $\text{Ln}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)$ ,  $\text{Ln}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$  y  $\text{Ln}(\text{OH})_3$ , coexistiendo entre ellas, en función de la concentración de álcali y nitrato, en el medio de reacción; así, en disoluciones ricas en álcali las fases que se obtienen están comprendidas entre  $\text{Ln}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$  y  $\text{Ln}(\text{OH})_3$ . Conclusiones similares se obtuvieron por Haschke y Eyring (88) estudiando el corres

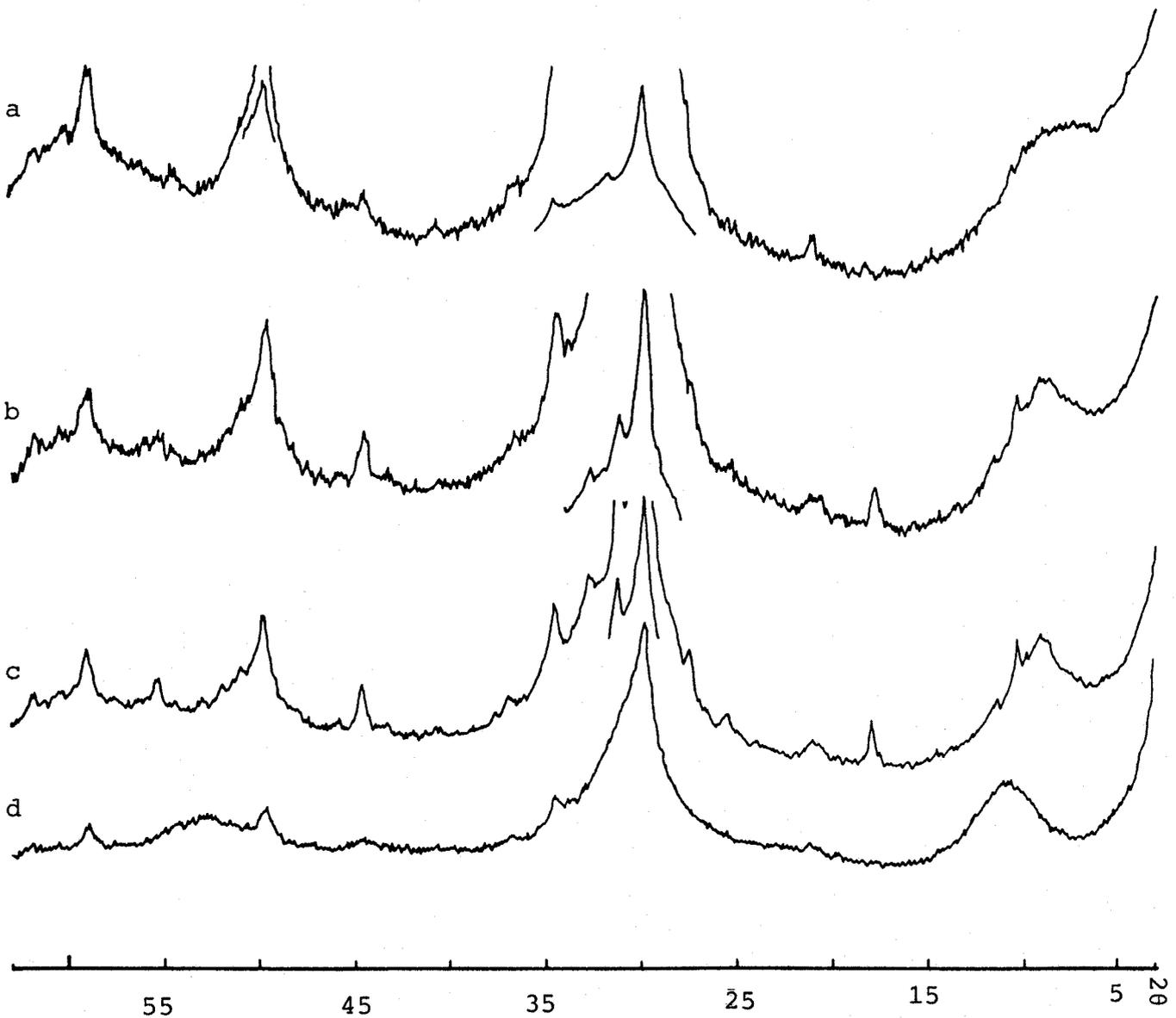


Figura 19.- Diagramas de rayos X del hidróxido de lutecio precipitado y activado a: a) 683K; b) 628K; c) 595K; d) 438K.

pondiente sistema para el praseodimio. Musorin et al. (89) estudiaron la formación topotáctica de hidróxidos de los lan<sup>tan</sup>idos a partir de los cloruros, nitratos y sulfatos, encontrando que la sustitución de especies nitrato y cloruro por grupos hidroxilo es relativamente rápida en disoluciones con una fuerte concentración de álcali. Los datos estructurales aportados por Haschke y Eyring (87,88), así como los resultados de Musorin et al. (89), sugieren una relación estructural entre los hidróxidos y los correspondientes hidroxinitratos. Una estructura formada por capas  $|\text{Ln}(\text{OH})_2|_n^{n+}$  entre las cuales se alojan las especies hidroxilo o nitrato sería consistente con los datos analizados, el valor de la relación molar  $\text{OH}^-/\text{NO}_3^-$  determina la composición de la fase obtenida, produciéndose sustituciones de iones hidroxilo por iones nitrato o viceversa, en función del valor de la relación molar citada. La presencia de iones carbonato en la disolución original causa la aparición de especies hidroxicarbonato, formalmente formadas por capas de  $|\text{LnOH}|_n^{2n+}$  con iones carbonato entre láminas (90-92), en (88) se ponen de manifiesto la coexistencia de fases hidroxinitrato e hidroxicarbonato. En la tabla VI se presentan los diagramas de DRX para la muestra calentada a diversas temperaturas en unión de los datos correspondientes al sesquióxido de lutecio. De los mismos cabe deducir una relación estructural entre el sólido precipitado y el óxido final, lo que está de acuerdo con los datos de la bibliografía.

El mecanismo de la descomposición resulta complejo, dada la variedad de fases en el sólido precipitado aunque de la bibliografía (10,93-97) se infiere en todos los casos la formación de oxisales como especies intermedias, lo cual se corresponde con la relación estructural entre óxidos, hidróxidos e hidroxisales de los lan<sup>tan</sup>idos (75).

El espectro infrarrojo del sólido precipitado y de sus productos de descomposición se muestra en la figura 20. La coincidencia en la zona de tensión de N-O y C-O, entre 1700 y 1150  $\text{cm}^{-1}$ , hace difícil el análisis. Walker y Ferraro (98) han estudiado el espectro infrarrojo de los ni-

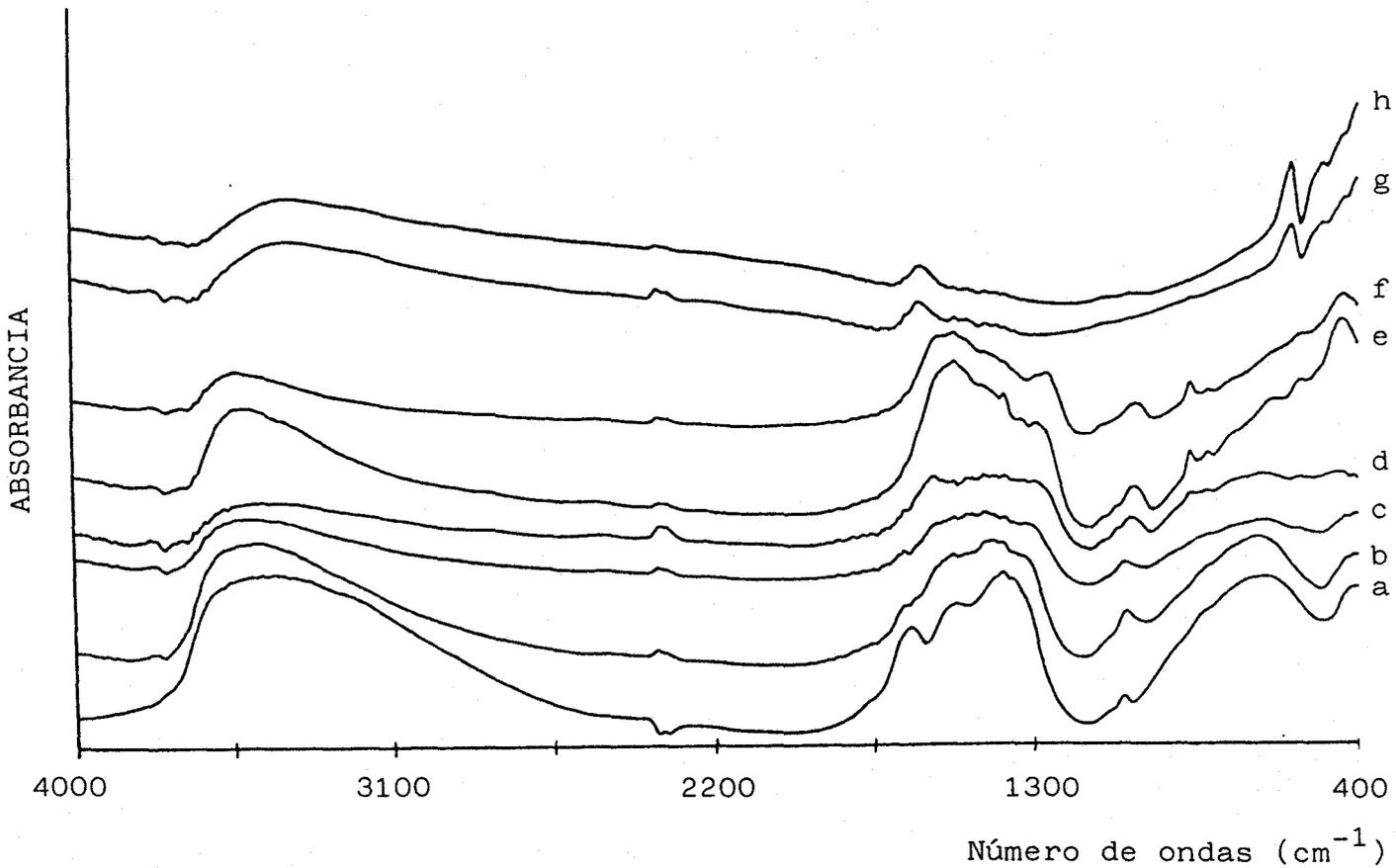


Figura 20.- Espectros de infrarrojo del hidróxido de Lutecio precipitado (a) y calcinado a: b) 438K; c) 548K; d) 595K; e) 628K; f) 683K; g) 818K; h) 913K.

TABLA VI

Espaciados interplanares ( $\text{\AA}$ ), calculados a partir de los diagramas de DRX, de los productos de descomposición del hidróxido precipitado, a diversas temperaturas.

T(K)	438	595	628	673	$\text{Lu}_2\text{O}_3^*$
		9,936	9,881		
	8,192	8,630	8,630		
		4,955	4,980		
		4,230	4,230	4,230	4,25
		3,507			
		3,255			
	2,993	2,993	2,988	2,993	3,001
		2,871	2,872	2,827	2,778
		2,743	2,735		
	2,596	2,596	2,596	2,596	2,598
		2,036	2,032	2,034	2,038
	1,840	1,834	1,836	1,833	1,837
		1,682	1,670	1,682	1,686
	1,567	1,566	1,566	1,567	1,567

\*Datos tomados de las tablas ASTM.

tratos de los elementos lantánidos anhidros, encontrando en el caso del nitrato de lutecio 14 bandas, tabla VII. El hecho, antes comentado, de la existencia de un margen de composición de especies  $\text{Ln}_2(\text{OH})_{6-x}(\text{NO}_3)_x$  complica extraordinariamente el espectro, como puede apreciarse en las muestras calentadas. Si a esto unimos la posibilidad de polimorfismo en los hidroxinitratos y el hecho similar al descrito por Turcotte et al. (82) para los oxicarbonatos, de la variación del espectro infrarrojo en función de la posición relativa del grupo X-O no enlazado con las capas  $|\text{Ln}(\text{OH})_2|_n^{n+}$ , la adscripción de las bandas observadas requiere de un análisis específico más allá del estudio que se desarrolla.

TABLA VII

Espectro de IR del nitrato de lutecio anhidro

$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_4$	$\nu_6$
1370	1060	1610	802
1255	1020	1595	790
1230	995	1578	
		1510	
		1440	
		1409	

De los datos aportados, resulta claramente establecido que la precipitación con álcali desde disoluciones de nitrato conduce a la obtención de fases hidroxinitratos, dependiendo la composición de la misma de la relación molar  $\text{OH}^-/\text{NO}_3^-$ . Asimismo, la presencia de  $\text{CO}_2$  atmosférico disuelto conduce a la coexistencia de hidroxicarbonatos. La descomposición de dichas fases tiene lugar a través de un mecanismo topotáctico, en base a la relación estructural existente entre la fase de partida y el sesquióxido final.

### 2.3 Caracterización del carbonato de lutecio

El carbonato de lutecio se descompone en tres etapas principales: 300-500K, 500-715K y 875-1175K, figura 21, con una pérdida total de peso del 27,1%. El diagrama de ATD presenta tres picos endotérmicos. El primero de ellos, entre 380 y 460K, es fruto de la solapación de, al menos, dos efectos; los dos últimos centrados a 900 y 960K se corresponden con la última pérdida de peso. Un ligero efecto

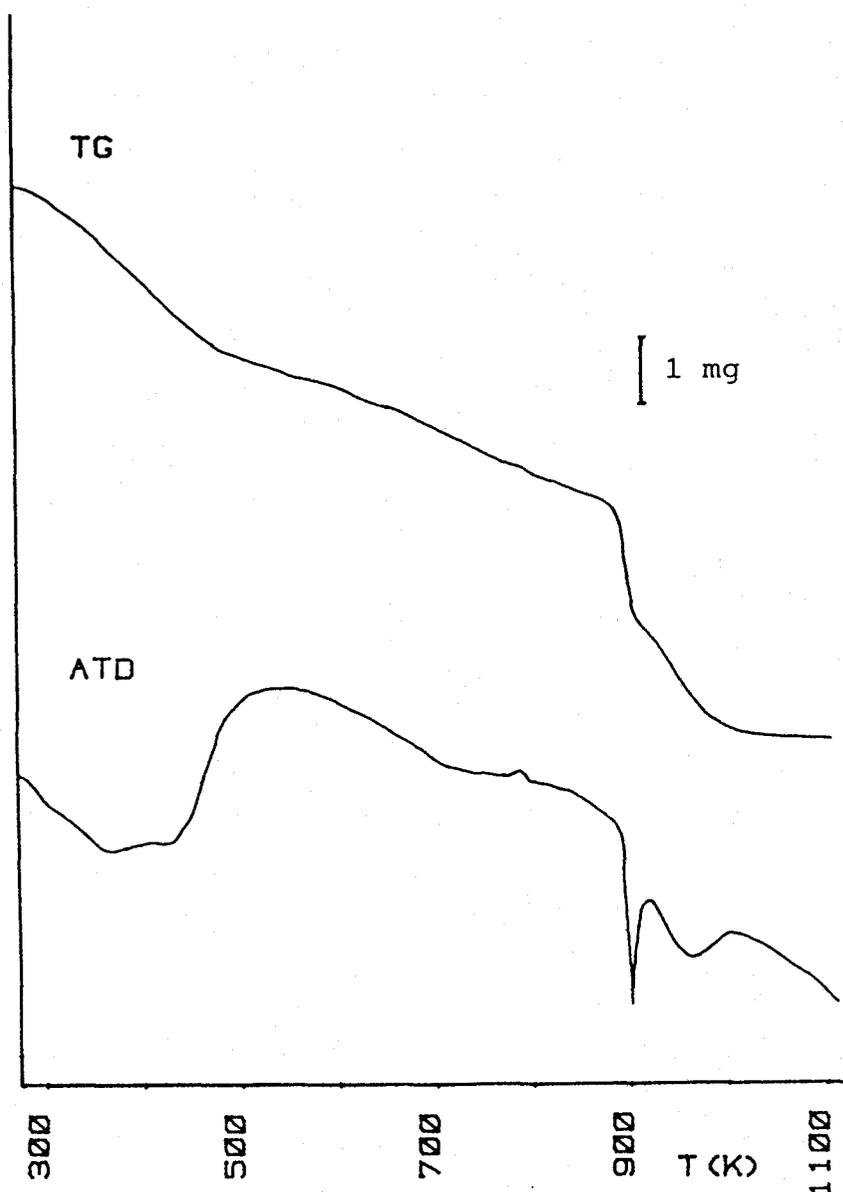
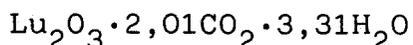


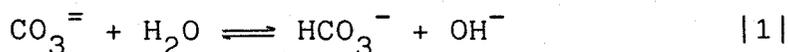
Figura 21.- TG y ATG del carbonato de lutecio precipitado.

exotérmico se aprecia entre 485 y 700K, posiblemente asociable a un reajuste de la estructura que acompaña a la ligera pérdida de peso que se observa en esta etapa.

La descomposición térmica, en atmósfera de helio, conduce a la eliminación de agua y dióxido de carbono en una relación molar igual a 0,605. La eliminación de agua ocurre en dos etapas, figura 22, compuestas a su vez por formas de eliminación solapadas; la primera de ellas, entre 300 y 525K, presenta máximo a 350 y 445K y corresponde, fundamentalmente, a la pérdida de agua de cristalización, la segunda etapa proveniente de la condensación de hidroxilos presenta un máximo a 725K y hombros a 650 y 800K. La eliminación de  $\text{CO}_2$  tiene lugar a partir de temperatura ambiente de un modo gradual, presentando dos picos definidos a 920 y 1000K. El análisis termogravimétrico y los datos cuantitativos obtenidos del experimento de DTP permiten asignar al carbonato precipitado la siguiente fórmula estequiométrica:



En la bibliografía se encuentra gran diversidad de métodos de preparación de carbonatos lantánidos, normales o básicos, tanto por métodos hidrotermales (92,99-104), como por precipitación (51,105-109) o por envejecimiento de hidróxidos en atmósfera de dióxido de carbono (90,110,111). El producto final obtenido es tanto función del método de preparación (90) como del carácter ácido del catión lantánido (110). De acuerdo con los datos publicados en (90,108, 110), los elementos lantánidos más pesados, Dy-Lu, no forman carbonatos normales hidratados cuando se precipitan desde disoluciones, hecho que se explica en base al fuerte carácter básico del ión carbonato el cual sufre una reacción de hidrólisis:



umentando considerablemente, de este modo, la concentración de hidroxilos en disolución. Ello, unido al mayor carácter ácido de los cationes de los elementos más pesados, favorece la formación de sales básicas; los datos de Sastry et al. (109), tabla VIII, son concluyentes en este aspecto.

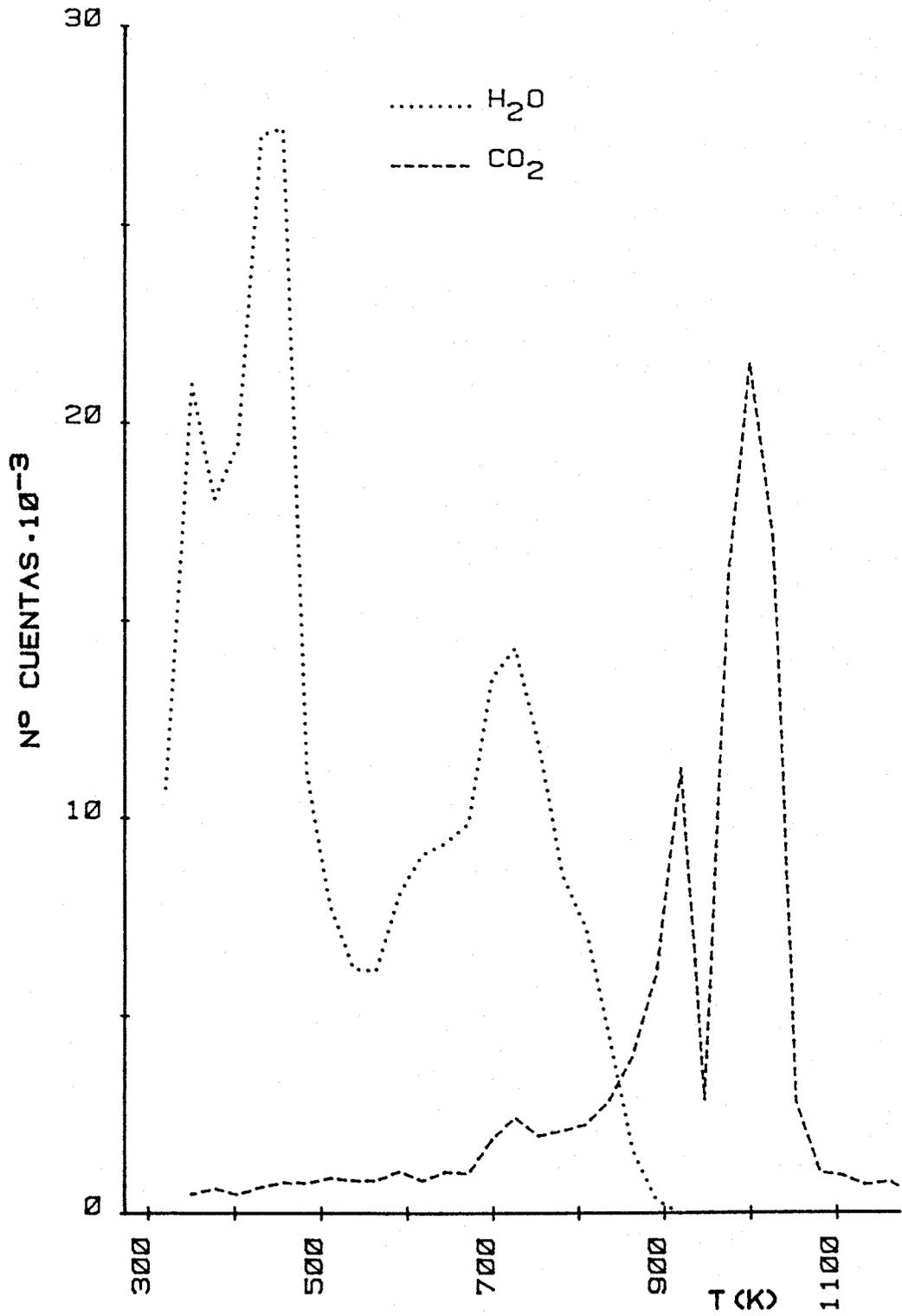


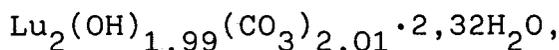
Figura 22.- Diagrama de DTP del carbonato de lutecio precipitado.

TABLA VIII

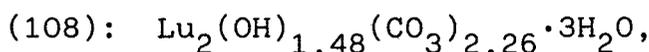
Valor de la relación  $\text{CO}_2/\text{Ln}_2\text{O}_3$  de los carbonatos precipitados en función del método de preparación y la naturaleza del catión lantánido.

$\text{LnCl}_3(\text{aq}) + \text{NaHCO}_3(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{aq}) \longrightarrow \text{Ln}_2(\text{OH})_{2(3-x)}(\text{CO}_3)_x \cdot 2\text{H}_2\text{O}$				
$2\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{Cl}_3\text{O}_2)_3 + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3\text{CO}_2 + 6\text{CHCl}_3 + \text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$				
		Pr	Nd	Tb
$\text{CO}_2/\text{Ln}_2\text{O}_3$	2	3,00	3,00	2,50
$\text{CO}_2/\text{Ln}_2\text{O}_3$	3	2,09	2,02	--

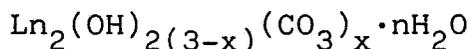
En base a lo anterior, cabe postular que el sólido precipitado responde a una fase de composición:



composición que está de acuerdo con la obtenida por Charles



y Sawyer (106), el cual, a partir de cloruros lantánidos, obtiene mediante hidrólisis de urea, para toda la serie, hidroxicarbonatos de fórmula:



donde x varía entre 2,02 y 2,16 y n entre 0,2 y 0,8.

Los hidroxicarbonatos lantánidos pueden existir en varias formas polimórficas análogas, siendo las más frecuentes las de tipo ancilita y bastnaesita. Caro et al. (110) y Sawyer (106) encuentran que los hidroxicarbonatos precipitados corresponden al tipo ancilita. El hidroxicarbonato de lutecio presente, no obstante, es amorfo como se deduce del diagrama de rayos X, figura 23, permaneciendo amorfo, o microcristalino, hasta 873K. A esta temperatura aparece una fase cristalina. La tabla IX presenta los espaciados

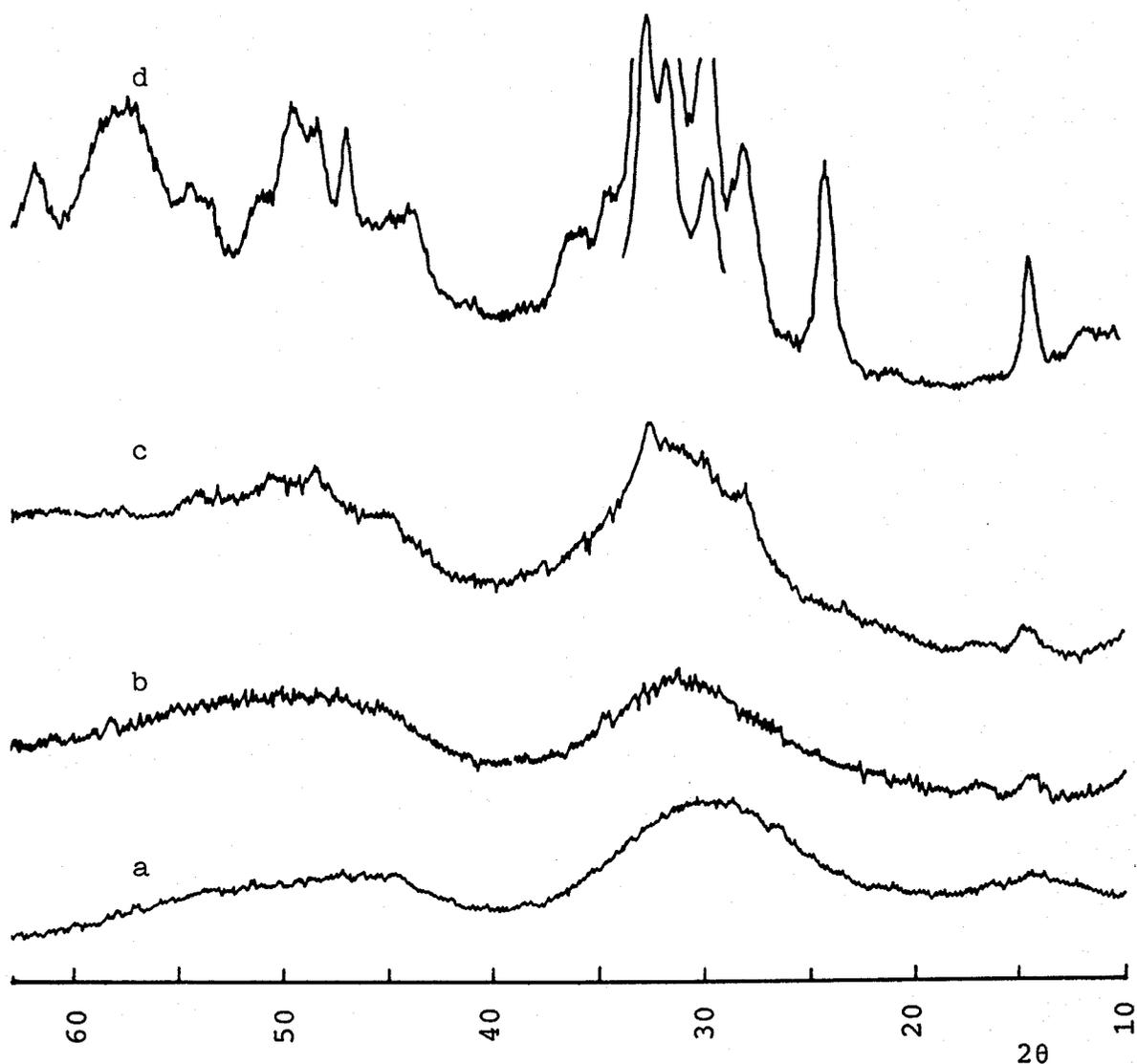


Figura 23.- Diagramas de DRX del carbonato de lutecio precipitado (a) y calcinado a: b) 523K; c) 713K; d) 873K.

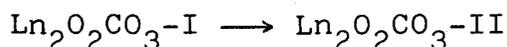
interplanares correspondientes a las líneas de difracción de la figura 23, la cual, en base a las reflexiones que aparecen, puede considerarse como una especie dioxomonocarbonato. Datos bibliográficos acerca de los diagramas en polvo para los oxicarbonatos de lutecio no se han encontrado, por lo que la asignación se hace en base a los datos del dioxomonocarbonato de preseodimio, tabla X. En base a las reflexiones de ángulos bajos puede asociarse el diagrama que se presenta a  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -I polimorfo, correspondiente a la variedad

TABLA IX

Diagrama de rayos X del carbonato de lutecio calcinado a 873K.

I	$d_{\text{obs.}}^{\circ}$
medio-débil	6,151
medio	3,700
medio	3,678
medio-fuerta	3,175
fuerte	2,993
fuerte	2,810
muy fuerte	2,735
fuerte	2,600
medio-fuerte	2,495
medio	2,058
medio	2,023
medio	1,937
medio	1,879
medio	1,841
débil	1,687
fuerte	1,600
medio	1,499

tetragonal, la cual puede considerarse formalmente como capas de la variedad cúbica de los sesquióxidos separadas por iones carbonato; la variedad  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -II se corresponde con una estructura hexagonal, en la cual capas de  $\text{A-Ln}_2\text{O}_3$  están separadas por iones carbonato (82). Turcotte et al. (82) encuentran que la transformación

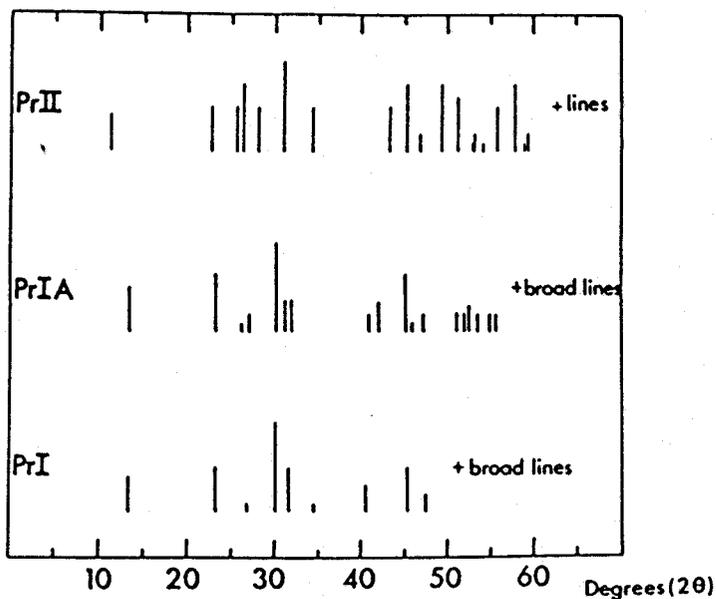


está gobernada por los mismos parámetros que la transformación



no encontrándose por consiguiente la modificación hexagonal

TABLA X

Diagramas de DRX de los polimorfos del  $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ .Valores de  $2\theta$ 

I	IA	II
13,3	13,8	11,7
23,3	23,3	22,5
26,9	26,3	25,4
	27,1	26,3
30,0	30,4	28,3
31,7	31,3	30,8
34,6	32,1	
40,4	40,8	34,2
	42,1	
45,0	45,0	43,3
	45,8	45,0
47,5	47,1	46,7
	50,8	49,2
	51,7	50,8
	52,5	52,9
	53,3	54,2
	55,0	
	55,8	55,8
		57,9
		58,8
		59,2

de los dioxomonocarbonato en los miembros más pesados de la serie, hecho que apoya la asignación del diagrama de la figura 23 a la variedad tetragonal.

La estructura de los dioxomonocarbonato lan<sub>n</sub> tánidos se muestra en la figura 24. Para esta estructura,

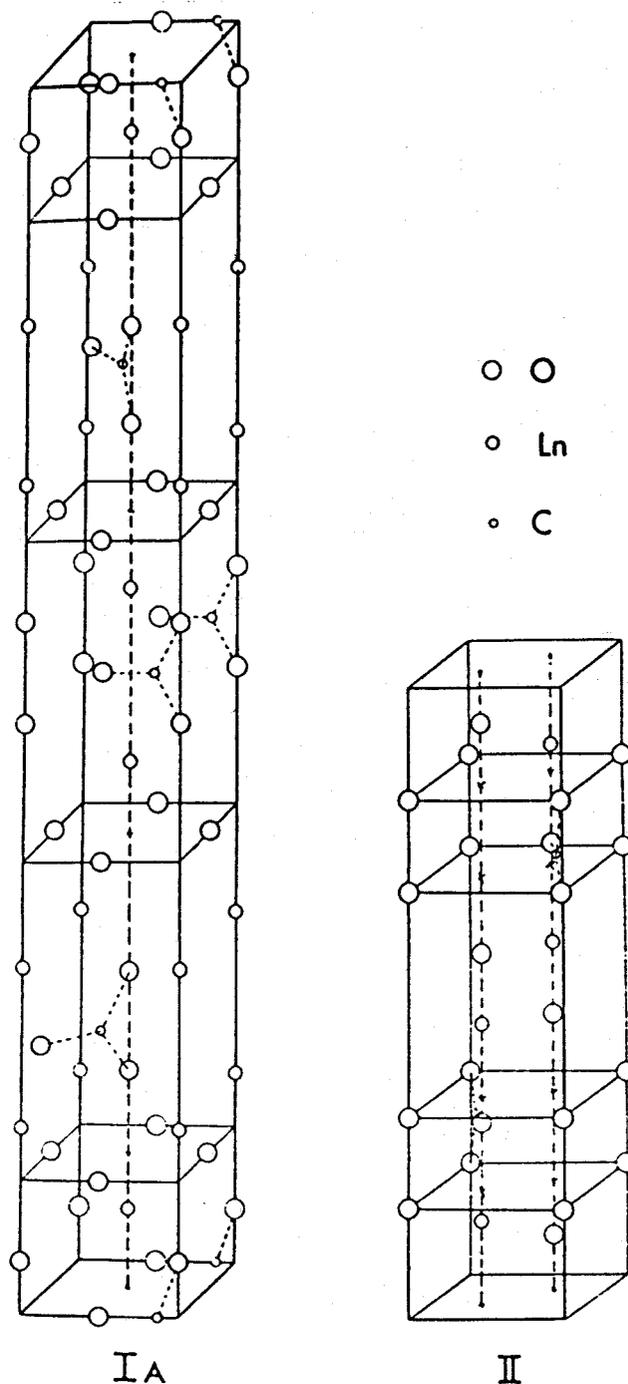


Figura 24.- Representación de la estructura cristalina propuesta para los dioxomonocarbonatos tipos IA y II.

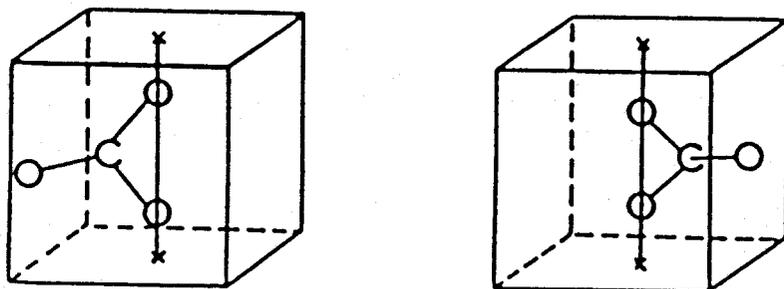


Figura 25.- Orientaciones posibles del grupo  $\text{CO}_3^=$  en la estructura I- $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ .

isoestructural con la propuesta por Lagercrantz y Sillen (112) para el  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CO}_3$ , la posición de los grupos carbonato no se conoce.

La celda unidad de la estructura del tipo I es la mitad de la que se representa en la figura 24 y, aunque la situación propuesta del grupo carbonato destruye la simetría cuaternari, la celda puede considerarse como pseudo tetragonal. En esta estructura, todos los grupos carbonato tienen dos oxígenos sobre uno de los ejes cuaternarios de la distribución tetragonal de átomos metálicos; hay, por consiguiente, dos posibles posiciones para el tercer oxígeno, bien en el centro de una cara o sobre la diagonal, figura 25. Si consideramos una distorsión monoclinica de la red, es evidente que pueden existir tres posibles orientaciones para los grupos carbonato, figura 26, dos diagonales y una facial.

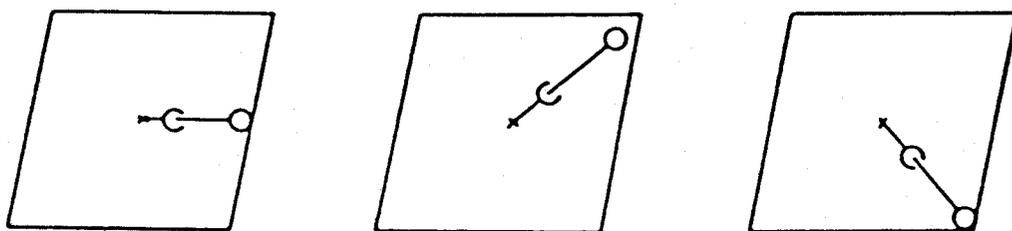


Figura 26.- Orientaciones posibles del grupo  $\text{CO}_3^=$  en la estructura IA- $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ .

Los espectros de infrarrojo, figura 27, corresponden al hidroxicarbonato obtenido y a sus productos de descomposición a 383, 523, 713 y 873K. En las tablas XI y XIV se muestran los datos de la bibliografía relativos a las frecuencias de vibración de iones carbonato, especial-

TABLA XI

Espectro de infrarrojo de  $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 

Metal	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	Bandas adicionales
Y	1087	862	1420	760	3400
	1062	846	1450	683	1630
		835	1500		
			1540		
Nd	1070	863	1410	782	3450
		834	1480	761	
				730	
				685	

TABLA XII

Espectro de infrarrojo de  $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 

Metal	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	Bandas adicionales
Nd	1080	847	1340	748	3200, 3300
			1370	675	1630
			1470		
La	1075	860	1330	743	3200, 3400
		850	1360	675	1650
			1460		
Pr		845	1360	745	3200, 3500
			1460		

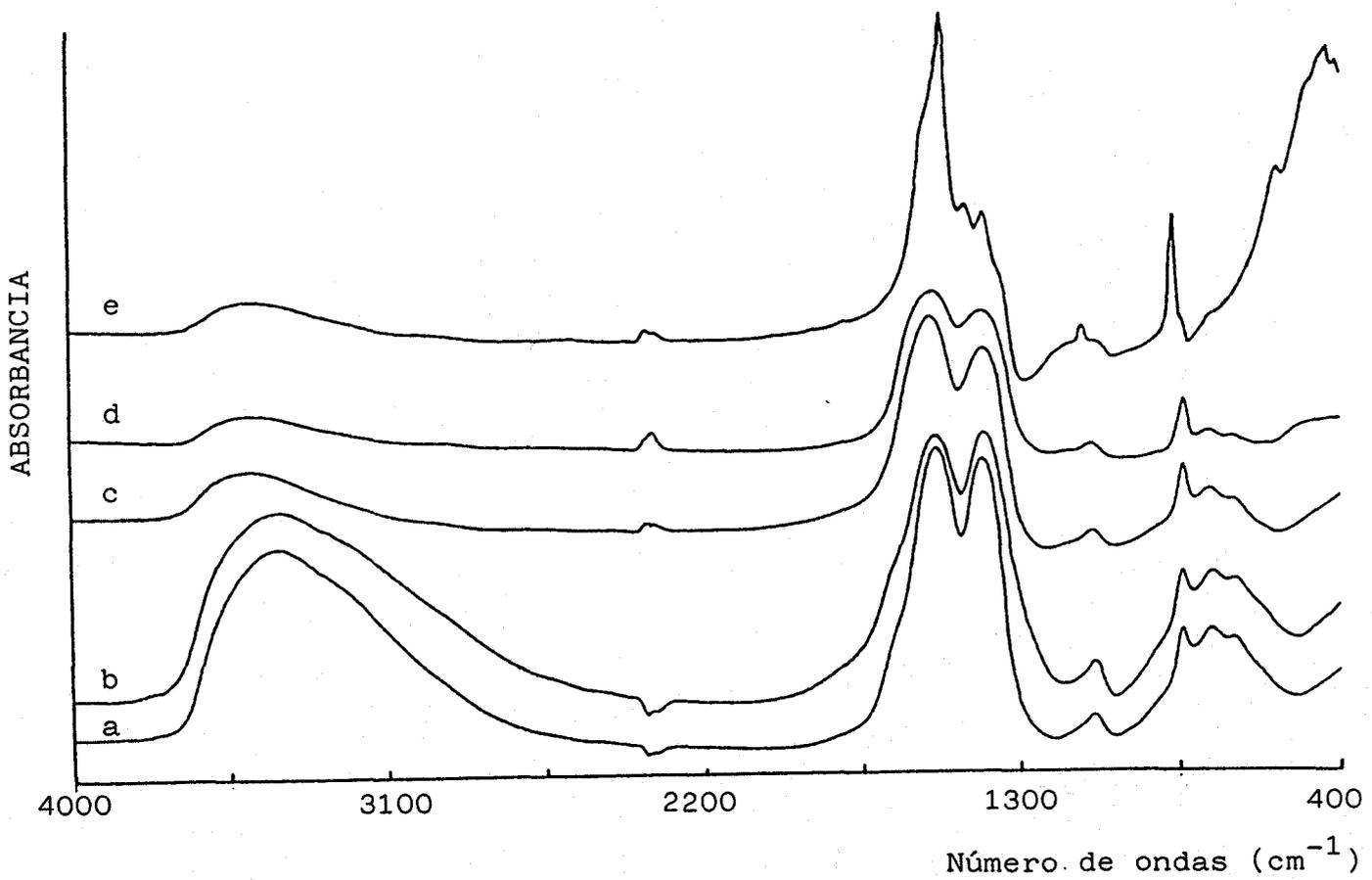


Figura 27.- Espectros de infrarrojo del carbonato de lute-  
cio precipitado (a) y calcinado a: b) 383K;  
c) 523K; d) 713K; e) 873K.

TABLA XIII

Espectro de infrarrojo de  $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2(3-x)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 

Metal	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	Bandas adicionales
Pr	1075	855	1330	720	3425
		810	1420	710	1800, 1770
			1495	693	
Nd	1078	856	1425	723	3450
		810	1495	712	1850, 1770
				697	
Sm	1080	855	1410	722	3500
		815	1490	698	2550
					1810, 1790
Tb	1087	890	1430	722	3550
		852	1520	705	2550
		822			1815, 1790
		790			
Dy	1080	897	1430	723	3550
		850	1510	708	2560
		830			1825, 1795
		800			

mente en el caso de los lantánidos. El espectro de infrarrojo correspondiente al sólido precipitado, tabla XV, coincide con el propuesto en (113) para un carbonato de lutecio anhidro; no obstante, el desdoblamiento de  $\nu_3$ ,  $100-130 \text{ cm}^{-1}$ , que se observa en los datos de Goldsmith y Ross (113), tabla XIV, es sensiblemente mayor que el observado por Caro et al. (114), tablas XI y XIII. El método de preparación seguido en (113) conduce, en el caso de los elementos más pesados, a la obtención de hidroxicarbonatos (109), por lo que, al menos en el caso de los elementos más pesados, el espectro publicado debe corresponder a especies hidroxicarbonato, hecho que viene avalado por la consideración en (113) de que el contenido en metal no se relaciona con el carbonato puro. Cuando la muestra sufre un calentamiento a 523K las bandas a  $3225$  y  $1630 \text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a la vibración de tensión de grupos hidroxilo y a la flexión H-OH, respectivamente, en agua molecular, desaparecen. La

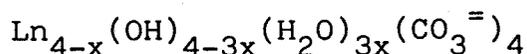
TABLA XIV

Espectros de infrarrojo de los carbonatos lantánidos hidratados y anhidros.

Metal	Hidratados				Anhidros			
	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$
			1480	720			1490	718
La	1060 1058	847 870	1385 1460	690 745	1062	850 878	1395 1550	687 720
Ce	1073, 1086	848	1400 1350	717 677 650	1055	852	1460 1370	680
Pr	1063	840	1480 1385 1490	730 680 740	1068	840	1490 1400 1495	730 690 735
Nd	1070	841	1395 1500	685 743	1065	840	1395 1500	690 730
Sm	1070	845	1400 1500	685 733	1065	840	1400 1496	690 730
Eu	1065	846	1390 1500	690 740	1060	845	1388 1500	690 730
Gd	1070	848	1395 1500	690 740	1063	846	1390 1500	695 736
Tb	1070	850	1390 1510	690 745	1065	847	1390 1520	695 745
Dy	1075	840	1390 1520	685 745	1073	835	1400 1520	695 742
Ho	1070	848	1390 1518	690 750	1070	850	1398 1530	696 750
Er	1075	840	1390 1520	685 752	1075	840	1400 1525	700 746
Tm	1075	840	1385 1525	693 755	1070	840	1403 1530	695 755
Yb	1080	840	1395 1520	685 752	1077	832	1400 1530	700 746
Lu	1075	840	1395 1510	690 745	1075	840	1400 1530	695 740
Y	1070	850	1390	690	1068	853	1390	695

misma viene acompañada por un desplazamiento de la banda a  $1534 \text{ cm}^{-1}$ , así como de una vibración en la intensidad relativa de los dos componentes de la vibración  $\nu_3$ , así como de un desdoblamiento de la vibración  $\nu_1$  y un aumento considerable de la intensidad de la vibración  $\nu_2$ . El desdoblamiento del modo  $\nu_1$  es análogo al producido en la variedad aragonito del carbonato de calcio, lo cual implica, de acuerdo

con Davydov (115), un sitio de simetría  $C_s$  en la red de hidroxicarbonato. En estas condiciones la vibración  $\nu_1$ , prohibida para una simetría  $D_3$ , puede descomponerse en dos componentes  $A_{2u}$  y  $B_{2u}$  polarizadas en las direcciones X e Y, respectivamente. Sawyer et al. (107) sugieren, a partir de la reacción entre el volumen de la celda unidad para  $\text{Ln}(\text{OH})(\text{CO}_3)$  y el radio del catión lantánido, una cierta variabilidad en la composición de las fases hidroxicarbonatos, existiendo un rango de composición de las fases preparadas, las cuales se pueden discutir como:



Debido a ello existirían algunas moléculas de agua que pertenecerían a la estructura y el agua de hidratación podría afectar al espectro infrarrojo de los hidroxicarbonatos lantánidos, hecho puesto de manifiesto anteriormente por Buijs y Schutte (116,117) para los carbonatos de sodio y potasio. La pérdida de agua estructural del hidroxicarbonato precipitado, produciendo las alteraciones descritas en el espectro de infrarrojo. El efecto exotérmico observado en el diagrama de ATD, figura 21, y la eliminación de  $\text{CO}_2$  desde bajas temperaturas justificaría la presencia de agua estructural en el sólido precipitado. La relación sugerida por Dexpert et al. (90) entre las estructuras A- $\text{LnOHCO}_3$  y aragonito permite la asignación de un sitio de simetría  $C_s$  para el ión carbonato en el compuesto obtenido al calentar a 823K el hidroxicarbonato precipitado. Por otra parte, la asignación de una estructura tipo ancilita es coherente con los datos del diagrama de fases  $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , publicados recientemente por Tareen et al. (101,102), los cuales no encuentran la variedad B- $\text{LnOHCO}_3$  para los elementos más pesados en función del tamaño del catión lantánido.

El calentamiento a 873K produce un espectro marcadamente diferente del correspondiente a calentamientos más suaves, figura 27 y tabla XV. El espectro se corresponde con el publicado por Turcotte et al. (82) para los dioxomonocarbonatos lantánidos, figura 28. Como previamente se ha discutido, en base a los diagramas de DRX, la especie ob

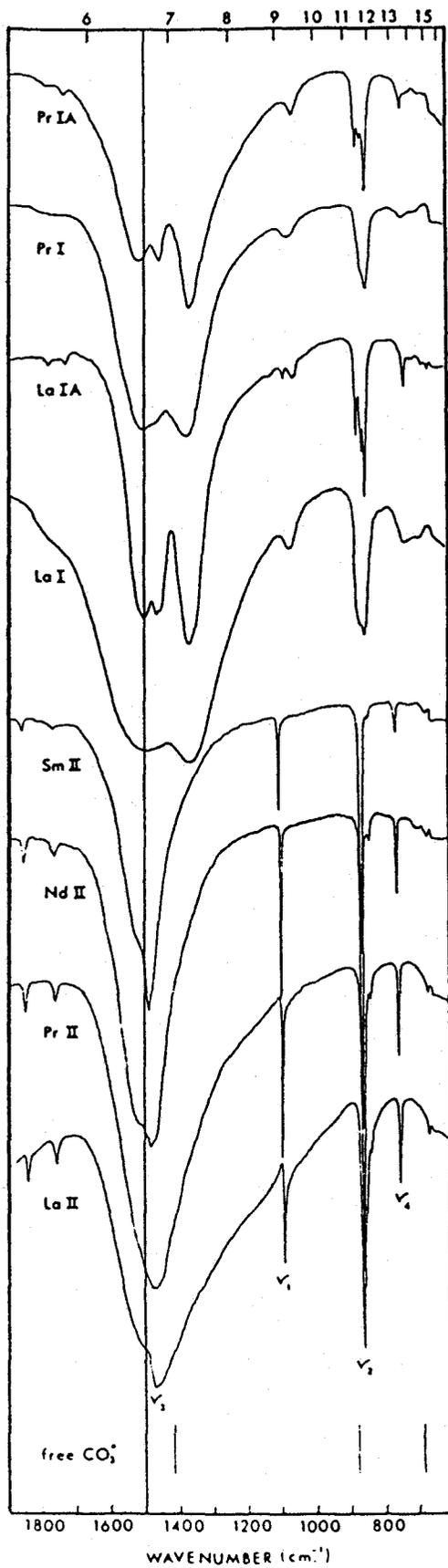


Figura 28.- Espectro de infrarrojo de dioxomonocarbonatos lantánidos, tipos I, IA y II.

TABLA XV

Espectro de infrarrojo del carbonato de lutecio calcinado a 873K.

$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$
1073	842	1358	760
1122	867	1402	670
1166	888	1451	
		1527	
		1567	

tenida debe poseer una estructura tipo I. El desdoblamiento de los modos  $\nu_1$  y  $\nu_3$  sólo pudo interpretarse en base a la presencia de grupos carbonato no equivalentes.

Para el ión carbonato, de simetría  $D_{3h}$ , resultan tres vibraciones permitidas, correspondientes a los modos que sirven de base a las representaciones  $A_2''$ ,  $E'$  y  $E'$ , respectivamente. La cuarta vibración, del modo que sirve de base a la representación  $A_1'$ , es inactiva en el infrarrojo. No obstante, en el caso de los carbonatos iónicos cristalinos, el entorno en el cristal puede causar la observación del modo inactivo. Un descenso de la simetría de los grupos carbonato de  $D_{3h}$  a  $C_{2v}$  o  $C_s$  provoca la pérdida de la degeneración de los modos que sirven de base a las representaciones  $E'$ . De acuerdo con el esquema que se muestra en la tabla XVI, cabe esperar un número máximo de seis vibraciones si todos los iones carbonato del cristal resultaran equivalentes. En la figura 28, espectro de infrarrojo del  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -II, se observan cinco vibraciones del ión carbonato. De los modos normales degenerados,  $\nu_3$  y  $\nu_4$ , sólo uno de ellos ha roto la degeneración, lo que es coherente con la existencia de un único tipo de iones carbonato en la red de dioxomo

TABLA XVI

Representación esquemática de los modos normales de vibración para el ión  $\text{CO}_3^{2-}$  de simetría  $D_{3h}$ , y desdoblamiento de los modos degenerados en situaciones de menor simetría.

$\begin{array}{l} \text{Y} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Y-X} \quad (\text{D}_{3h}) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Y} \end{array}$	$\begin{array}{l} \nu_1(A_1') \\ \nu_1(XY) \end{array}$	$\begin{array}{l} \nu_2(A_2') \\ \pi(XY_3) \end{array}$	$\begin{array}{l} \nu_3(E') \\ \nu_4(XY) \end{array}$	$\begin{array}{l} \nu_4(E') \\ \delta_d(YXY) \end{array}$		
$\begin{array}{l} \text{Y} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Z-X} \quad (\text{C}_{2v}) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Y} \end{array}$	$\begin{array}{l} \nu_1(A_1) \\ \nu_1(XZ) \end{array}$	$\begin{array}{l} \nu_6(B_1) \\ \pi(ZXY_2) \end{array}$	$\begin{array}{l} \nu_2(A_1) \\ \nu_2(XY) \end{array}$	$\begin{array}{l} \nu_2(B_2) \\ \nu_{as}(XY) \end{array}$	$\begin{array}{l} \nu_3(A_1) \\ \delta_s(ZXY) \end{array}$	$\begin{array}{l} \nu_3(B_2) \\ \delta_{as}(ZXY) \end{array}$
$\begin{array}{l} \text{Y} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Z-X} \quad (\text{C}) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{W} \end{array}$	$\begin{array}{l} \nu_1(A') \\ \nu_1(XZ) \end{array}$	$\begin{array}{l} \nu_6(A') \\ \pi(ZXYW) \end{array}$	$\begin{array}{l} \nu_2(A') \\ \nu_2(XY) \end{array}$	$\begin{array}{l} \nu_2(A') \\ \nu_2(XW) \end{array}$	$\begin{array}{l} \nu_3(A') \\ \delta(ZXY) \end{array}$	$\begin{array}{l} \nu_3(A') \\ \delta(ZXW) \end{array}$

nocarbonato; el pequeño pico que acompaña a la vibración  $\nu_2$ , unos  $15 \text{ cm}^{-1}$  por debajo de la vibración fundamental, es objeto de gran discusión en la bibliografía, lo que ha dado lugar a múltiples interpretaciones, ninguna de las cuales es plenamente satisfactoria (118). Dentro de las explicaciones propuestas sólo la de Davydov (115) relaciona la aparición de dicha banda con un modo normal de vibración, debido a la aparición de componentes polarizados del modo de vibración  $\nu_2$ . De acuerdo con White (118), esta explicación no es satisfactoria desde el punto de vista de la aparición de desdo

blamiento sólo en  $\nu_2$  y no, por ejemplo, en  $\nu_1$ . En base a las estructuras propuestas para los tipos I y  $I_A$  de los dioxomonocarbonatos lantánidos, dos y tres tipos, respectivamente, de iones carbonato son posibles; ello explicaría la aparición de bandas en número superior a seis. Basándonos en el razonamiento anterior, puede esperarse un mayor número de bandas para el tipo  $I_A$ , como queda reflejado en la figura 28.

La resolución de cinco bandas para el modo de vibración  $\nu_3$  justifica la presencia de tres grupos carbonato no equivalentes, tabla XVI, lo que está de acuerdo con una estructura tipo  $I_A$ , dato, por otra parte, coherente con el diagrama de DRX y con los datos de la bibliografía para los elementos más pesados (82).

Las condiciones experimentales escogidas conducen a la obtención de un hidroxicarbonato de lutecio hidratado, de estructura tipo ancilita, que al descomponerse da lugar a un dioxomonocarbonato con estructura pseudotetragonal. Si consideramos ambas especies con el formalismo propuesto en (75) como sales de los cationes  $|\text{Ln}(\text{OH})|_n^{2n+}$  y  $|\text{LnO}|_n^{n+}$ , es fácil describir un mecanismo topotáctico para la descomposición del sólido precipitado.

### 3. Preparación y caracterización de los sesquióxidos

Las muestras de sesquióxidos estudiadas se han obtenido por calcinación al aire durante seis horas de las sales precursoras, cuya preparación y caracterización se han descrito en la sección anterior.

La descomposición auxoterma de los precursores no es completa hasta temperaturas del orden de los 1200K, figuras 10, 16 y 21, no obstante, en tales condiciones no se alcanza la situación de equilibrio a cada temperatura, por pequeña que sea la velocidad de calentamiento. Ello implica que un régimen isoterma debe conducir a la descomposición de la fase precipitada a temperaturas inferiores a 1200K. En orden a seleccionar la temperatura mínima de descomposición, se ha diseñado el siguiente experimento, cuyos resultados se muestran en las figuras 29 a 33:

- A) Calcinación auxoterma a  $8\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ , en atmósfera dinámica de helio, hasta una cierta temperatura, alcanzada la cual se mantiene la muestra en régimen isoterma durante seis horas.
- B) Enfriamiento de la muestra hasta temperatura ambiente, en atmósfera de helio, y posterior calcinación, a  $8\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ , hasta 1173K.

Los resultados que se presentan ponen de manifiesto que cuando la temperatura de calcinación es de 873K, el óxido proveniente del hidroxicarbonato, figura 29, contiene aún cantidades apreciables de  $\text{CO}_2$ , lo que es consecuente con la estabilización de una fase dioxomonocarbonato, como previamente se ha descrito; la descomposición del oxalato de lutecio a esta temperatura es prácticamente completa, figura 30; no obstante, aún permanecen restos de  $\text{CO}_2$  en el óxido obtenido. Por lo que respecta al hidróxido precipitado, figura 31, la descomposición es total. La calcinación a 973K conduce a la obtención de óxidos exentos de  $\text{CO}_2$  en los casos del oxalato e hidroxicarbonato de lutecio, figuras 32 y 33.

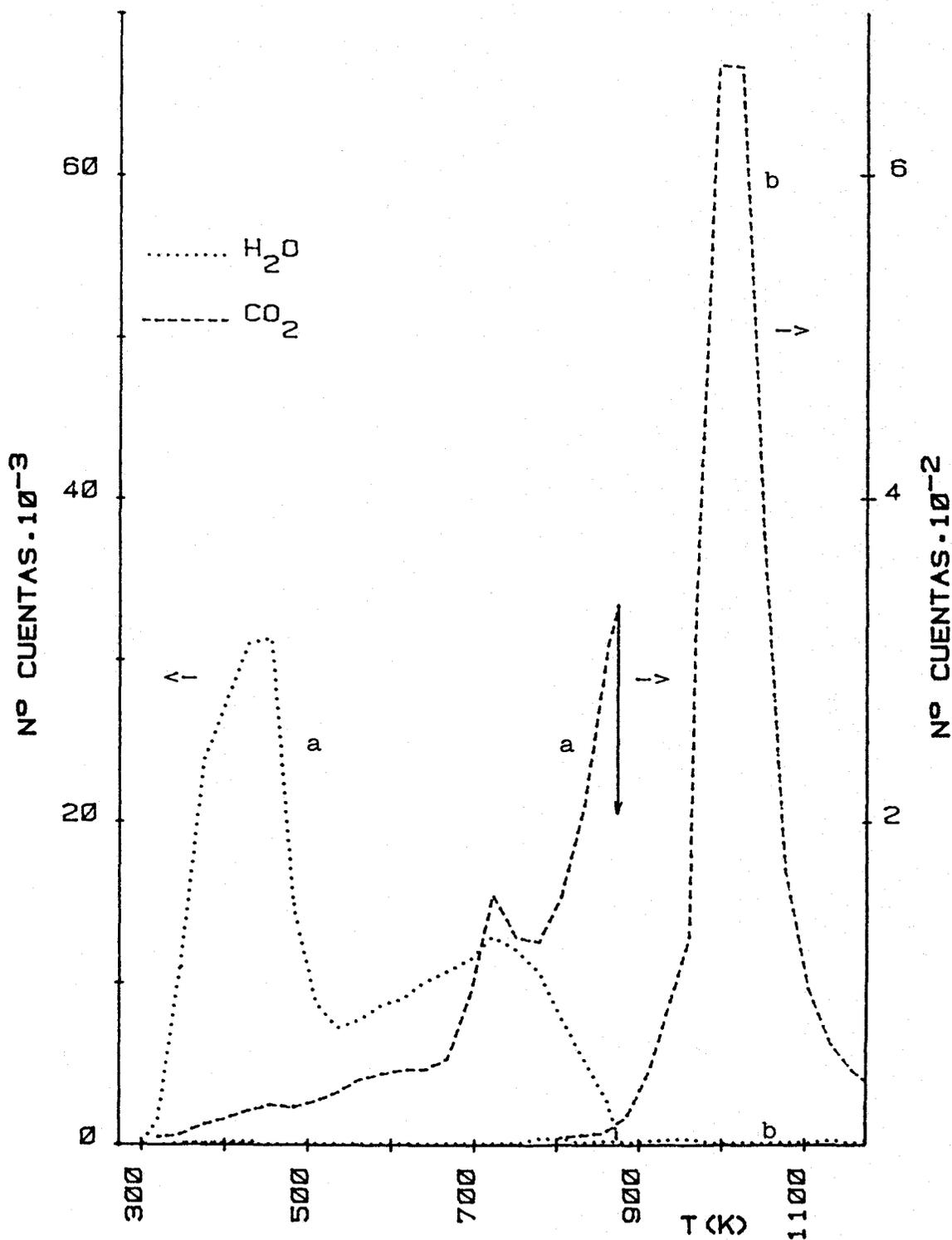


Figura 29.- Diagramas de DTP de carbonato de lutecio precipitado: a) hasta 873K; b) desde temperatura ambiente hasta 1173K, después de efectuar a).

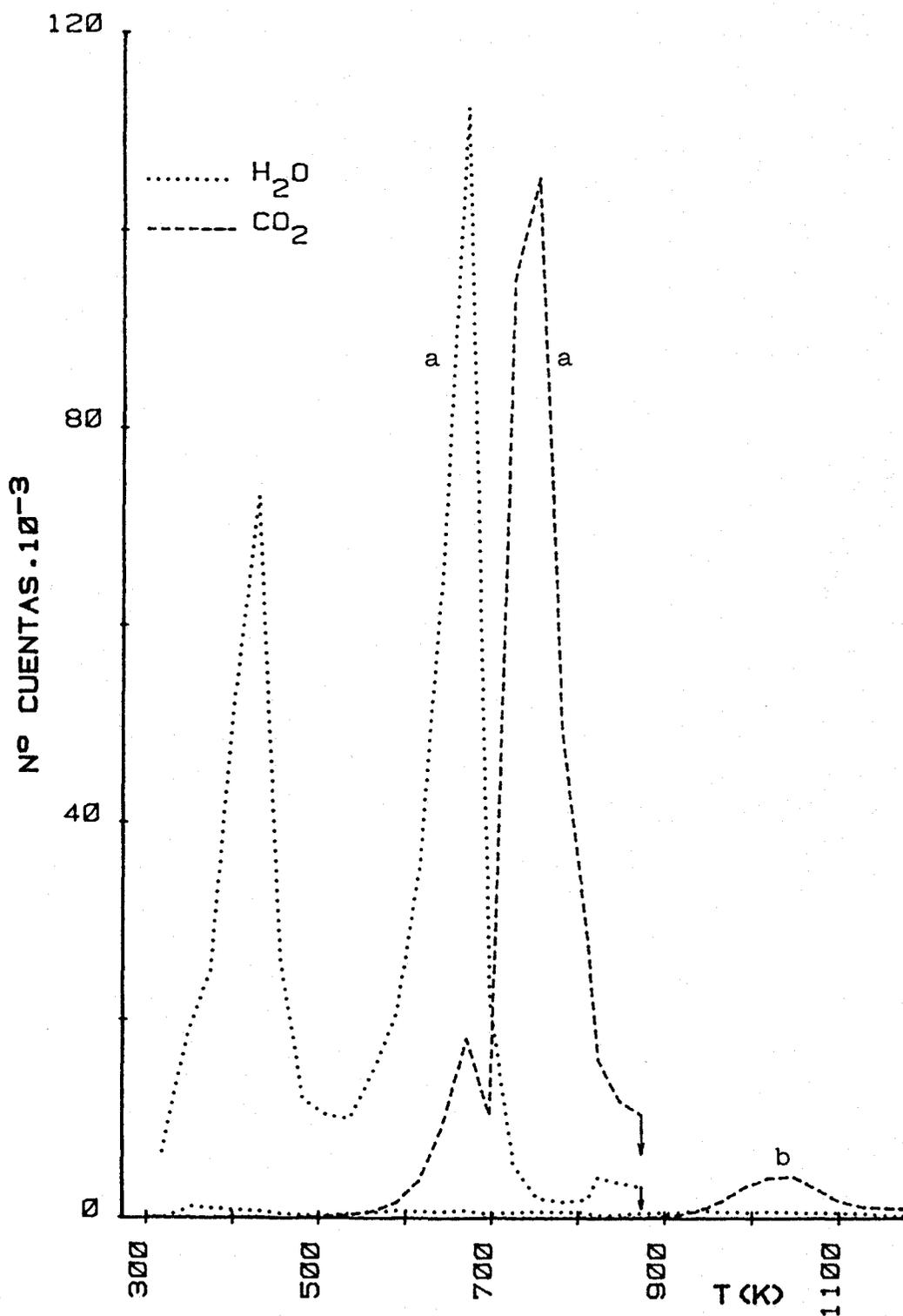


Figura 30.- Diagramas de DTP de oxalato de lutecio precipitado: a) hasta 873K; b) desde temperatura ambiente hasta 1173K, después de efectuar a).

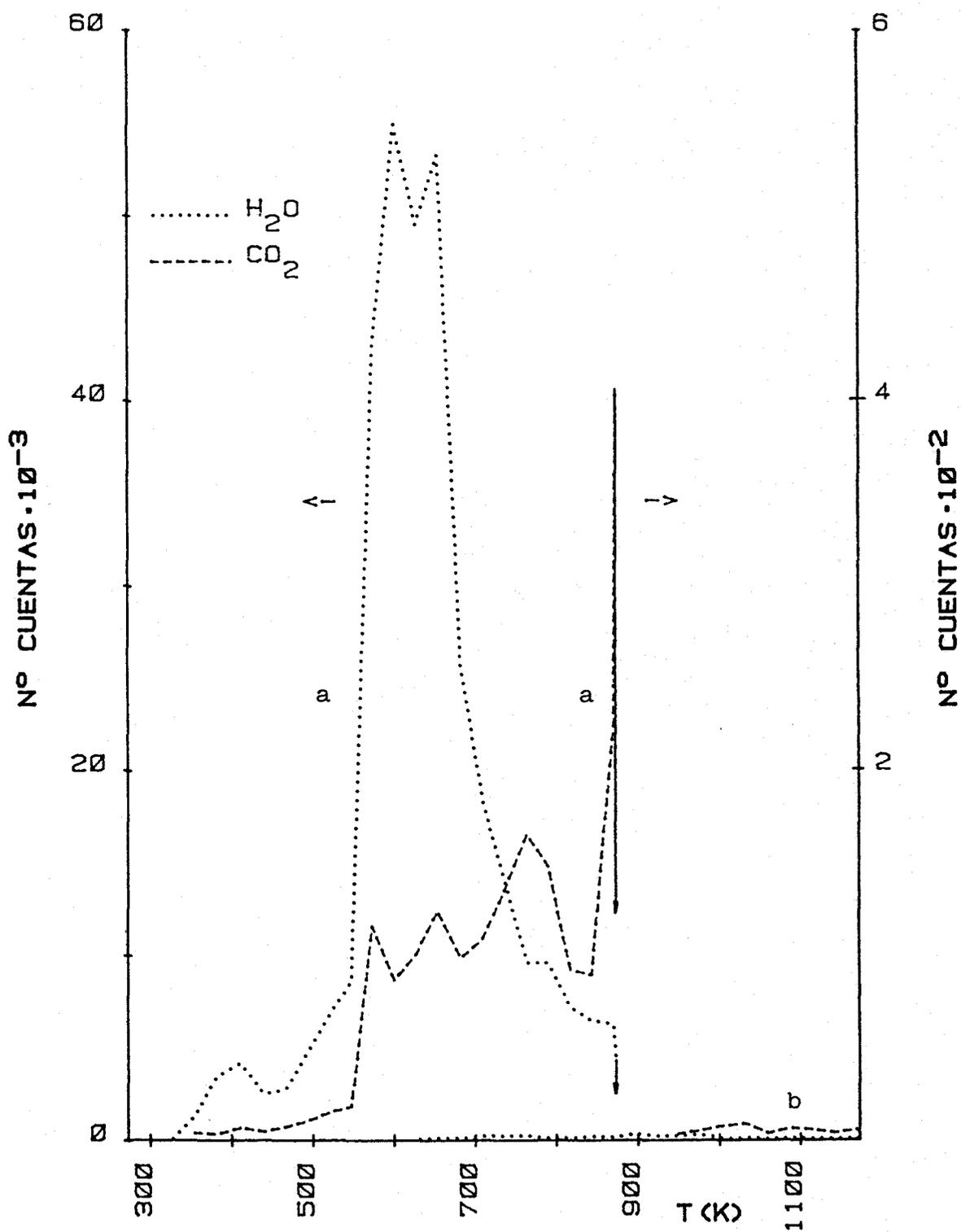


Figura 31.- Diagramas de DTP de hidróxido de lutecio precipitado: a) hasta 873K; b) desde temperatura ambiente hasta 1173K, después de efectuar a).

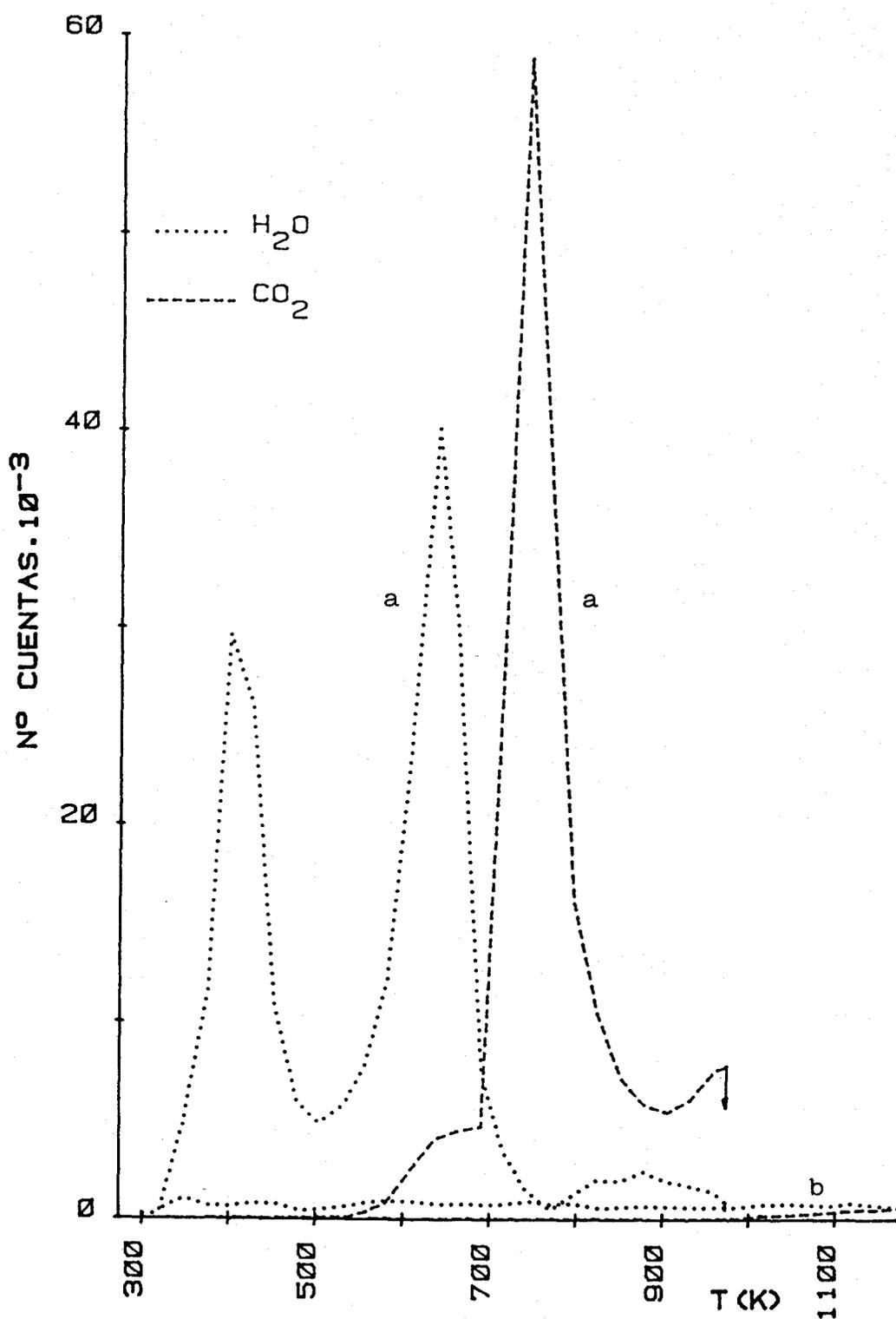


Figura 32.- Diagramas de DTP de oxalato de lutecio precipitado: a) hasta 973K; b) desde temperatura ambiente hasta 1173K, después de efectuar a).

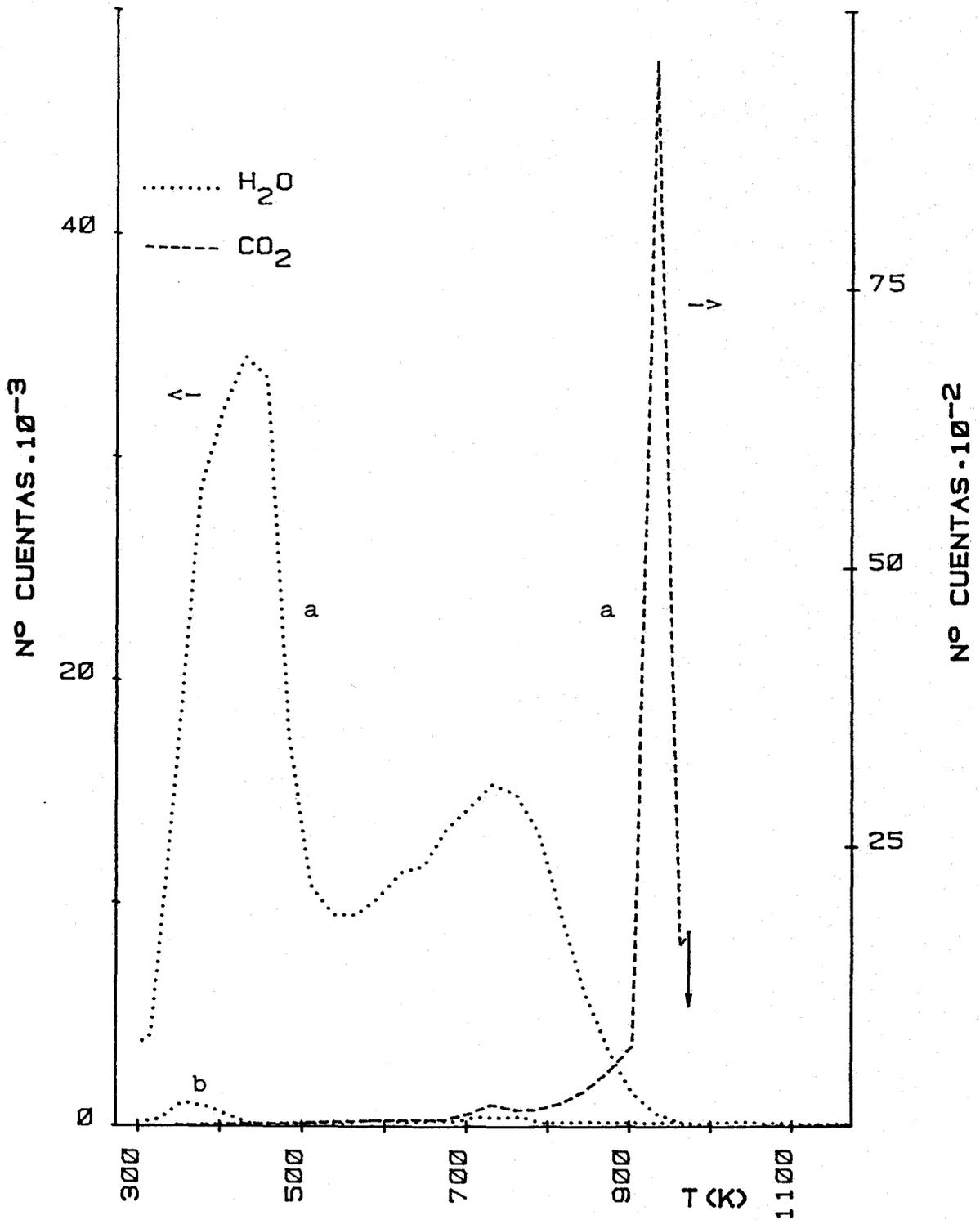


Figura 33.- Diagramas de DTP de carbonato de lutecio precipitado: a) hasta 973K; b) desde temperatura ambiente hasta 1173K, después de efectuar a).

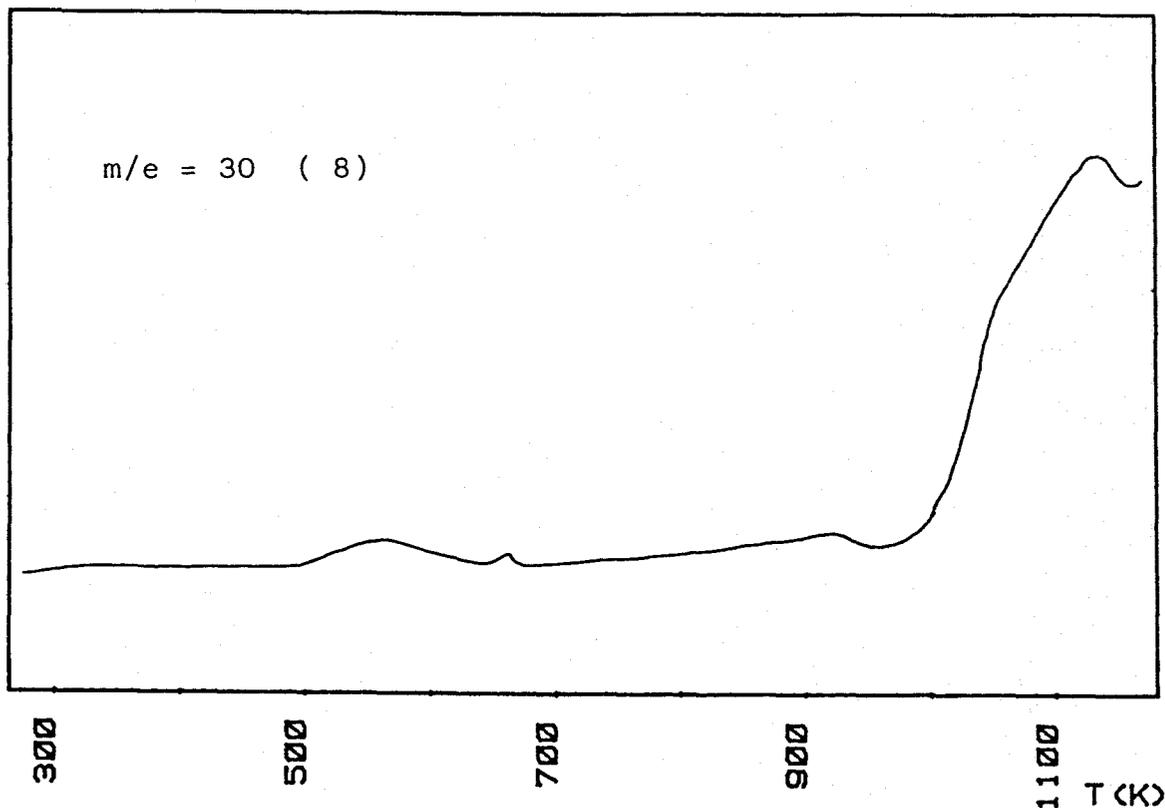


Figura 34.- Diagrama de DTP-EM de hidróxido de lutecio, correspondiente al ión  $\text{NO}^+$ , tras calcinar el mismo a 873K. Entre paréntesis se indica la escala completa de la relación m/e.

La presencia de iones nitrato ocluidos en el óxido procedente del hidróxido, una vez calcinado a 873K, es desechada dentro de los márgenes de detección de nuestro espectrómetro de masas, hecho que anteriormente se había puesto de manifiesto en el caso del óxido de yterbio de análoga procedencia (27,39). En la figura 34 se presenta el perfil del experimento de DTP-EM de un óxido de lutecio obtenido por calcinación al aire durante seis horas a 873K del hidróxido precipitado; el perfil plano de la relación  $m/e = 30$ , correspondiente al ión  $\text{NO}^+$ , indica la ausencia de especies nitrato, ya que el mapa de fragmentación de todos los óxidos de nitrógeno presentan un pico más abundante en la relación masa/carga igual a 30. El aumento de la señal a altas temperaturas se debe a la contribución del ión  $\text{C}^{18}\text{O}^+$ , correspon-

diente a la eliminación de  $\text{CO}_2$  atmosférico adsorbido por el óxido.

Los diagramas de DRX de los óxidos obtenidos a temperaturas comprendidas entre 823 y 1273K para los tres precursores, oxalato, carbonato e hidróxido, se muestran en las figuras 35, 36 y 37, respectivamente. La calcinación al aire conduce a la obtención de la fase cúbica del sesquióxido, como se deduce de la concordancia de los diagramas con el publicado en las tablas ASTM, tabla XVII. La presencia de la fase cúbica, en todo el intervalo experimental, es coherente con los diagramas de fase publicados por Foex et al. (119).

Calcinando al aire los tres óxidos, a temperaturas crecientes, es posible apreciar en los diagramas de

TABLA XVII

Datos de espaciados interplanares e intensidades relativas para el  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , según tabla ASTM 12-728.

dÅ	I/I <sub>0</sub>	dÅ	I/I <sub>0</sub>
4,25	12	1,731	2
3,001	100	1,686	6
2,778	4	1,643	2
2,598	35	1,604	4
2,449	6	1,567	30
2,325	2	1,532	6
2,216	6	1,500	6
2,121	2	1,470	2
2,038	10	1,4413	2
1,898	4	1,4143	4
1,837	35	1,3886	2
1,782	2	1,3199	4

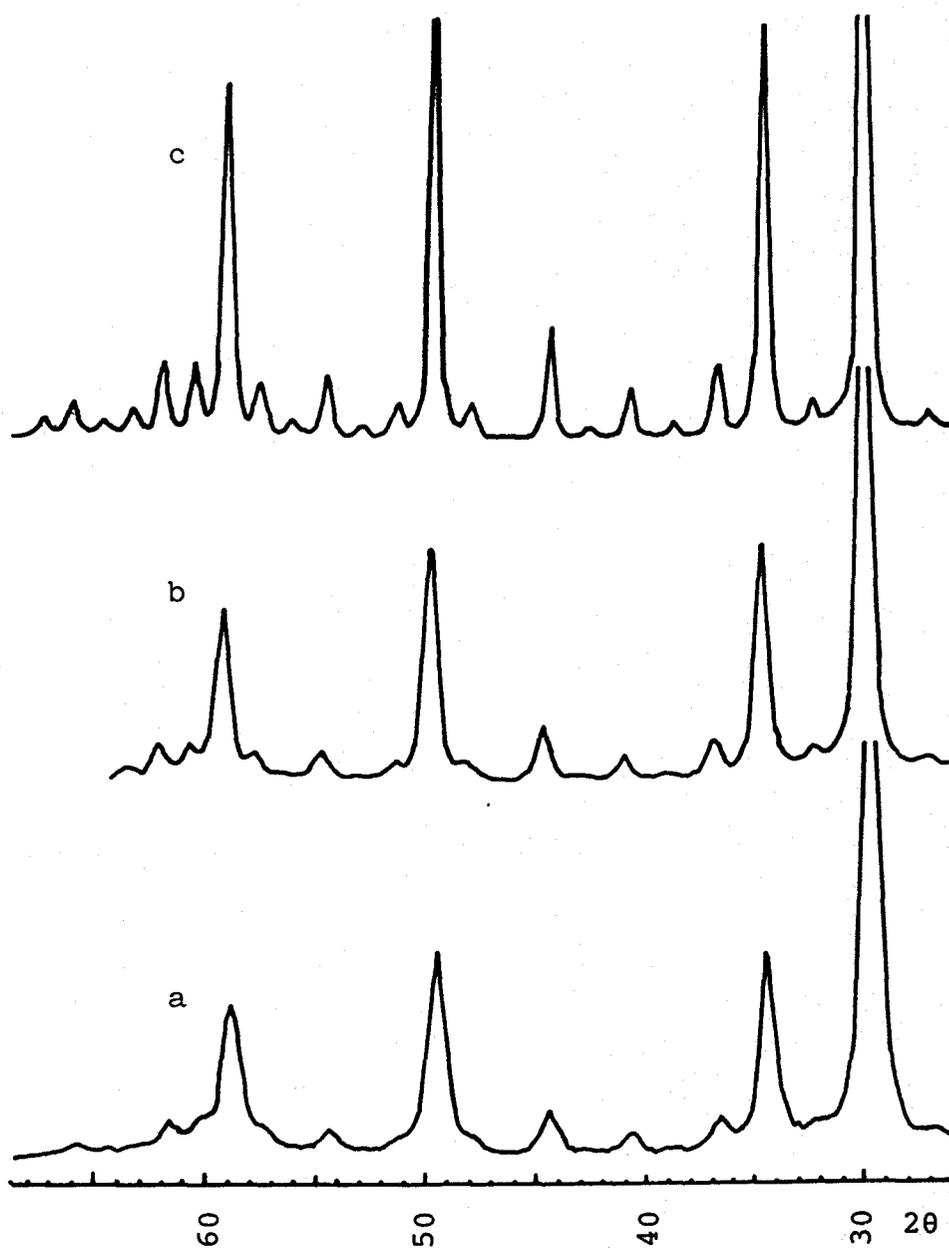


Figura 35.- Diagramas de DRX del oxalato de lutecio calcinado a: a) 823K; b) 1023K; c) 1273K.

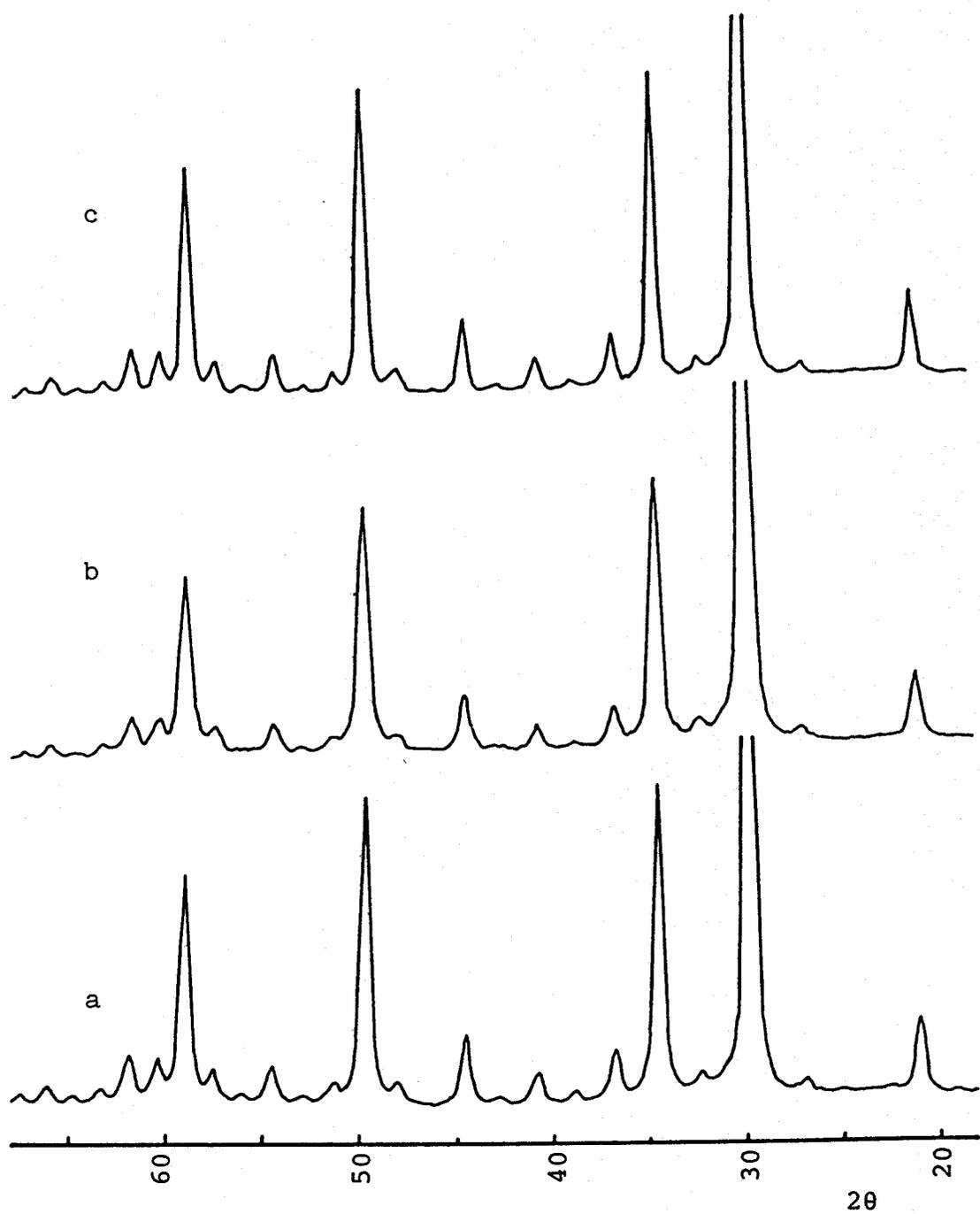


Figura 36.- Diagramas de DRX del carbonato de lutecio calcinado a: a) 1023K; b) 1123K; c) 1273K.

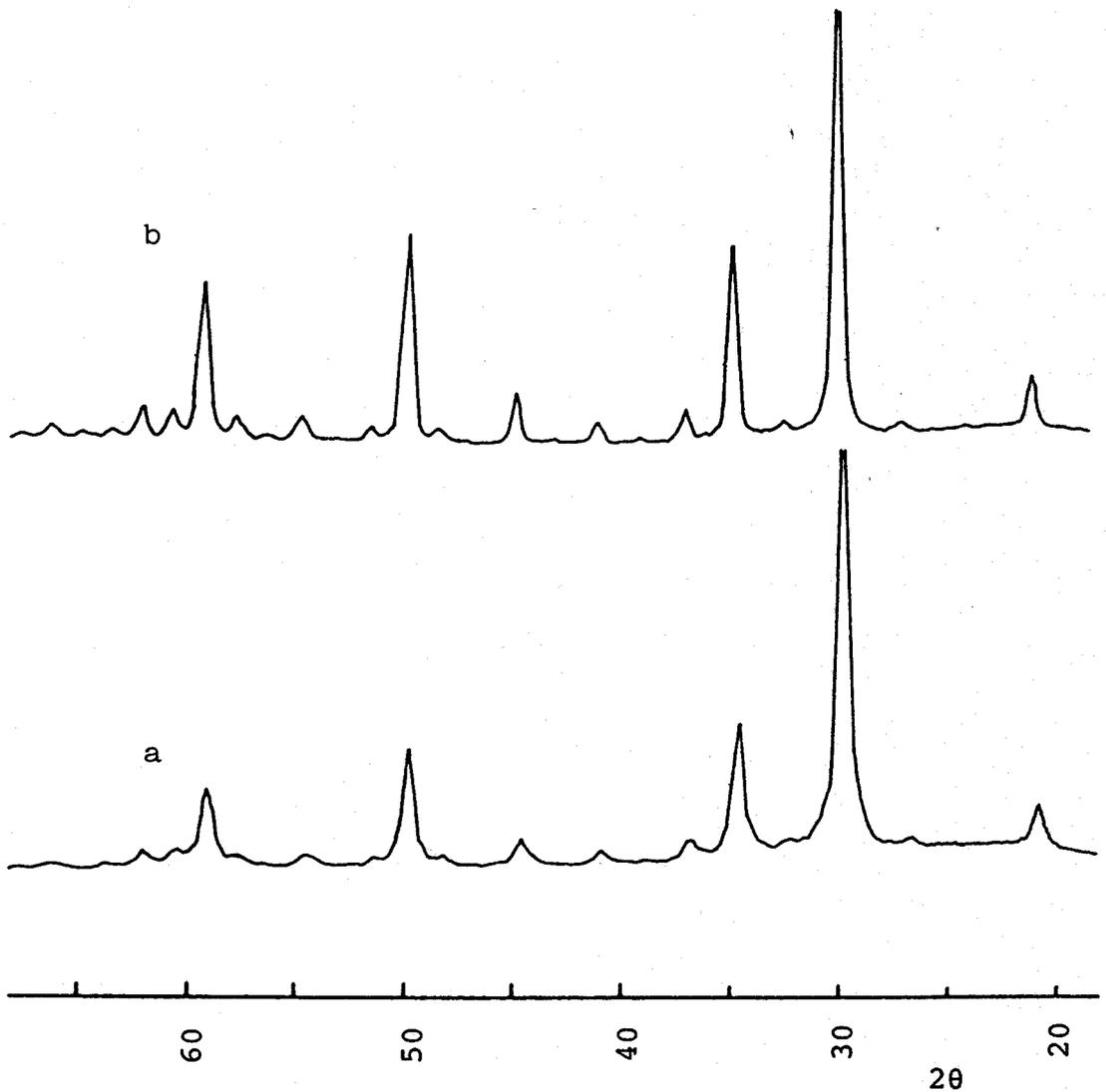


Figura 37.- Diagramas de DRX del hidróxido de lutecio calcinado a: a) 923K; b) 1273K.

DRX una disminución en la anchura de línea y un ligero desplazamiento en la posición de los picos. Un estudio detallado de estos hechos se ha realizado registrando la señal correspondiente al plano (222), responsable de la línea de máxima intensidad, a baja velocidad ( $0,2^{\circ} \cdot \text{min}^{-1}$ ). En la tabla XVIII se presenta la distancia interplanar deducida a partir de la posición del pico en función de la sal precursora. En función del desplazamiento en la posición es posible distinguir entre dos comportamientos; así, mientras el óxido proveniente del hidróxido aumenta la distancia interplanar con la temperatura, los otros dos precursores, oxalato e hidroxicar

TABLA XVIII

Variación de la distancia interplanar correspondiente al plano (222) para  $C-Lu_2O_3$ .

Precursor	Temperatura calcinación(K)	dÅ
	823	3,001
oxalato	1023	2,997
	1273	2,993
hidróxido	923	2,972
	1273	2,983
carbonato	1123	2,995
	1273	2,993

bonato, dan lugar a óxidos cuya distancia interplanar disminuye al aumentar la temperatura. Al mismo tiempo, como se deduce de las figuras 38, 39 y 40, la anchura de línea disminuye al aumentar la temperatura de calcinación, lo que puede asociarse con una mayor cristalinidad del óxido, o con un aumento del tamaño de partícula.

El tamaño de partícula se ha estimado en base a experimentos de microscopía electrónica de barrido (SEM). Como se deduce de la figura 41, el oxalato de lutecio da lugar por calcinación a los cristales mayores de sesquióxido, comprendidos entre 1000 y 5000 nm, mientras que los procedentes del hidróxido dan lugar a los más pequeños, 200-400 nm. La descomposición del hidroxicarbonato produce cristales cuyos tamaños oscilan entre 500-600 nm. Modificaciones apreciables en el tamaño de los cristales con el tratamiento térmico no son detectables en todo el rango de temperaturas. La figura 42 presenta micrografías de los óxidos obtenidos por calcinación a 1173K. Estos resultados ponen de manifiesto que el estrechamiento de las líneas de difracción debe

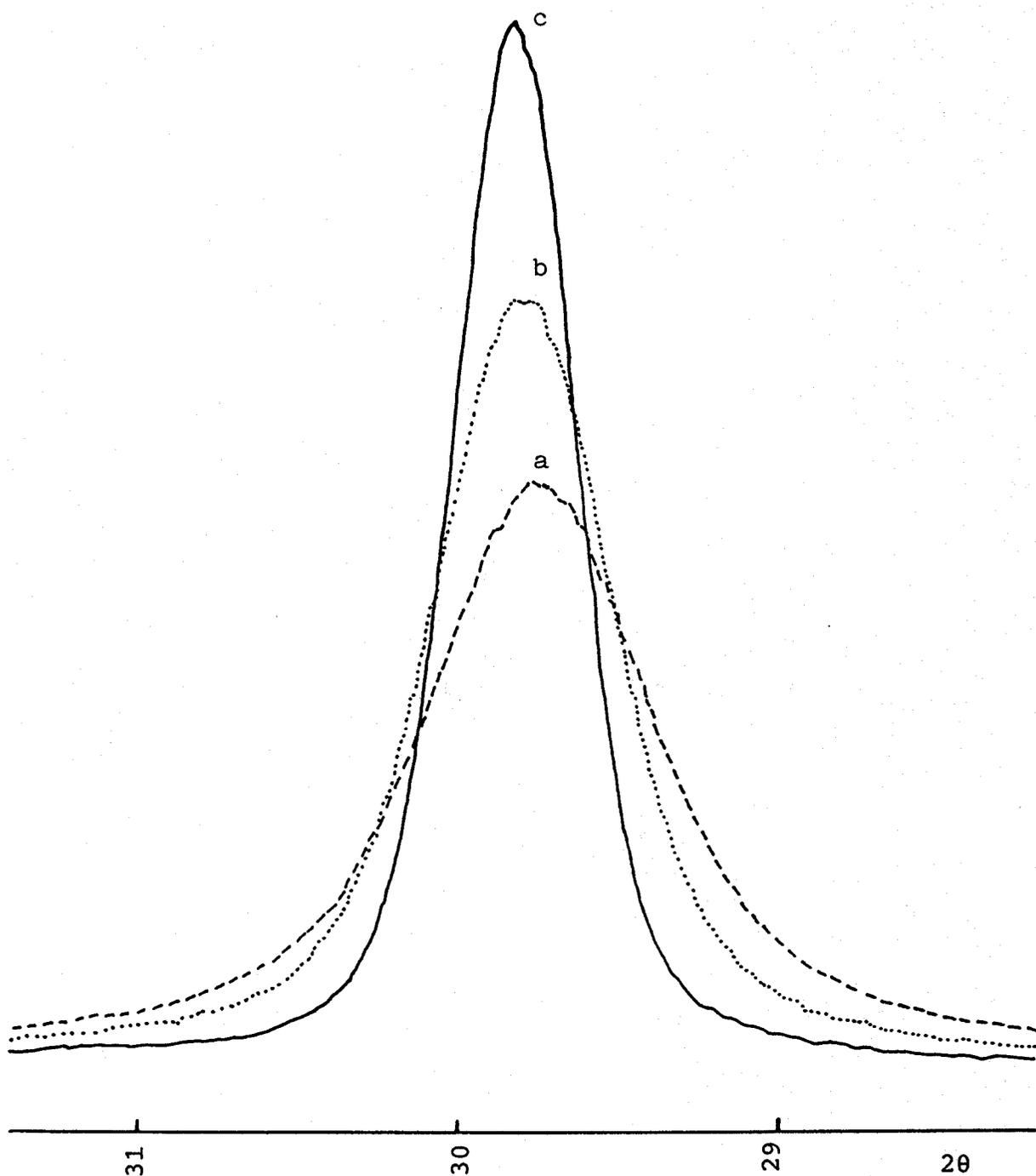


Figura 38.- Dependencia de la línea correspondiente a la difracción del plano (222) del  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , procedente de la calcinación del oxalato, con la temperatura: a) 823K; b) 1023K; c) 1273K.

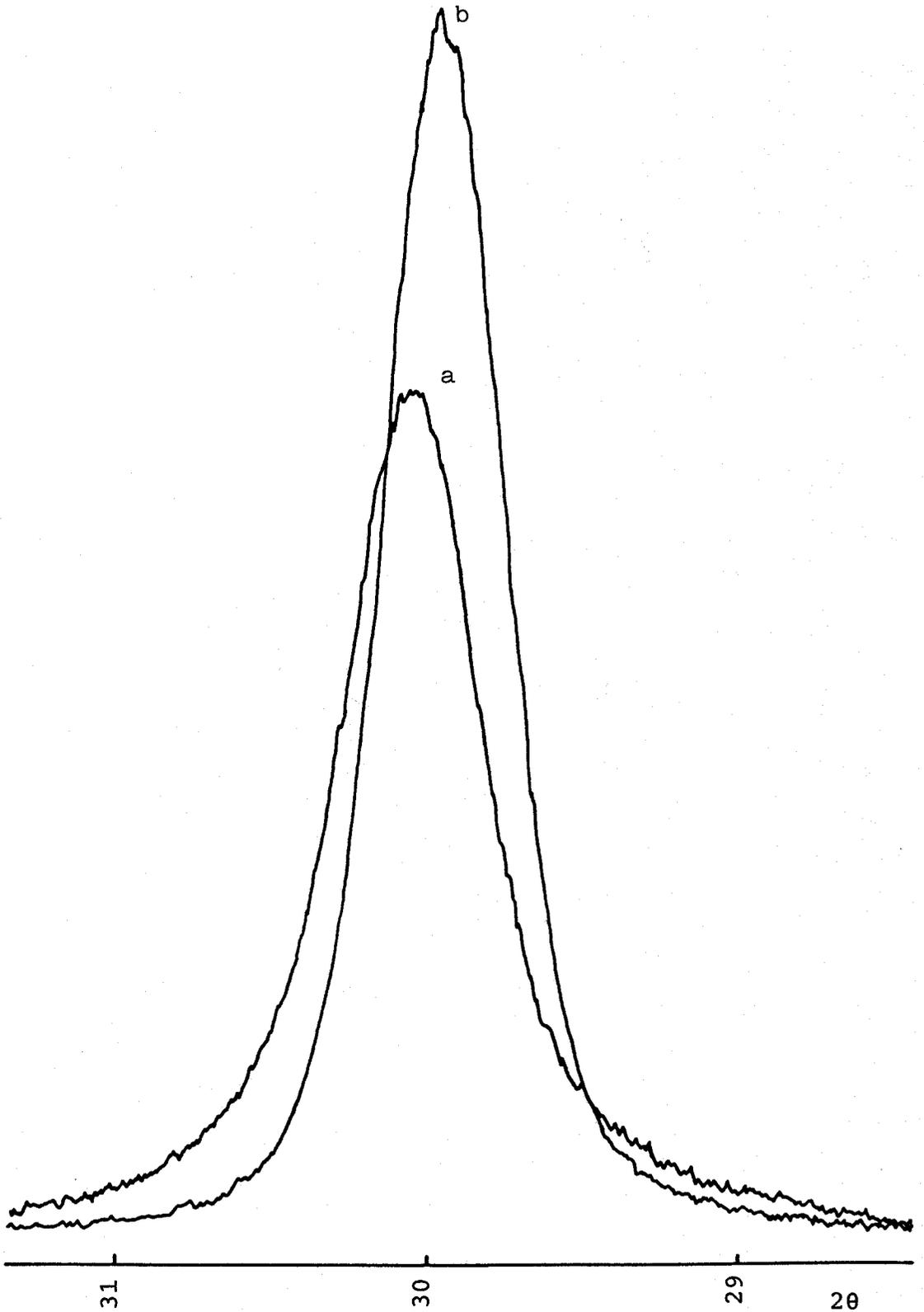


Figura 39.- Dependencia de la línea correspondiente a la difracción del plano (222) del  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , procedente del hidróxido, con la temperatura: a) 923K; b) 1273K.

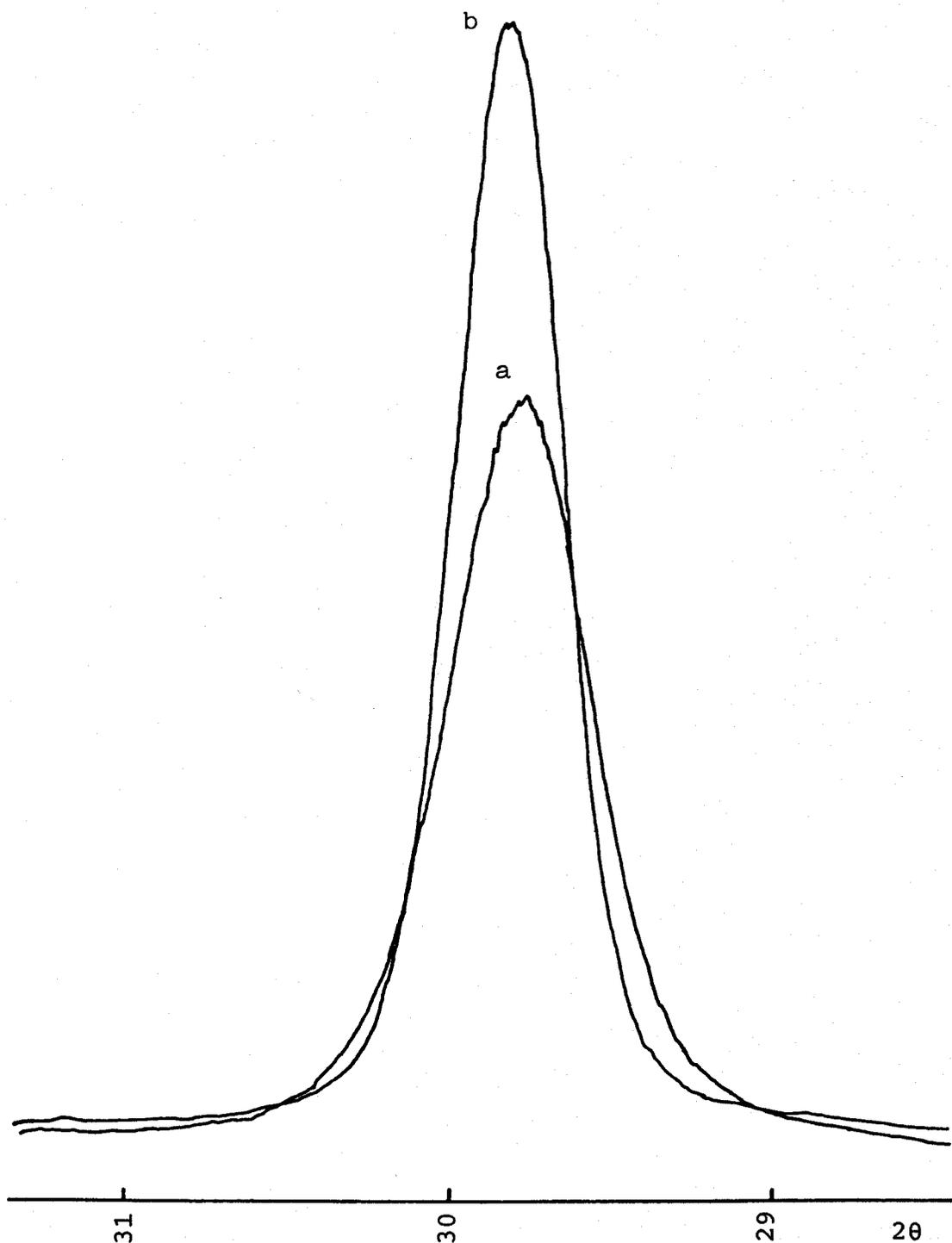


Figura 40.- Dependencia de la línea correspondiente a la difracción del plano (222) del  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , procedente de la calcinación del carbonato, con la temperatura: a) 1023K; b) 1273K.

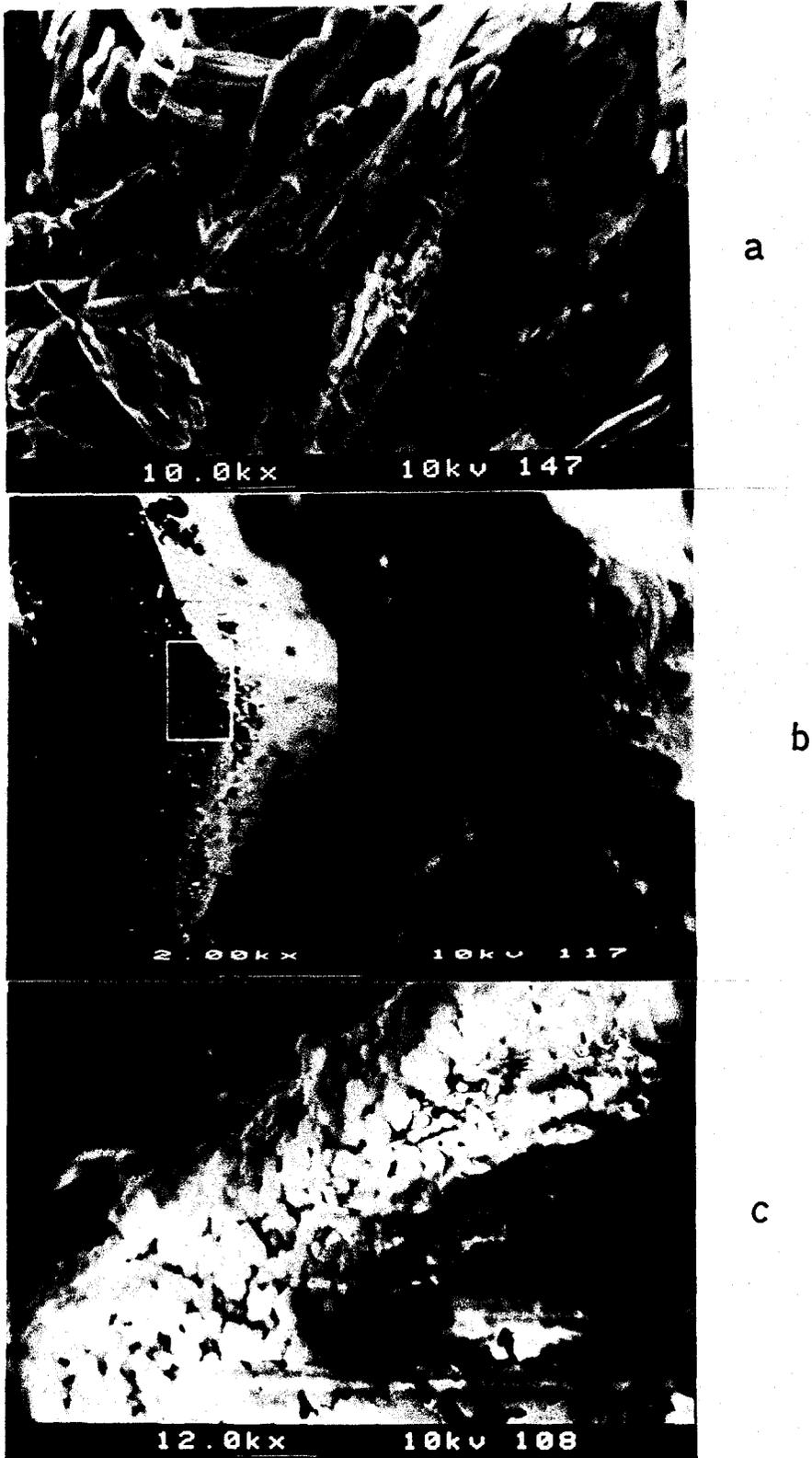


Figura 41.- Microfotografías de MEB de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  obtenido por calcinación a 823K de: a) oxalato; b) hidróxido; c) carbonato.

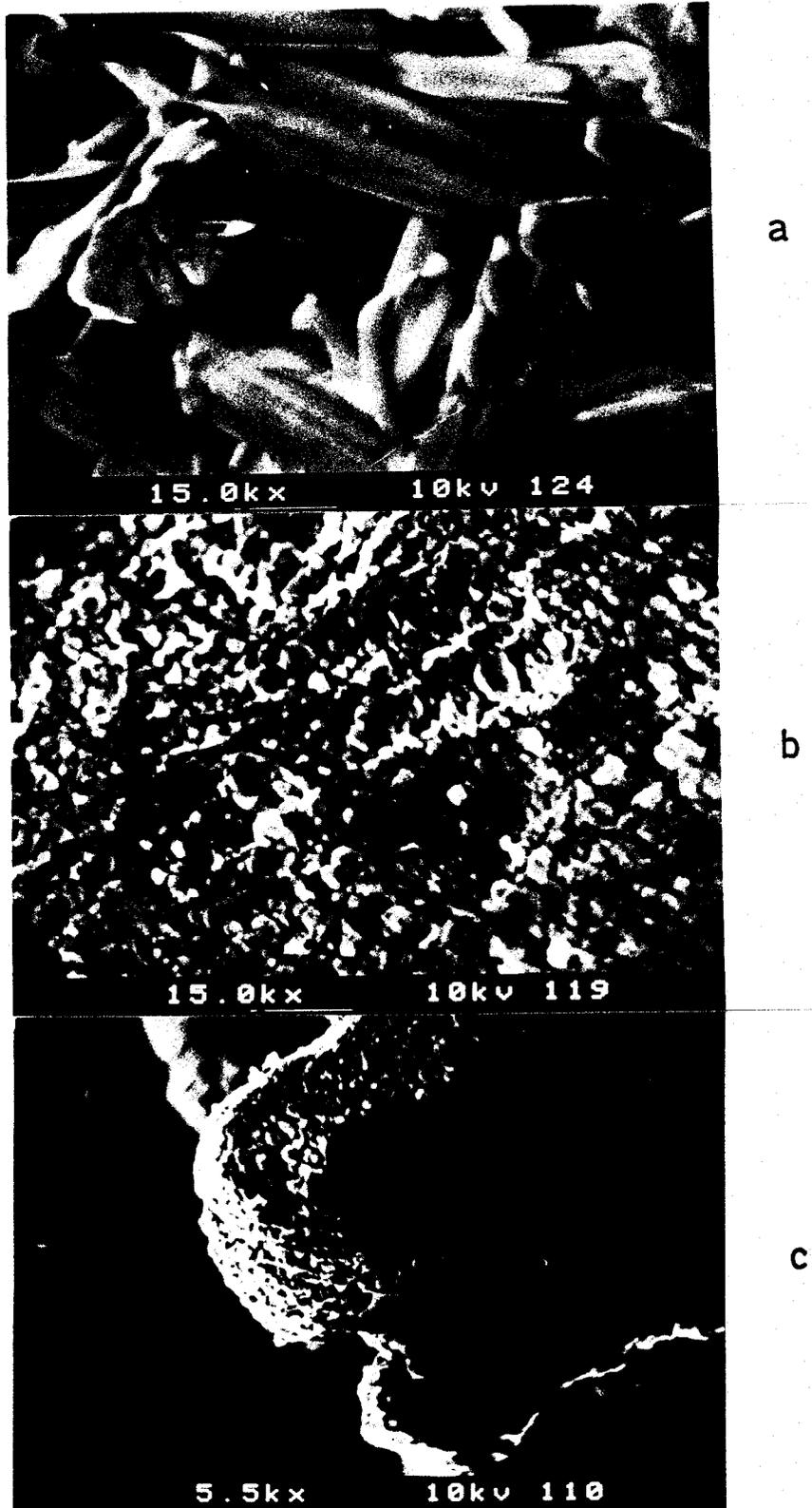


Figura 42.- Microfotografías de MEB de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  obtenido por calcinación a 1173K de: a) oxalato; b) hidróxido; c) carbonato.

ser adscrito al aumento del grado de cristalinidad y no a un aumento en el tamaño de partícula. El aumento de la cristalinidad estaría, así, de acuerdo con el ligero desplazamiento en la posición del pico.

En la figura 43 se muestran los espectros de infrarrojo en la zona de tensión metal-oxígeno,  $600-200\text{ cm}^{-1}$ , para los tres óxidos obtenidos una vez calcinados a 1173K. El hecho más significativo es la variación de la intensidad relativa de unas bandas con respecto a otras en función del método de preparación, así como la aparición de una no muy definida estructura fina en el caso del óxido obtenido por calcinación del oxalato. La tabla XIX presenta el espectro infrarrojo de los sesquióxidos lantánidos con estructura cúbica publicados por McDevitt et al. (80,120,121), posteriormente al estudio de McDevitt, Faithful et al. (81) analizan,

TABLA XIX

Espectros de infrarrojo de los sesquióxidos lantánidos con estructura cúbica\*.

	Gd	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
A	535	550	559	563	565	569	570
B	465	-	-	-	485	-	485
C	-	-	470	465	-	-	-
D	-	408	-	-	-	400	-
E	350	-	370	367	380	-	382
F	310	320	325	325	335	330	337
G	297	307	310	-	-	322	-
H	270	284 273	285	285	295	296	297

\* McDevitt y Baun (80).

usando el método de Bhagavantam y Venkatarayuda (122), los modos de vibración de los  $\text{C-Ln}_2\text{O}_3$ . Los sesquióxidos lantánidos más pesados cristalizan dando lugar a una estructura cúbica centrada en el cuerpo, grupo especial  $T_h^7$ , la cual posee 16 unidades  $\text{M}_2\text{O}_3$  por celda unidad (123). La celda unidad

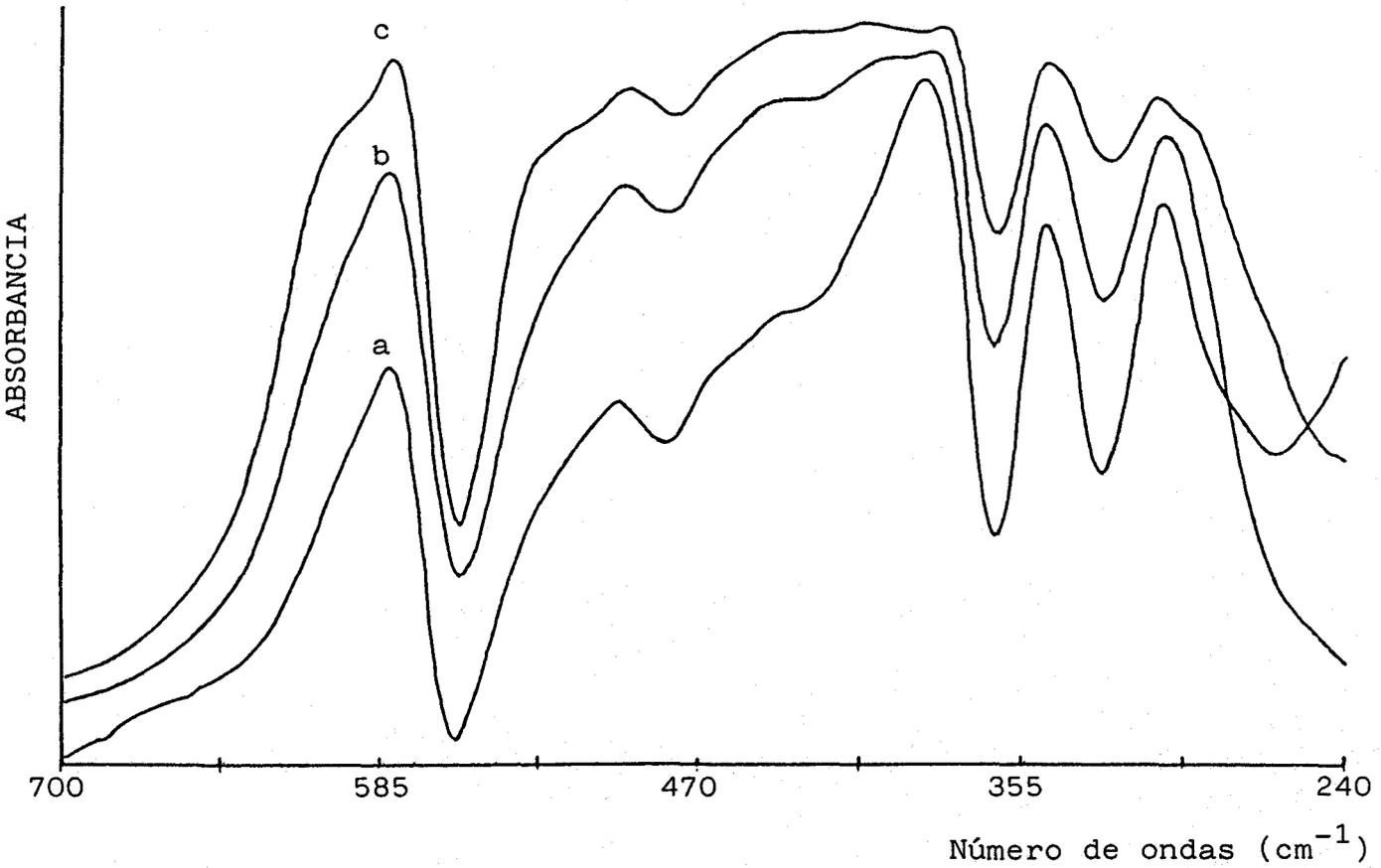


Figura 43.- Espectros de infrarrojo, correspondiente a la zona de tensión M-O, de los tres óxidos obtenidos por calcinación a 1173K de: a) Hidróxido; b) Carbonato; c) Oxalato.

contiene 80 átomos, lo que da lugar a 240 modos normales de vibración, los cuales, teniendo en cuenta las reglas de selección del grupo  $T_h$ , dan lugar a 29 modos activos en el infrarrojo, base de la representación  $T_u$  (81). Faithful et al (81), en su estudio, encuentran 22 bandas que agrupan en los nueve tipos de las propuestas por McDevitt; en la tabla XX se encuentran los espectros publicados en (81), a los que se

TABLA XX

Espectros de infrarrojo para  $C-Ln_2O_3$ .

	$Lu_2O_3^*$	$Yb_2O_3$	$Lu_2O_3$	$Yb_2O_3$
	600	590	---	---
A	581	---	570	569
	---	575	---	---
	523	540	---	---
B	497	---	485	---
	---	420	---	---
C	463	---	---	---
	440	---	---	---
D	405	402	---	400
	---	---	---	---
	---	389	---	---
E	---	---	---	---
	383	380	382	---
	346	336	---	---
F	340	330	337	330
G	---	325	---	322
	305	304	---	---
H	297	291	297	296
	---	280	---	---
	268	267	---	---
I	243	180	---	---
	---	---	---	---

\*Datos obtenidos en la presente Memoria.

ha añadido el espectro del sesquióxido obtenido por calcinación del oxalato a 1173K. La concordancia de los datos obtenidos en la presente Memoria con los de Faithful et al. y McDevitt et al. es notable. La asignación de las bandas presentes con el espectro de  $C-Ln_2O_3$  no se realiza en ninguno de los estudios citados (80,81,120,121). Recientemente A.M. Lejus (124), en una revisión, aborda el tema, indicando que la asignación de bandas en el caso  $C-Ln_2O_3$  permanece pendiente por ausencia de datos referentes a la polarización de las mismas.

Las figuras 44, 45 y 46 presentan el espectro de infrarrojo para los óxidos obtenidos por calcinación de los tres precursores, a temperaturas crecientes. Es de destacar que para cada óxido el aumento de la temperatura de calcinación conduce a una alteración de la intensidad relativa de las bandas, aproximándose al que consideramos caso límite,  $Lu_2O_3$  ex-oxalato calcinado a 1173K, a la vez que se hace evidente la aparición de la estructura fina antes descrita.

La alteración de la intensidad relativa de las bandas de absorción es un hecho difícilmente asignable en sí mismo a un fenómeno determinado, dada la gran variedad de factores que pueden concurrir en él. Uno de los más característicos es la variación del tamaño de partícula, fenómeno que ha sido desechado en base a los experimentos de SEM, por lo cual, a la vista de la variación paralela que sufre los diagramas de DRX, tabla XVIII, es posible asignar dicha variación de intensidades relativas a un proceso de recristalización de las partículas de óxido.

La superficie específica se ha determinado para las tres muestras, haciéndose uso del método BET, a las temperaturas límite de calcinación; los resultados se presentan en la tabla XXI. La secuencia en la  $S_{BET}$  concuerda cualitativamente con los resultados mencionados anteriormente, obtenidos mediante SEM para el tamaño de partícula. Simultáneamente, se observa una disminución de la superficie especí

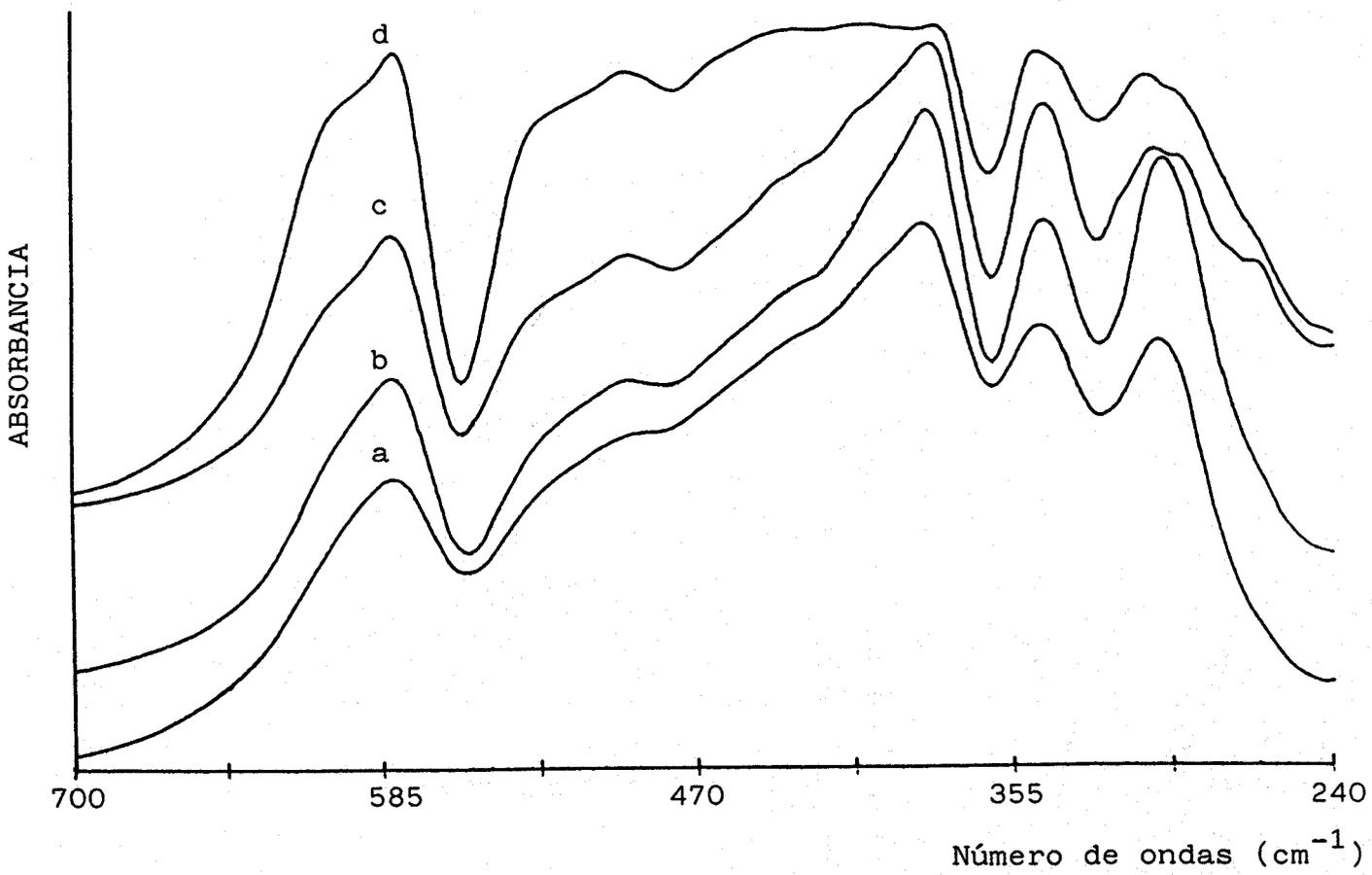


Figura 44.- Espectros de infrarrojo del óxido obtenido por calcinación del oxalato de lutecio a:  
a) 713K; b) 788K; c) 948K; d) 1173K.

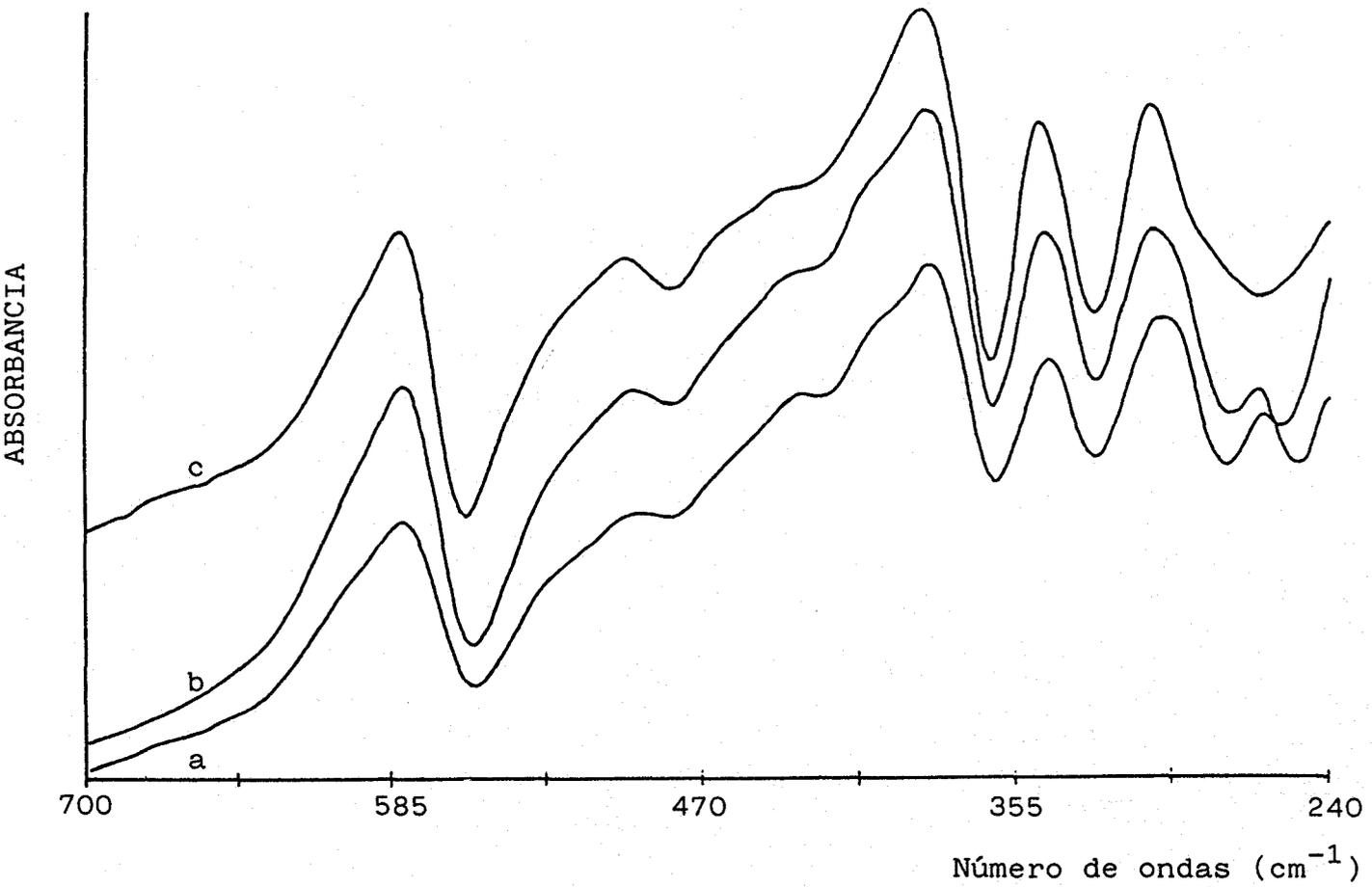


Figura 45.- Espectros de infrarrojo del  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  obtenido por calcinación del hidróxido a: a) 818K; b) 913K; c) 1173K.

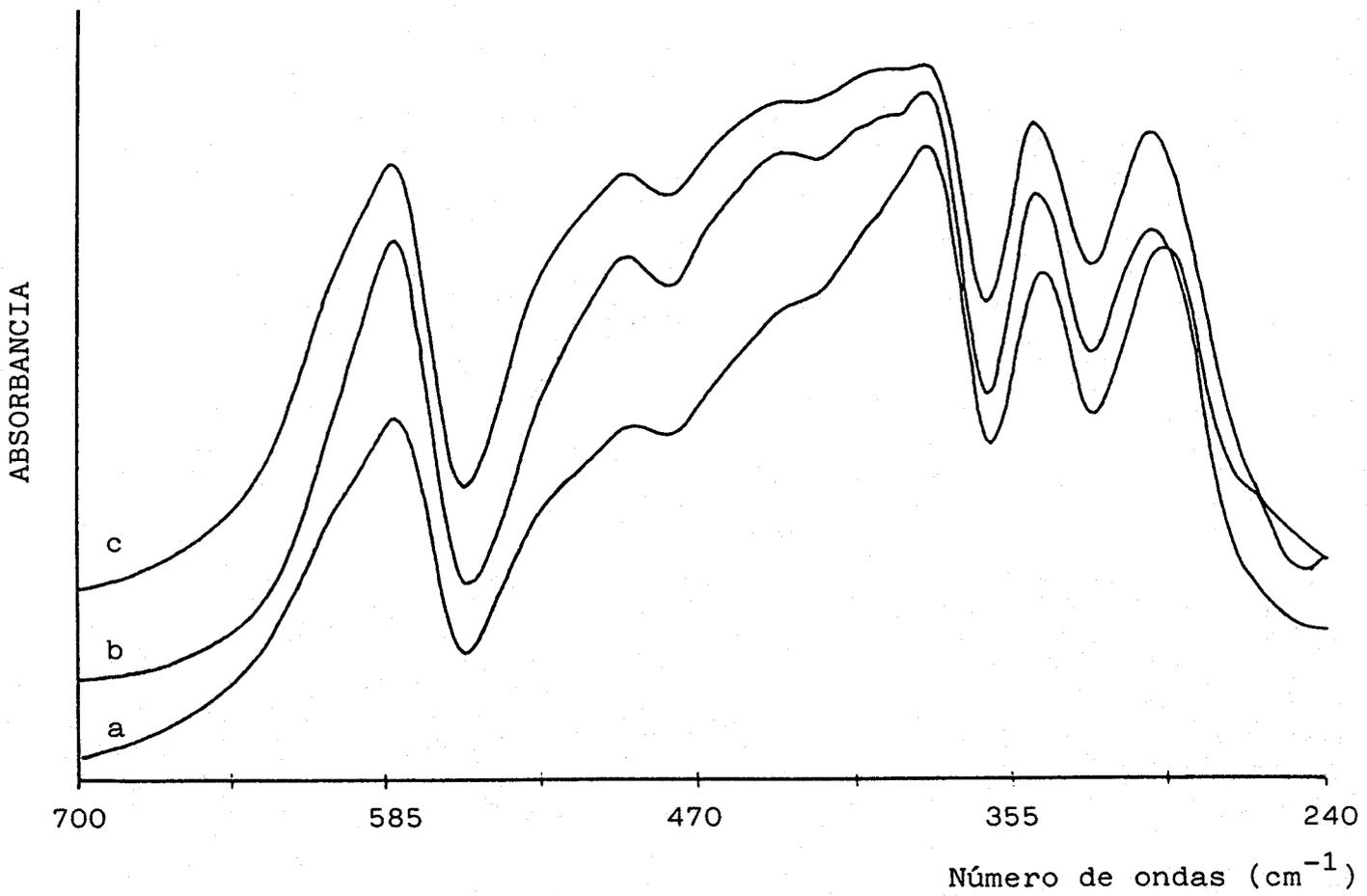


Figura 46.- Espectros de infrarrojo del Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenido por calcinación del carbonato a: a) 928K; b) 1033K; c) 1173K.

TABLA XXI

Superficie específica de C-Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
calcinado a varias temperaturas.

Precursor	Temperatura calcínación(K)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
hidróxido	873	61,2
	1173	15,2
carbonato	973	21,9
	1173	12,8
oxalato	873	7,6
	973-1173	<3

fica al aumentar la temperatura, fenómeno de sinterización, de acuerdo con la temperatura Tamman para Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el intervalo experimental estudiado.

En base a los datos aportados, y a los discutidos en la sección anterior, cabe postular que el mecanismo de descomposición de la sal precursora influye decisivamente en las características del óxido estudiado. En base al formalismo estructural propuesto por Caro (75) es posible describir un mecanismo topotáctico para la formación del óxido a partir del hidróxido e hidroxicarbonato, mientras que la descomposición de oxalato tendría lugar a través de un mecanismo catastrófico.

La descomposición al aire a 873 ó 973K, según la sal precursora, conduce a un óxido de lutecio bien cristalizado y exento de agua y dióxido de carbono. Una vez obtenidos los óxidos, se almacenaron a la atmósfera ambiente hasta su utilización. El contacto con la atmósfera ambiente conduce a un fenómeno de hidratación-carbonatación en la masa, incluso en el caso de los óxidos lantánidos más pesados, por lo que previamente a su utilización se requiere un proceso

so de activación (26,27,39,125).

La figura 47 presenta el espectro infrarrojo de un óxido de lutecio, obtenido por calcinación del correspondiente carbonato, expuesto a la atmósfera por un período de tiempo superior a un año. El espectro presenta una fuerte absorción en la zona  $3750-2800\text{ cm}^{-1}$ , en la que no se define ningún máximo; además, aparecen absorciones a 1639, 1553, 1506, 1397, 1129, 1094 y  $844\text{ cm}^{-1}$ . En la zona  $1000-225\text{ cm}^{-1}$  aparece una fuerte absorción, que en el caso de muestras autosoportadas no se resuelve debido a fenómenos de scattering. Este espectro se corresponde muy exactamente con el de los hidroxicarbonatos lantánidos y, en particular, con el publicado por Goldsmith et al. para carbonato de lutecio hidratado (113), tabla XIV, sobre el que se hicieron algunos comentarios en la sección 2.3. El calentamiento a 373K en vacío conduce a la eliminación de agua molecular adsorvida, caracterizada por el bending H-O-H a  $1639\text{ cm}^{-1}$ , y una disminución de la absorción de la banda de vibración de grupos hidroxilos en las frecuencias más bajas. A temperaturas más altas, 625K, únicamente se observa la práctica eliminación de la vibración de tensión de OH, lo que es coherente con el diagrama de DTP de los hidroxicarbonatos, figura 22. Es interesante señalar que a esta temperatura las absorciones a  $1129$  y  $1094\text{ cm}^{-1}$ , que aparecían en la muestra expuesta al ambiente, se desdoblán mostrando bandas a 1189, 1137 y  $1086\text{ cm}^{-1}$ , indicativo, una vez eliminada el agua y los grupos hidroxilos de las partículas de hidroxicarbonato, de que los iones carbonato aún presentes en la muestra adquieren distintas orientaciones; ello motiva la aparición de varias absorciones correspondientes al modo  $\nu_1$  del ión carbonato. El calentamiento a vacío a 825K conduce a una disminución sustancial de la absorción, apareciendo bandas a  $3700$  y  $3650\text{ cm}^{-1}$  asignadas a la vibración de tensión de hidroxilos adsorbidos sobre las partículas de óxido, así como absorciones a 1572, 1517, 1491, 1416, 1356, 1113, 1032 y  $847\text{ cm}^{-1}$ . Todas las bandas presentes, excepto la de  $1032\text{ cm}^{-1}$ , pueden adscribirse a especies carbonato situadas entre láminas de especies

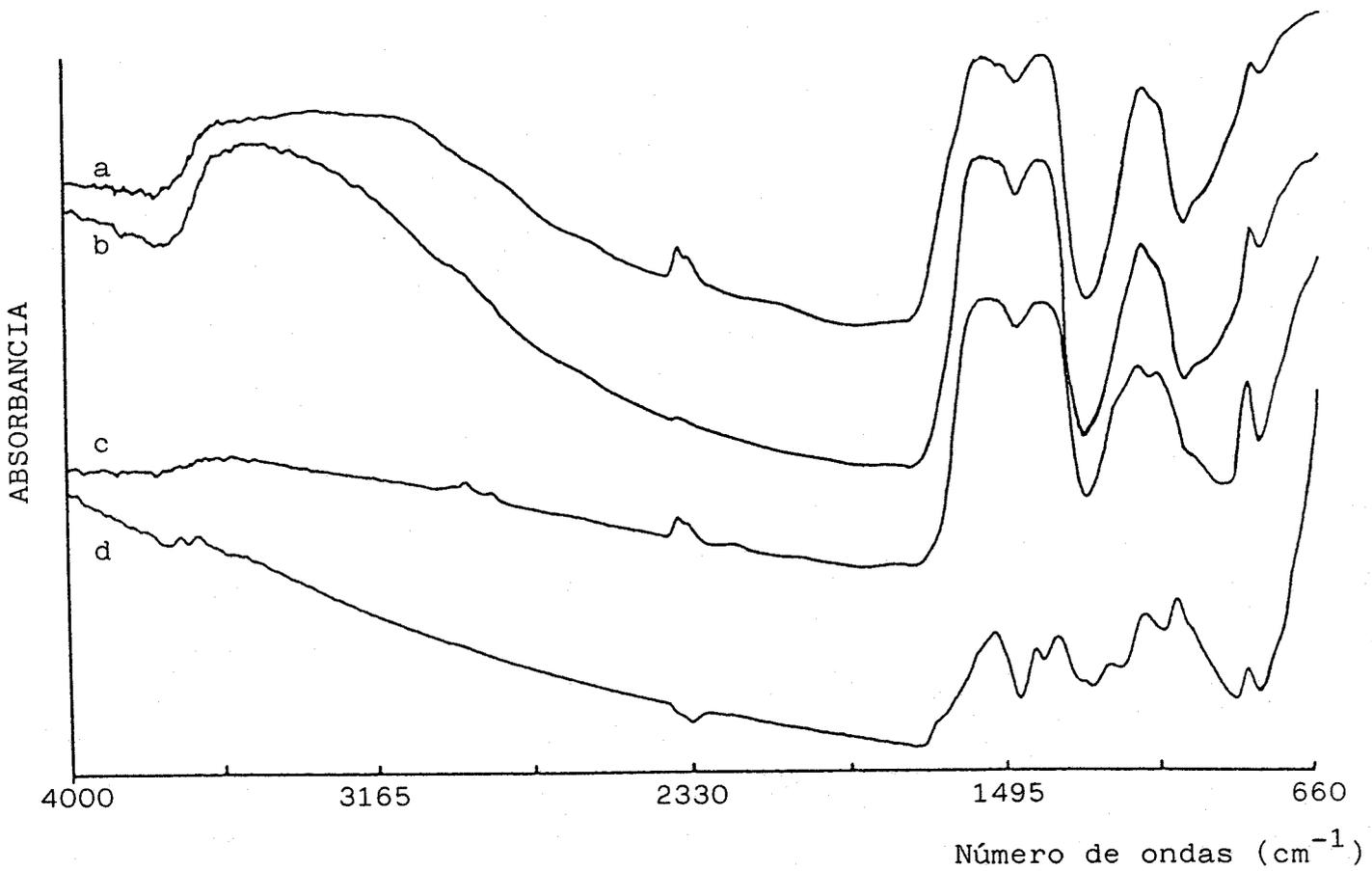


Figura 47.- Espectros de infrarrojo del  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , procedente del carbonato; a) estabilizado al aire; b) calcinado a 373K; c) calcinado a 625K; d) calcinado a 825K.

$|\text{LnO}|^+$ , de modo similar al previamente descrito para los dioxomonocarbonatos de lutecio, indicando una transformación de las partículas de óxido en hidroxicarbonato. La vibración a  $1032 \text{ cm}^{-1}$  podría deberse al modo  $\nu_1$  de especies bicarbonato; no obstante, esta adscripción requeriría la presencia de vibraciones de tensión de grupos hidroxilos alrededor de  $3200 \text{ cm}^{-1}$ , las cuales no están presentes. En este sentido, parece más correcto asignarla a flexión de grupos hidroxilo en uniones Lu-O-H descritas por Mullica et al. (44) a  $1110 \text{ cm}^{-1}$  en el caso de monocristales de hidróxido de lutecio.

Los espectros de infrarrojo del proceso inverso, hidratación-carbonatación del óxido con una superficie limpia, se presentan en la figura 48, para períodos de tiempo comprendidos entre treinta segundos y unas cuarenta y cinco horas. El espectro en la zona de tensión de los grupos hidroxilos es poco significativo, ya que desde un principio, treinta segundos, aparece una fuerte absorción centrada a  $3450 \text{ cm}^{-1}$ , la cual simplemente crece con el tiempo y muestra a períodos de tiempo superiores un ensanchamiento considerable. Las bandas presentes en el espectro se encuentran en la misma posición que las descritas previamente para la figura 47, por lo que sólo se referiran ahora las modificaciones más significativas. A períodos muy cortos de exposición al ambiente, se observa la presencia de agua molecular adsorbida,  $1630 \text{ cm}^{-1}$ , así como un desplazamiento de la banda de flexión de hidroxilos,  $1032 \text{ cm}^{-1}$ , hacia número de ondas más alto  $1059 \text{ cm}^{-1}$  (treinta segundos),  $1080 \text{ cm}^{-1}$  (una hora),  $1092 \text{ cm}^{-1}$  (veinticuatro horas). La aparición de agua molecular, la cual formaría puentes de hidrógeno con los grupos hidroxilo responsables de la vibración a  $1032 \text{ cm}^{-1}$ , modificaría la simetría del sitio, favoreciendo la desaparición de la vibración a  $1032 \text{ cm}^{-1}$ ; por otra parte, el desplazamiento desde  $1059$  a  $1094 \text{ cm}^{-1}$  está relacionado con la aparición de bandas más intensas en la zona de tensión de los enlaces C-O, que, como anteriormente se ha indicado, corresponden a grupos carbonato de simetría  $C_{2v}$  o  $C_s$  inversos en una red

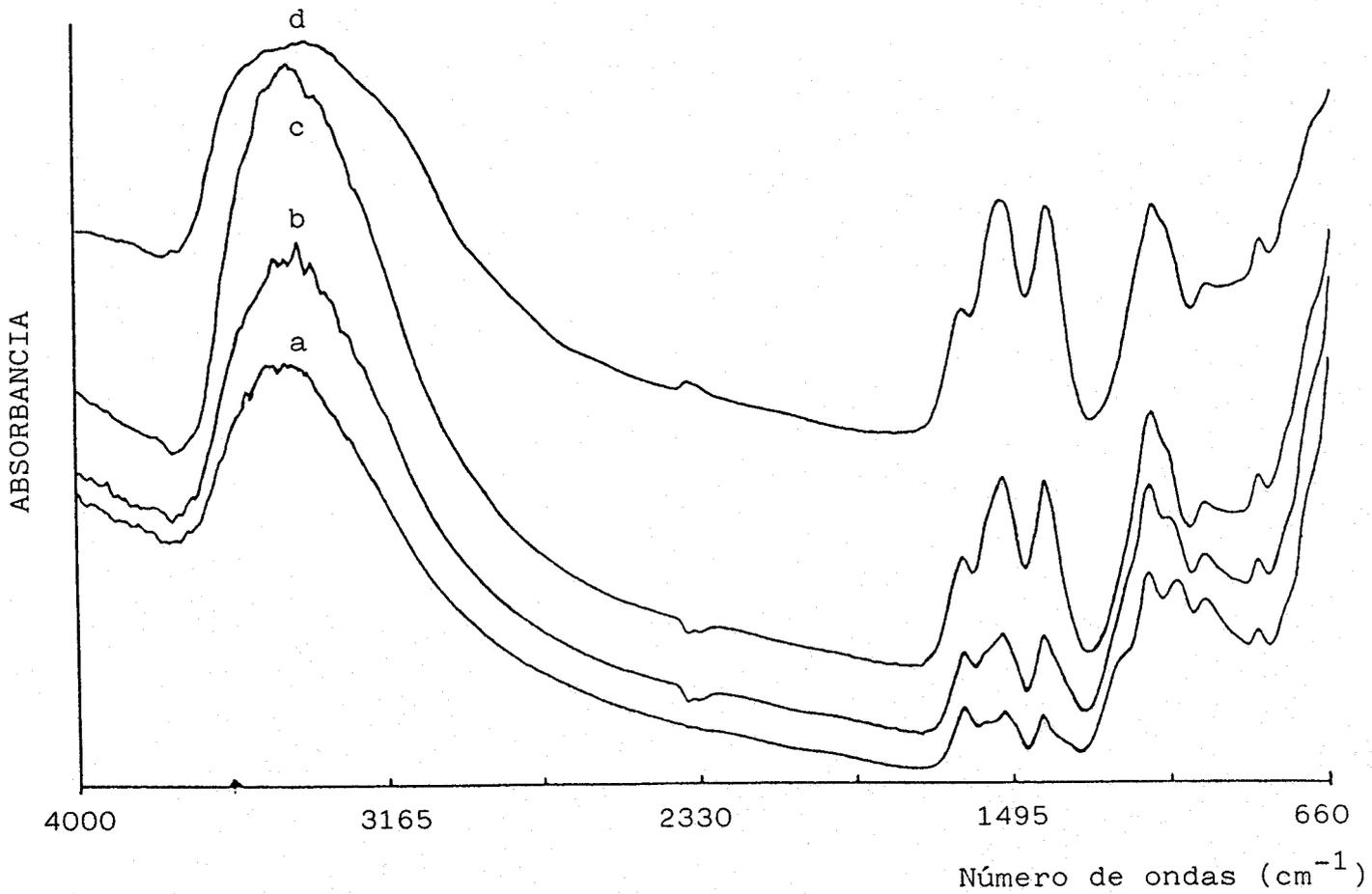


Figura 48.- Espectros de infrarrojo del  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , procedente del carbonato expuestos a la atmósfera durante períodos de tiempo creciente: a) 30 segundos; b) 1 hora 24 minutos; c) 21 horas 30 minutos; d) 48 horas.

seudotetragonal de iones  $[\text{LnO}]_n^{n+}$ . Ello determina la anchura de las bandas a 1530 y 1400  $\text{cm}^{-1}$ . De la comparación de los espectros presentados, se deduce un proceso absolutamente reversible; por lo que, tanto el fenómeno de descomposición de los hidroxicarbonatos como el de formación, tendrían lugar mediante una transformación topotáctica.

A partir de los diagramas de DTP de los óxidos envejecidos a la atmósfera ambiente, por períodos de tiempo superiores a siete meses, se han calculado las cantidades de agua y dióxido de carbono eliminadas hasta 823K. Los resultados se presentan en la tabla XXII.

TABLA XXII

Cantidades de productos emitido por  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  envejecidos, en función de la sal precursora.

precursor	$\text{H}_2\text{O}$ (mg/g)	$\text{CO}_2$ (mg/g)	% calculado pérdi. peso.
hidróxido	47,7	12,5	6,0
carbonato	33,9	8,4	4,2
oxalato	12,3	1,8	1,4

De la tabla XXII, se deduce que la reactividad frente a la atmósfera es función del método de preparación, siendo más reactivo el óxido procedente del hidróxido y el menos reactivo de los tres el procedente del oxalato, hecho que puede relacionarse con el grado de cristalinidad de las partículas de óxido. En este sentido, cabe destacar que una muestra de óxido de lutecio de origen comercial envejecida a la atmósfera eliminó 3,9 y 1,0 mg de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$ , respectivamente, por gramo de óxido, lo que supone una pérdida de peso calculada del 0,5%. Resultados similares se describen por Alvero et al. (29,39) para el óxido de yterbio de distintas procedencias, tabla XXIII. A la hora de comparar los resultados hay que tener en cuenta dos consideraciones

TABLA XXIII

Pérdida de peso calculada para  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  envejecidos, en función de la sal precursora.

precursor	$\Delta W_{\text{calc.}}(\%)$
oxalato	5,6
hidróxido	10,2

fundamentales, en primer lugar el período de exposición a la atmósfera es más prolongado, superior a dos años, y en segundo lugar la obtención del óxido por calcinación del oxalato se realizó a temperatura más baja, 873K.

Los óxidos de procedencia comercial pueden considerarse calcinados a temperaturas superiores a 1273K, en base a la estabilidad de su superficie específica y al hecho, comprobado mediante DRX, de la coexistencia de las fases B y C del sesquióxido, lo que implica calcinaciones superiores a aquellas a las cuales la transformación:



está favorecida, ~1273K. La tabla XXIV muestra el % de pérdida de peso para los mismos calculados a partir de los datos de Alvero et al. (29,39,40,70).

TABLA XXIV

Pérdida de peso calculado para  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  comerciales envejecidos.

óxido	$\Delta W_{\text{cal.}}(\%)$
$\text{Sm}_2\text{O}_3$	9,6
$\text{Ho}_2\text{O}_3$	1,4
$\text{Yb}_2\text{O}_3$	0,9
$\text{Lu}_2\text{O}_3$	0,5

Aunque la disminución regular de la capacidad de transformación en la masa está, de modo aparente, directamente relacionada con el radio iónico del catión, según se deduce de la tabla XXIV, hay que considerar que los  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  están suministrados por casas comerciales distintas, lo que puede implicar métodos de preparación distintos y, con certeza, temperaturas de calcinación diferentes. Ello limita considerablemente el alcance de las comparaciones, dado que como se deduce al comparar los datos de las tablas XXII, XXIII y XXIV podemos encontrar óxidos pesados más reactivos que el sesquióxido de samario.

Una relación entre grado de cristalinidad y reactividad se puede establecer, concluyendo que la disminución del grado de cristalinidad favorece la reactividad de los sesquióxidos; además, los datos de IR ponen de manifiesto que el proceso de hidratación-carbonatación en la masa es un proceso absolutamente reversible, lo cual implica una transformación hidroxicarbonato  $\rightleftharpoons$  óxido topotáctica, como se ha demostrado anteriormente para la descomposición del hidroxicarbonato precipitado, hecho que concuerda con los datos de la bibliografía (75,89,126,127).

#### 4. Hidratación de los sesquióxidos estudiados

A continuación se incluyen los resultados experimentales sobre hidratación, en ausencia de  $\text{CO}_2$ , de los sesquióxidos de lutecio anteriormente caracterizados. El estudio de la hidratación se ha desarrollado utilizando la técnica de DTP.

Las muestras de sesquióxidos de lutecio se activaron en todos los casos por evacuación a temperaturas de 823K y de 1173K, alternativamente, antes de someterlas a los diversos tratamientos de hidratación-deshidratación. La primera temperatura se corresponde, según se ha mencionado previamente, a la de activación más frecuente cuando se emplean los óxidos de metales 4f como catalizadores. La de 1173K representa alcanzar la eliminación completa, de acuerdo con los límites de detección de nuestros sistemas de análisis, de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$ . El plan de trabajo relativo a las medidas de DTP sobre el óxido de lutecio (III) ha correspondido a los siguientes objetivos:

- A) Comprobación experimental de la hipótesis sobre la constitución de las partículas del óxido activado a 823K, elaborada a partir de los resultados sobre caracterización. Para ello se ha comparado el comportamiento de numerosas muestras evacuadas a cada una de las temperaturas citadas.
- B) Estudio de la influencia de la presión de equilibrio de agua durante su interacción con el óxido.
- C) Medida del grado de hidratación con el tiempo de interacción.
- D) Finalmente, el plan de trabajo ha abarcado a la investigación del efecto debido a la temperatura de la interacción, examinado desde los puntos de vista termodinámico y cinético.

Con el objeto de referir las cantidades de

agua a la unidad de superficie, se ha seguido la evolución de la superficie específica BET a través de todos los tratamientos.

Los resultados de las medidas realizadas se han agrupado en tablas y figuras. En estas últimas se representa el área del pico cromatográfico, expresada en cuentas del integrador, frente a la temperatura, en grados Kelvin, de la muestra a la que corresponde el análisis.

Los experimentos de DTP se encuentran agrupados en función de las características del experimento realizado, en orden a establecer las analogías existentes entre los diferentes óxidos de lutecio, así como de relacionar las mismas con el efecto de la sal precursora sobre la reactividad frente a la hidratación del sesquióxido de lutecio.

La desorción previa a 330K durante 30 minutos, con evacuación en el sistema descrito ( $P \sim 10^{-6}$  torr), conduce a medidas reproducibles, como ha ocurrido en los casos estudiados anteriormente - $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ - (24,39, 40,70). Debido a ello, se ha considerado la misma como etapa inicial, previa al análisis de DTP. La cantidad de agua que se elimina con ello es variable con la presión y corresponde a un proceso no activado.

En la figura 49 se incluyen los diagramas de DTP de los sesquióxidos de lutecio obtenidos activados a 823K y tratados con agua a presiones de equilibrio de 20 torr. Se observa la existencia de una banda, cuyo máximo se presenta a 500K. En el caso del óxido procedente del oxalato, se explicita una segunda, la cual, en los dos casos, queda enmascarada por la cola de la primera. El perfil de la curva es cualitativamente idéntico en los tres casos, variando únicamente la cantidad total de agua eliminada, la cual oscila entre 21 mg de agua por gramo de sesquióxido, en el caso del hidróxido como sal precursora, y 1 mg/g, en el caso que el óxido se ha obtenido por calcinación del oxalato. Asumiendo un proceso de conversión del sesquióxido de lutecio en el correspondiente hidróxido, obtendríamos una transformación del

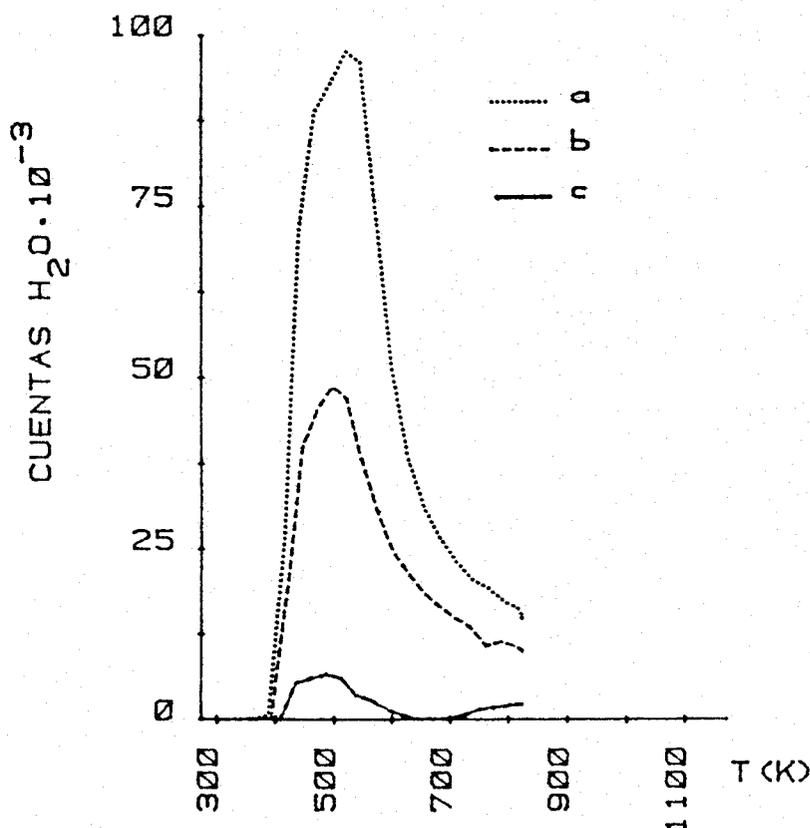


Figura 49.- Diagramas de DTP de los sesquióxidos de lutecio activados a 823K y a presiones de agua de 20 torr y obtenidos por calcinación de: a) hidróxido; b) carbonato; c) oxalato.

15,5% para el primer caso y un 0,7% en el segundo; correspondiendo al caso intermedio, calcinación de carbonato, una transformación en hidróxido del 9%. Es, pues, incuestionable un proceso de hidratación en la masa, incluso en el caso teóricamente menos favorecido si se atiende a los criterios de radio iónico que han venido manejando en la bibliografía (25,93,128,129), ya contestados por nosotros al estudiar los sesquióxidos de holmio e yterbio (24,39,70).

En la figura 50 se representa el diagrama de DTP de muestras de óxido de lutecio obtenidas por calcinación del hidróxido, tratadas con agua durante cinco minutos a una presión de 20 torr. La temperatura de activación influye únicamente en la cantidad de agua que la muestra elimi

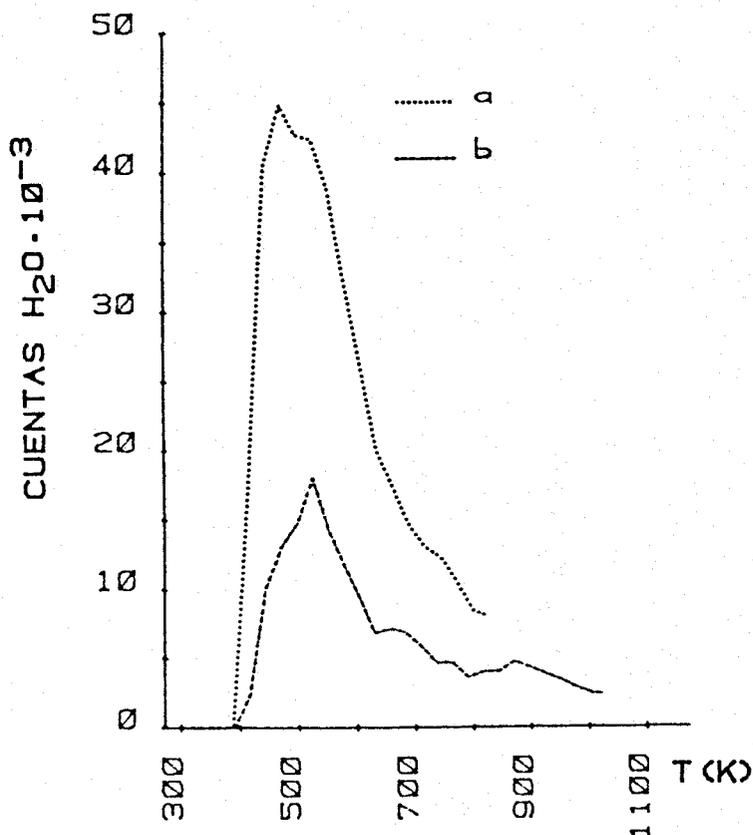


Figura 50.- Diagramas de DTP para muestras de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , procedentes del hidróxido, tratadas con  $\text{H}_2\text{O}$  a temperatura ambiente, presión de 20 torr durante 5 min. y activadas a: a) 823K; b) 1173K.

na, superior en las muestras activadas a 823K. El perfil de DTP es idéntico en ambos casos al presentado en la figura 49. La complejidad en la banda centrada alrededor de 500K, su anchura media es del orden de 300K, puede adscribirse a la presencia de grupos hidroxilo diferenciados en la estructura del hidróxido formado, hecho que está de acuerdo con la estructura propuesta por Mullica et al. (44). En los diagramas de la figura 50 se resuelve parcialmente la banda, apareciendo formas cuya velocidad máxima de descomposición ocurre a 470K y a 525K. El óxido procedente del carbonato presenta un comportamiento análogo, figura 51.

La cantidad de agua eliminada en las cuatro experiencias se corresponde con  $8 \pm 0,5$  moléculas  $\cdot \text{nm}^{-2}$  en to-

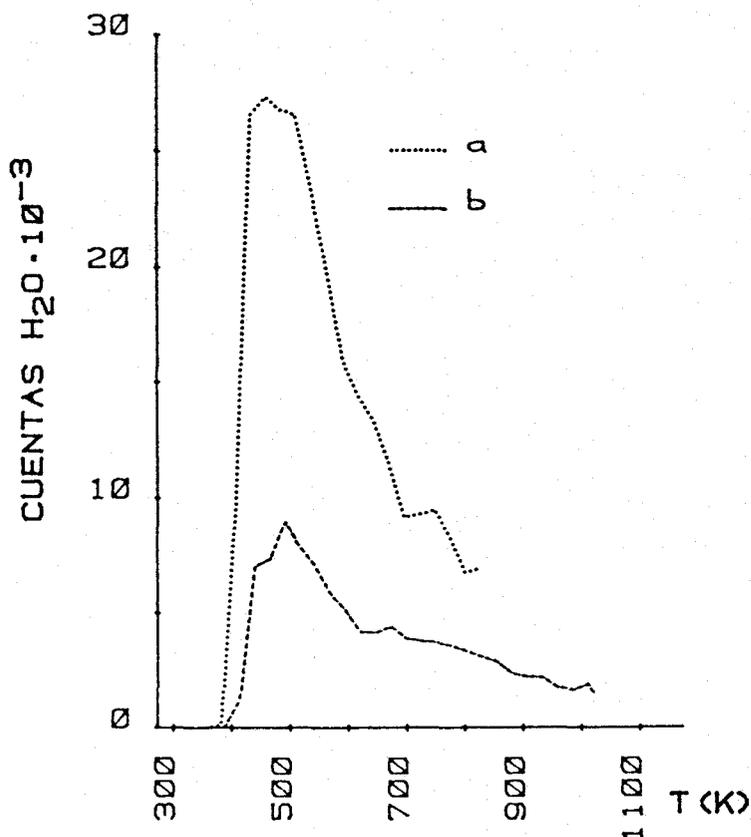


Figura 51.- Diagramas de DTP para muestras de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , procedentes del carbonato, tratadas con  $\text{H}_2\text{O}$  a temperatura ambiente y presión de 20 torr durante 5 min.: a) activada a 823K; b) activada a 1173K.

dos los casos, lo que, atendiendo a resultados anteriores, supone una monocapa de agua, correspondiente a una hidroxilación completa de la superficie del óxido de lutecio. Es de destacar el hecho de la eliminación de agua, incluso a temperaturas del orden de 1000K, dando lugar a una cola muy extendida en la banda principal, lo cual está de acuerdo con el mayor carácter ácido del catión  $\text{Lu(III)}$  frente a  $\text{Sm(III)}$  e  $\text{Yb(III)}$ .

Anteriormente, se habían diferenciado los comportamientos de los óxidos de samario e yterbio en función de la presión de equilibrio de agua a la que estaba favorecida la hidratación. En (40) se demostraba que la hidratación del sesquióxido de samario ocurría incluso a presio-

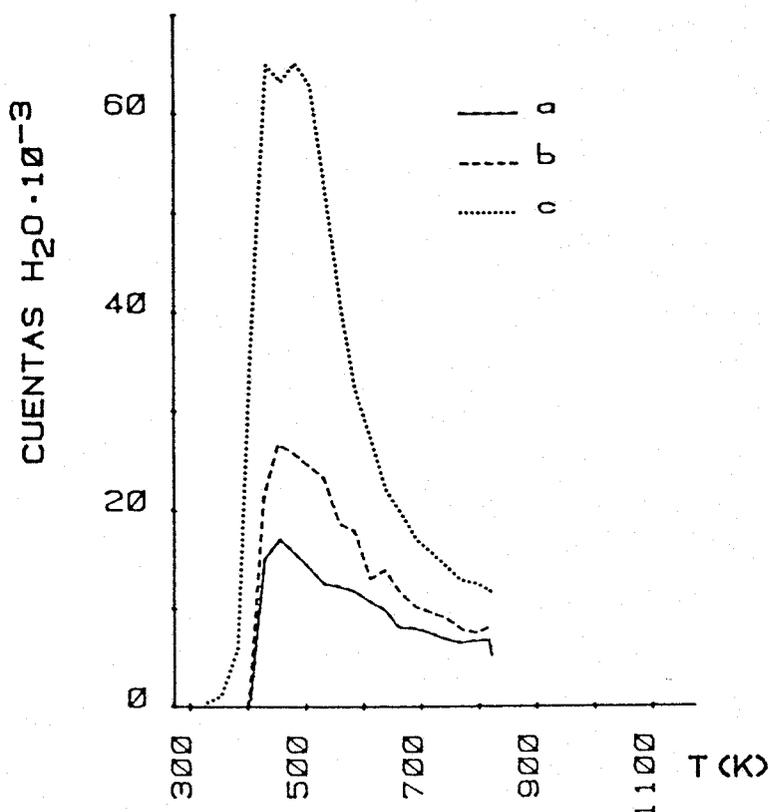


Figura 52.- Diagramas de DTP de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , procedentes del carbonato, activado a 823K y tratado durante 20 horas con  $\text{H}_2\text{O}$  a temperatura ambiente y presiones de: a) 0,5 torr; b) 6 torr; c) 20 torr.

nes de equilibrio del orden de un torr de agua; mientras que, el sesquióxido de yterbio sólo sufría hidratación superficial si la presión de equilibrio de agua era inferior a 8 torr (24,39). La figura 52 muestra diagramas de DTP de sesquióxido de lutecio obtenido por calcinación del carbonato, activado a 823K y tratado con agua durante veinte horas, aproximadamente, a presiones de: 0,5 torr (curva a), 6 torr (curva b) y 20 torr (curva c). El perfil de las curvas de DTP es análogo en todos los casos, presentando una banda amplia centrada a 500K y una larga cola que se extiende hacia temperaturas muy elevadas. El área de los picos aumenta al aumentar la presión de equilibrio, correspondiendo la conversión en hidróxido a un: 3,5%, 5,3% y 11,9%, respectivamente.

De la comparación de los resultados obtenidos aquí para el  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  con anteriores para  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  e  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , se deduce que el comportamiento que presenta el sesquióxido de lutecio, en relación con la presión de equilibrio de agua, es distinto del que cabría esperar en función de la similitud de acidez de los cationes  $\text{Yb(III)}$  y  $\text{Lu(III)}$ . Según ello, el carácter ácido mayor del último influiría negativamente en la reacción de hidratación del sesquióxido de lutecio, lo cual está en contradicción con el hecho observado en la figura 52, en la cual, para presiones del orden de seis torr, la hidratación no debe considerarse superficial.

Para estudiar la influencia del tiempo en el proceso de difusión de agua hacia la masa en el sesquióxido de lutecio se llevaron a cabo experiencias de hidratación a presiones de equilibrio de 20 torr y tiempos variables com-

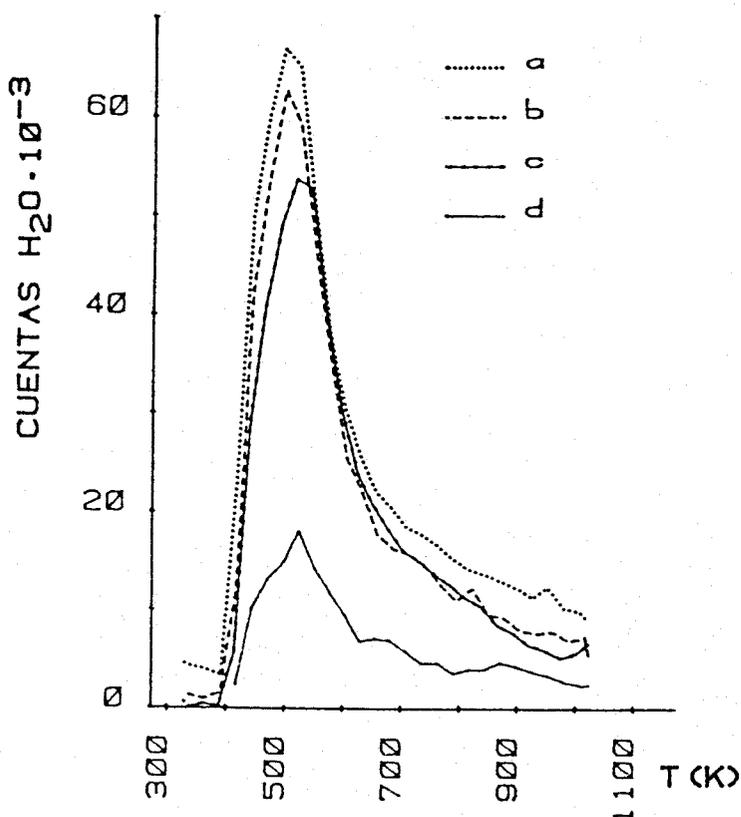


Figura 53.- Diagramas de DTP de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , procedentes del hidróxido, activado a 1173K y tratado con  $\text{H}_2\text{O}$  a temperatura ambiente y 20 torr de presión, durante: a) 70 horas; b) 24 horas; c) 4 horas; d) 5 minutos.

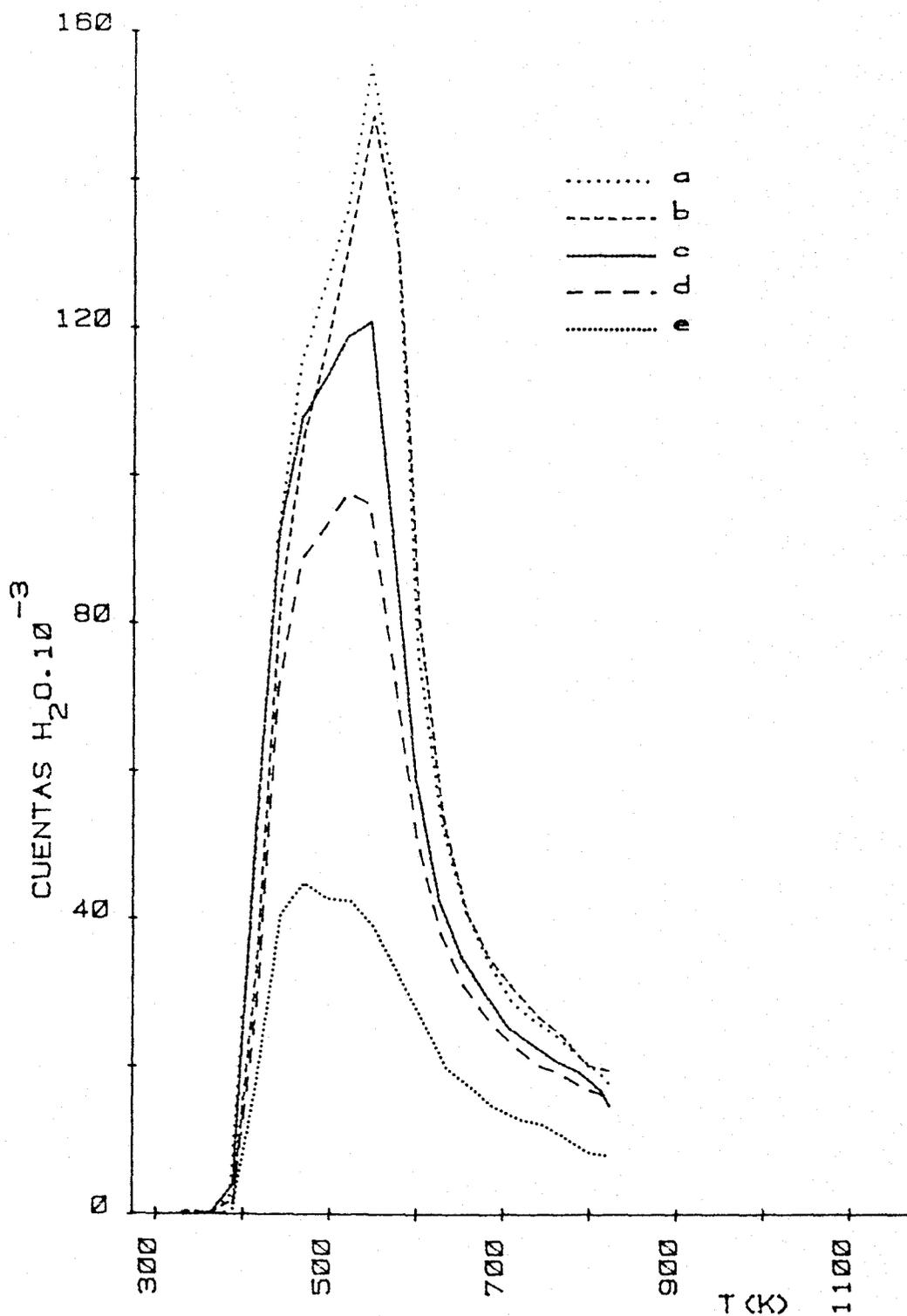


Figura 54.- Diagramas de DTP de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , procedente del hidróxido, activado a 823K y tratado con  $\text{H}_2\text{O}$  a temperatura ambiente y 20 torr de presión, durante: a) 60 horas; b) 16 horas; c) 4 horas; d) 1 hora y 40 minutos; e) 5 minutos.

prendidos entre cinco minutos y cien horas. Los resultados obtenidos sobre el sesquióxido de lutecio, procedente de la calcinación del correspondiente hidróxido, activado a 1173K y 823K se presentan en las figuras 53 y 54, respectivamente. Las descripciones de los grados de hidratación y las condiciones experimentales de estas experiencias se muestran en la tabla XXV.

TABLA XXV

Descripción de las condiciones experimentales y grado de hidratación de los experimentos de DTP sobre  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , procedente del hidróxido, a 20 torr de presión de equilibrio de agua a distintos tiempo de tratamiento y diversas temperaturas de activación.

T act.	tiem(h)*	$S_{\text{BET}}$	Grado hidra. (mg/g)	%conver. hidróxido
823	0,083	46,74	10,71	7,89
823	1,67	58,08	21,23	15,65
823	8,25	58,60	25,95	19,13
823	16,00	53,75	29,40	21,67
823	60,50	61,17	30,84	22,73
823	120,67	45,45	28,45	20,97
1173	0,083	16,89	4,41	3,25
1173	4,33	15,24	12,96	9,55
1173	24,00	16,80	14,06	10,36
1173	70,42	19,05	16,92	12,47

\* Se evacuó, a continuación, durante 30 min. a 330K

En todos los experimentos el comportamiento cualitativo es análogo, observándose una única banda, con un máximo sobre los 500K, en las que pueden apreciarse inflexiones a 470 y 525K.

Como anteriormente se ha descrito, el comportamiento a las dos temperaturas de activación es idéntico, diferenciándose únicamente en la cantidad total de agua eli-

minada, menor en las muestras activadas a 1173K.

El comportamiento cualitativo de las muestras de óxidos obtenidos por calcinación del carbonato y el oxalato es idéntico, como se deduce de las figuras 55, 56 y 57. En el caso del óxido procedente del oxalato, el tratamiento de activación a 1173K no se ha realizado, dada la pequeña superficie específica de las muestras. Las descrip-

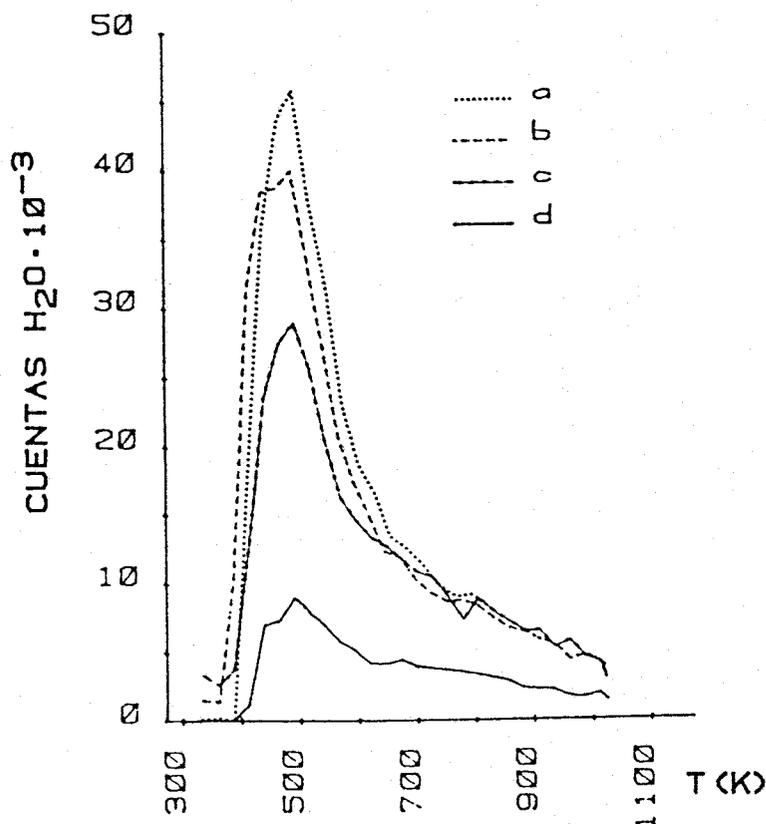


Figura 55.- Diagramas de DTP de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , procedente del carbonato, activado a 1173K y tratado con  $\text{H}_2\text{O}$  a temperatura ambiente y 20 torr de presión, durante: a) 628 horas; b) 53 horas; c) 24 horas; d) 5 minutos.

ciones de los grados de hidratación y las condiciones experimentales de estas experiencias se muestran en las tablas XXVI y XXVII.

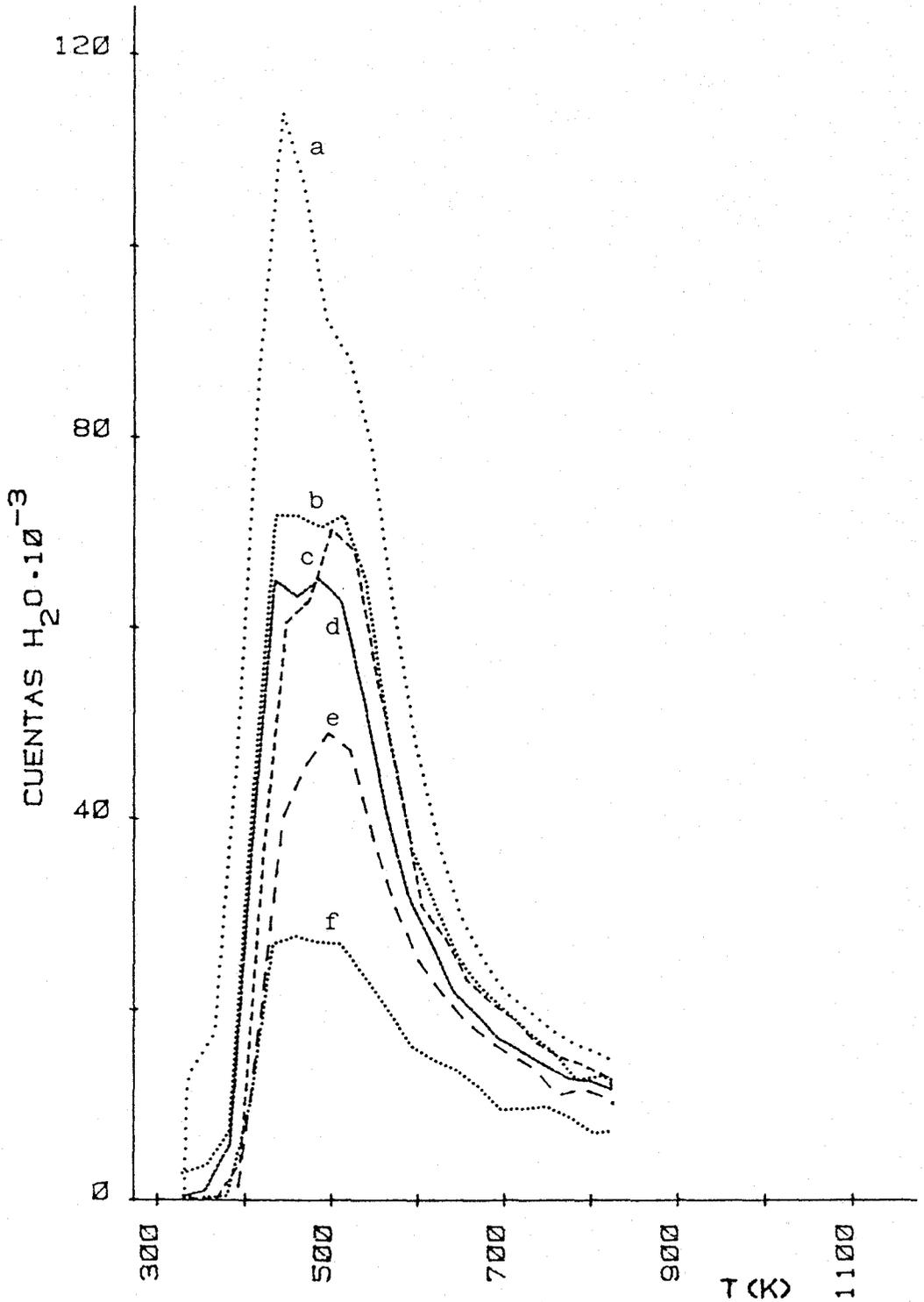


Figura 56.- Diagramas de DTP de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , procedente del carbonato, activado a 823K y tratado con  $\text{H}_2\text{O}$  a temperatura ambiente y presión de 20 torr durante: a) 173 horas; b) 72 horas; c) 46 horas; d) 24 horas; e) 5 horas; f) 5 minutos.

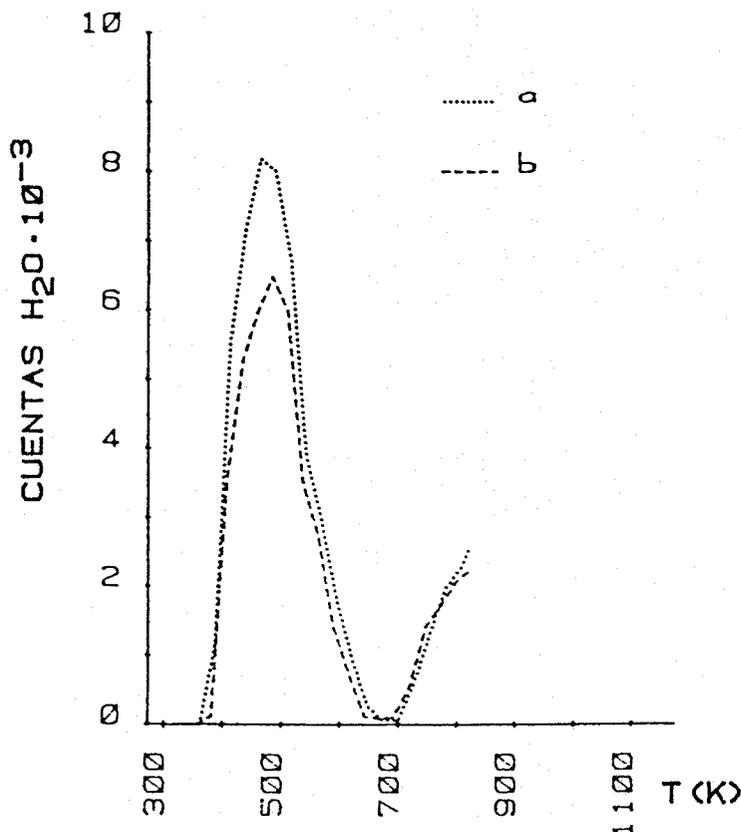


Figura 57.- Diagramas de DTP de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , procedente del oxalato, activado a 823K y tratado con  $\text{H}_2\text{O}$  a temperatura ambiente y 20 torr de presión durante: a) 13 horas; b) 1 hora.

En la figura 57, referente al sesquióxido de lutecio procedente del oxalato, se observa, como se había comentado, la aparición de una banda amplia diferenciada de la de 500K a altas temperaturas. Esta segunda banda alcanza un cubrimiento independiente del tiempo de interacción, asignable a la condensación de hidroxilos superficiales. La presencia de especies OH sobre la superficie del óxido debe producirse en el proceso de descomposición de la fase hidróxido formada; la desorción de los mismos a temperaturas superiores a las observadas para los sesquióxidos de samario e yterbio está de acuerdo con el mayor carácter ácido del lutecio frente a estos. Este hecho está bien descrito en la bibliografía para la condensación de hidroxilos desde superficies ácidas. Así, por ejemplo, la eliminación de hidroxilos su-

TABLA XXVI

Descripción de las condiciones experimentales y grado de hidratación de los experimentos de DTP sobre  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , procedente del carbonato, a 20 torr de presión de equilibrio de agua a distintos tiempos de tratamiento y diversas temperaturas de activación

T act.	t (hor)*	$S_{\text{BET}}$	Grado hidra. (mg/g)	% conver. hidróxido
823	0,083	41,7	7,8	5,75
823	5,00	31,9	12,2	8,99
823	24,00	42,5	16,9	12,46
823	46,00	39,0	17,4	12,82
823	72,50	21,9	19,8	14,59
823	173,00	39,1	27,7	20,42
1173	0,083	12,9	3,0	2,21
1173	24,25	13,1	9,2	6,78
1173	53,17	12,8	11,56	8,52
1173	628,00	11,7	10,5	7,74

\* Se evacuó, a continuación, durante 30 min. a 330K

TABLA XXVII

Descripción de las condiciones experimentales y grado de hidratación de los experimentos de DTP sobre  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , procedente del oxalato, a 20 torr de presión de equilibrio de agua a distintos tiempos de tratamiento y a 823K de temperatura de activación.

t (horas)*	$S_{\text{BET}}$	Grado hidra. (mg/g)	% conver. hidróxido
1,00		1,04	0,77
12,75		1,30	0,96
85,75	1,6	3,92	2,89
86,00		3,78	2,79

\* Se evacuó, a continuación, durante 30 min. a 330K

perforiales en las muestras de sílice no es completa a temperaturas del orden de 1173K (130).

En la figura 58 se presentan los diagramas de DTP correspondientes a la deshidratación de muestras de sesquióxido de lutecio, procedentes de la calcinación del carbonato, activadas a 823K y tratadas con agua durante 85 horas (curva a) y 14 horas (curva b), a una presión de equilibrio de 0,5 torr. La cantidad total de agua eliminada es idéntica en los dos casos, equivalente a un cubrimiento superficial de cuatro moléculas por nanometro cuadrado, por lo que el proceso a presiones de equilibrio del orden de 1 torr ha de considerarse superficial, el cual sería independiente del tiempo de tratamiento.

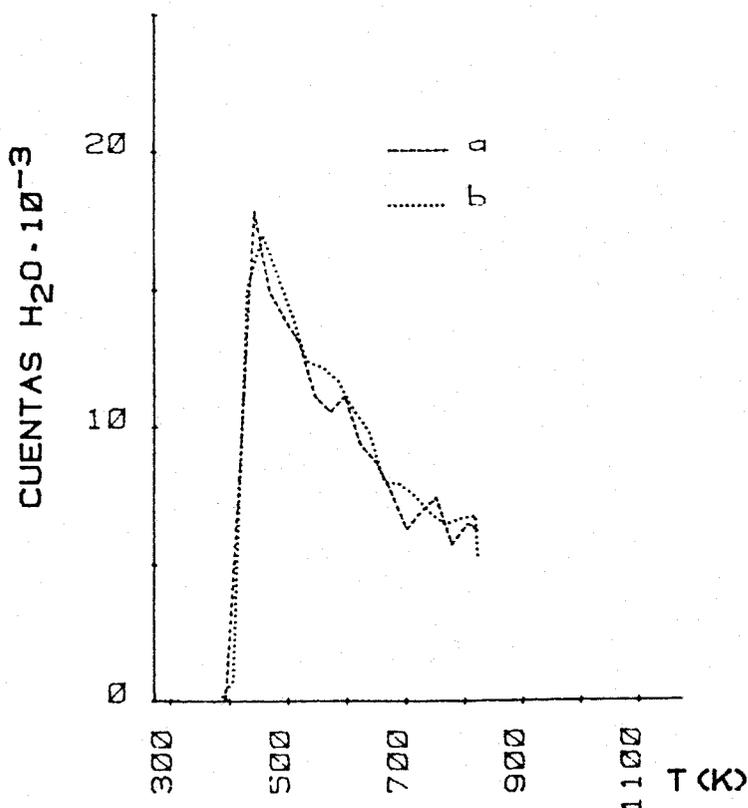


Figura 58.- Diagramas de DTP de Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, procedente del carbonato, activado a 823K y tratado con H<sub>2</sub>O a temperatura ambiente y 0,5 torr de presión, durante: a) 85 horas; b) 14 horas.

La hidratación del sesquióxido de lutecio se ha completado mediante el estudio de la influencia de la temperatura de hidratación. La velocidad de difusión se debe favorecer con un aumento de dicha temperatura, lográndose con ello aumentar la cantidad de agua tomada por el óxido. Los resultados de estos experimentos se incluyen en la tabla XXVIII. Es significativo el hecho, que se deduce de dicha tabla, de la existencia de hidratación en la masa a temperaturas superiores a la ambiente, en contraste con lo observado para el sesquióxido de yterbio, el cual, a la temperatura aquí seleccionada sólo presentaba hidratación superficial.

TABLA XXVIII

Descripción de las condiciones experimentales y grado de hidratación de los experimentos de DTP sobre  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , precedente de hidróxido\* y carbonato\*\*, a 20 torr de presión de equilibrio de agua durante 24 horas y activadas a 1173K.

T hidra.	$S_{\text{BET}}$	Grado hidra. (mg/g)	% conver. hidróxido
350*	14,15	6,17	4,55
350**	13,10	3,10	2,28

De los datos presentados, se infiere un comportamiento diferenciado del  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  con respecto al resto de la serie de sesquióxidos 4f. Así, se encuentran transformaciones del orden del 22% en hidróxido en el caso del sesquióxido de lutecio, superiores, incluso, para las encontradas anteriormente para el sesquióxido de samario, el cual es más básico. La disminución del carácter básico se había asociado ineludiblemente a la dificultad de la hidratación en la masa, llegándose a postular la imposibilidad de ello en los óxidos lantánidos más pesados (25). Aunque este último aspecto ha quedado desechado (27), permanecía la idea, fundada en datos experimentales comparables, de que la disminu-

ción del radio iónico del catión lantánido del correspondiente sesquióxido influía en una menor capacidad de hidratación, quedando la misma restringida por cuestiones cinéticas (39).

La variación del grado de hidratación con el tiempo, figuras 59 y 60, demuestra que la hidratación del sesquióxido de lutecio, aunque favorecida, ocurre a velocidad inapreciable a períodos de tiempo relativamente cortos, lo cual, evidentemente, relaciona la capacidad de hidratación con motivos cinéticos.

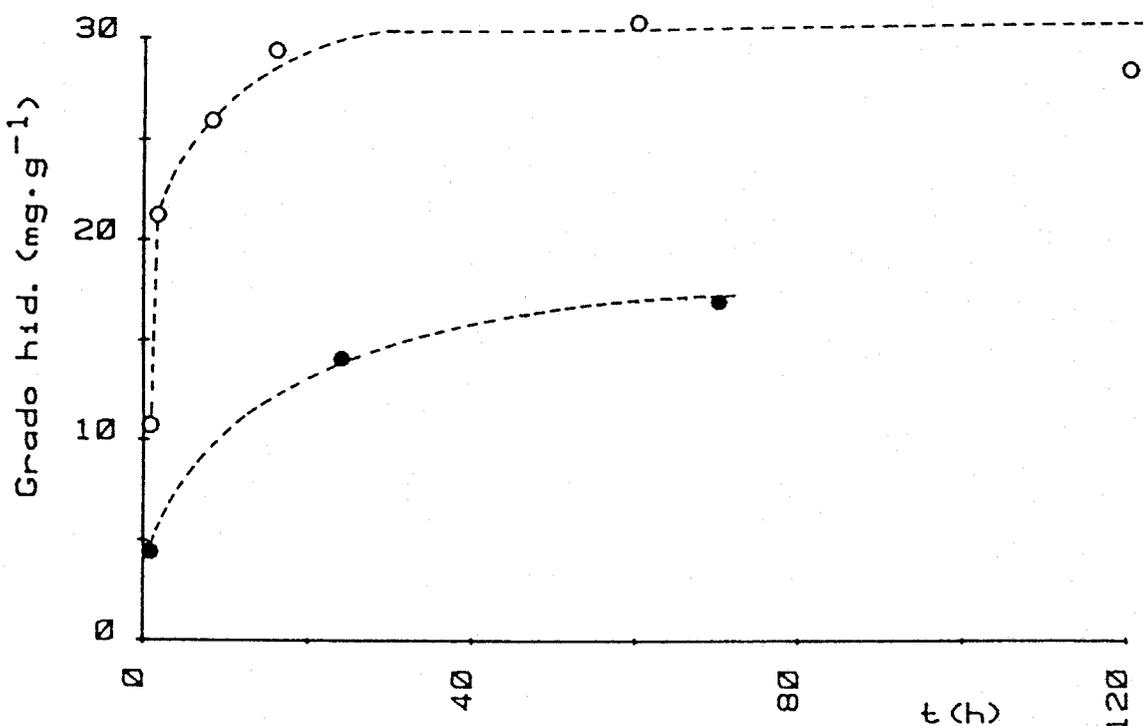


Figura 59.- Variación del grado de hidratación del Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, procedente del hidróxido, con el tiempo de tratamiento con H<sub>2</sub>O a 20 torr de presión y activado a: --o-- 823K; --●-- 1173K.

Si se compara el grado de hidratación alcanzado por las muestras de sesquióxido de lutecio de distintas procedencias, se observa que la hidratación ocurre sólo superficialmente, o únicamente en las primeras capas, si se asume que no necesariamente debe ocurrir un avance compacto de la interfase, en el caso del óxido obtenido por calcina-

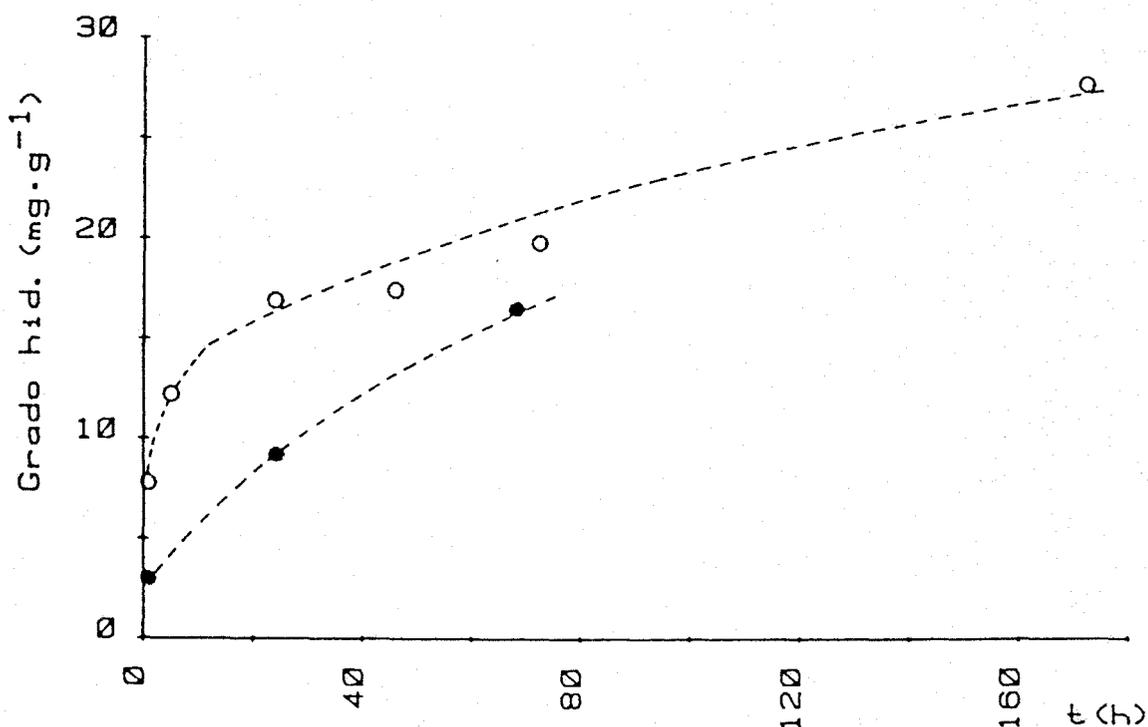


Figura 60.- Variación del grado de hidratación del  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , procedente del carbonato, con el tiempo de tratamiento con  $\text{H}_2\text{O}$  a 20 torr de presión y activado a: --o-- 823K; --●-- 1173K.

ción del oxalato, mientras que el óxido obtenido por calcinación del hidróxido es el que presenta mayor grado de hidratación, hecho que puede relacionarse con el mayor o menor grado de cristalinidad de las muestras estudiadas. Así, a mayor cristalinidad la hidratación ocurriría a velocidades más lentas.

Este hecho, que se había observado previamente para el sesquióxido de yterbio (39), permitiría explicar el mayor grado de hidratación obtenido para el sesquióxido de lutecio cuando se utiliza como sal precursora hidróxido frente a un sesquióxido de samario de origen comercial (40). La mayor cristalinidad del sesquióxido de samario, obtenido a temperaturas superiores a 1300K, ocasionaría un cierto impedimento cinético. En este sentido, es interesante mencionar que la hidratación del B-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> queda mecánicamente impedida si se aplica una fuerza externa sobre monocristales del

mismo (126), indicando además que el avance de la interfase hidróxido-óxido no es compacto sino que ocurre a través de planos preferentes de los cristales de óxido, hipótesis que, por otra parte, está de acuerdo con los experimentos de Mursorin et al. (89) y el formalismo estructural de Caro (75), el cual implicaría un fenómeno topotáctico.

No obstante, el aumento en la temperatura de eliminación del agua con respecto a  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  e  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , así como la hidratación del sesquióxido de lutecio a 350K implican un fenómeno termodinámico, que no quedaría explicado con los razonamientos expuestos. Este hecho que marca una especial singularidad para el sesquióxido de lutecio con respecto a los demás miembros de la serie se analizará en detalle en la discusión final.

## 5. Influencia de los sucesivos tratamientos de hidratación-deshidratación sobre la textura.

En las secciones III-3 y III-4 de esta Memoria se han presentado las superficies específicas de los óxidos obtenidas a varias temperaturas, tabla XXI, y la influencia que sobre la superficie específica tienen los diversos tratamientos de hidratación-deshidratación, tablas XXV, XXVI y XXVII.

A la vista de los resultados obtenidos, es significativo el aumento de la superficie específica, de 20 a  $40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , del óxido obtenido por calcinación del carbonato, con los sucesivos tratamientos de hidratación-deshidratación. Por el contrario, la calcinación del hidróxido conduce a un óxido de mayor  $S_{\text{BET}}$ ,  $60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , que con los sucesivos tratamientos de hidratación-deshidratación disminuye hasta valores próximos a  $40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

El análisis de la estructura porosa de los óxidos y su evolución con los procesos de hidratación-deshidratación se ha considerado de interés. Para ello, se han realizado isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K sobre muestras activadas a 823, 1055, 1105 y 1173K; en algún caso se han realizado isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K tras una serie de tratamientos de hidratación-deshidratación.

El análisis de la estructura porosa del óxido de lutecio obtenido por calcinación del oxalato no se ha realizado en ningún caso dado que la  $S_{\text{BET}}$  que posee, menor que la del patrón utilizado,  $\text{Yb}_2\text{O}_3^*$  (48), implica la existencia de partículas de escasa micro- y meso-porosidad.

Las isotermas de adsorción-desorción realizadas sobre los óxidos obtenidos por calcinación del hidróxido y carbonato presentan ciclo de histéresis, pudiendo clasificarse dentro del grupo H-2 de la moderna clasificación pro-

puesta por la IUPAC (131). Una geometría de los poros cilíndricos abiertos por ambos extremos se le puede asignar a este tipo de isothermas.

El cálculo de la distribución del tamaño de poro se ha realizado utilizando el método de cálculo de Broekhoff y de Boer (47), que ha mostrado tener mayor rigor termodinámico (49). Como sólido patrón hemos utilizado un óxido de yterbio calcinado a 1273K, denominado  $\text{Yb}_2\text{O}_3^*$ , previamente descrito (48).

Las tablas XXIX y XXX presentan las distribuciones del tamaño de poro para los óxidos activados a las temperaturas indicadas. El óxido de lutecio obtenido por calcinación de carbonato es un sólido no microporoso, como indica la excelente concordancia entre la  $S_{\text{BET}}$  y la superficie acumulada, tabla XXXI. La muestra activada a 823K pre-

TABLA XXIX

Distribución del tamaño de poro para  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , obtenido por calcinación de carbonato, a varias temperaturas de activación.

$\bar{r}_p$ (Å)	$\Delta S(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$			
	823	1045	1105	1173
217,73	0,28	0,26	0,35	0,76
74,17	1,71	1,19	1,61	2,79
52,62	2,17	1,68	2,24	2,13
41,24	3,49	1,88	3,30	1,99
34,09	3,13	3,25	2,63	1,56
29,10	3,11	3,14	1,98	1,06
25,40	2,67	2,70	1,39	0,93
22,50	1,14	2,51	0,84	0,50
20,16	1,60	2,26	1,09	0,45
18,21	1,17	1,11	0,82	0,45
16,54	1,96	1,22	0,79	0,54

TABLA XXX

Distribución del tamaño de poro para  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , obtenido por calcinación del hidróxido a varias temperaturas de activación.

$\bar{r}_p$ (Å)	$\Delta S(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$			
	823	1045	1105	1173
217,73	0,92	0,13	0,11	0,24
74,17	3,33	0,49	0,89	0,98
52,62	2,44	0,88	1,16	1,45
41,24	2,25	1,16	1,31	1,48
34,09	1,83	1,16	1,53	1,88
29,10	1,55	1,42	1,85	1,94
25,40	1,25	1,24	1,51	1,18
22,50	1,73	2,00	1,55	1,49
20,16	1,81	0,97	2,46	1,45
18,21	2,18	1,96	0,85	1,43
16,54	2,42	2,15	1,13	1,36

TABLA XXXI

Valores de la superficie del  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , procedente del carbonato, a distintas temperaturas de activación.

T/K	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{acum}}(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
823	22	22
1055	23	21
1105	16	17
1173	13	13

senta una distribución bimodal, con máximos en el rango 16-20 Å y 35-41 Å. El tratamiento térmico de activación condu-

ce a la eliminación de los poros en el rango 16-20 Å, presentando los óxidos activados a temperaturas superiores una distribución unimodal en el rango 35-41 Å, excepto en el caso de la activación a 1173K en el que el rango de la distribución de poros se centra entre 50 y 70 Å. Estos hechos indican una sinterización de la muestra, lo que implica una disminución de la energía libre superficial.

El óxido obtenido por calcinación del hidróxido presenta un carácter fundamentalmente microporoso, incluso a temperaturas de activación de 1105K. El contenido en microporos disminuye, no obstante, con la temperatura de activación; así, la participación de la superficie originada por microporos en la superficie del óxido de lutecio activado a 823K es del 67%, mientras que la activación a 1105K reduce la participación a un 33%. La tabla XXXII presenta los valores de superficie acumulada, correspondiente a mesoporos, y de superficie BET donde se explicitan los datos anteriores. En el rango de los mesoporos el sesquióxido de lutecio presenta una distribución uninodal centrada entre 20 y 30 Å en todos los casos.

TABLA XXXII

Valores de la superficie del  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , procedente del hidróxido, a distintas temperaturas de activación.

T/K	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{acum}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
823	61	22
1045	27	14
1105	21	14
1173	15	15

Los sucesivos tratamientos de hidratación-deshidratación alteran sustancialmente las características texturales del óxido de lutecio procedente de la calcinación

del carbonato. La tabla XXXIII presenta la distribución del tamaño de poro de una muestra activada a 823K. Se observa la presencia de poros, fundamentalmente, en el rango 25-30Å,

TABLA XXXIII

Distribución del tamaño de poro para  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  de diversas procedencias activados a 823K tras varios tratamientos de hidratación-deshidratación.

$\bar{r}_p$ (Å)	$\Delta S(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	
	ex-carbonato	ex-hidróxido
217,73	0,22	0,70
74,17	0,34	0,84
52,62	0,43	0,96
41,24	0,76	1,08
34,09	1,52	1,39
29,10	3,30	1,69
25,40	2,80	2,89
22,50	0,89	1,64
20,16	1,82	2,00
18,21	2,32	3,01
16,54	2,88	3,28

menores que en el caso de las muestras no hidratadas, tabla XXIX; además, de la comparación de los valores de  $S_{\text{acum}}$  y  $S_{\text{BET}}$ , tabla XXXII, se deduce una importante contribución a la superficie total de microporos. Es importante señalar que el sesquióxido no hidratado previamente, procedente de la calcinación del carbonato, no presenta microporos.

El óxido procedente de la calcinación del hidróxido es, asimismo, microporoso, tabla XXXIV, presentando una distribución de poros análoga a la descrita para el obtenido por calcinación del carbonato, tabla XXXIII. En este caso la estructura porosa no cambia con los procesos de hidratación-deshidratación, observándose una disminución de la superficie específica total que debe ser adscrita a un proce

TABLA XXXIV

Valores de superficie para  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  de diversas procedencias activados a 823K tras varios tratamientos de hidratación-deshidratación.

	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{acum}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
ex-carbonato	42	17
ex-hidróxido	54	20

so de eliminación de tensiones conducente a la obtención de una menor energía libre superficial.

En las muestras activadas a 1173K las variaciones de superficie con los diversos tratamientos son del orden del error experimental estimado, tablas XXV y XXVI, por lo que la información que se podría obtener estaría muy limitada. Ello nos ha aconsejado el restringir el análisis a los casos antes citados.

#### IV. DISCUSSION

El proceso de descomposición de las sales precursoras determina las propiedades superficiales del óxido resultante. Dos comportamientos diferenciados cabe distinguir en el proceso de descomposición de las sales de partida; la descomposición del oxalato de lutecio presenta un pico fuertemente exotérmico en el diagrama de ATD asociado a un proceso de recristalización, figura 10; por el contrario, el carbonato y el hidróxido precipitados se decomponen por medio de una transformación topotáctica que implica una modificación no catastrófica de la red.

La estructura cúbica del sesquióxido de lutecio, como la de los restantes óxidos lantánidos, pertenece al tipo  $Tl_2O_3$ , grupo espacial  $T_h^7$ , análoga a la del mineral bixbyta (123).

En una primera aproximación, la citada estructura puede considerarse derivada de la  $CaF_2$  (fluorita). Como es sabido, dicha estructura puede describirse como un empaquetamiento cúbico compacto de iones calcio, en el que todos los huecos tetraédricos están ocupados por aniones fluoruro. Los cationes de la fluorita, se sustituirían en

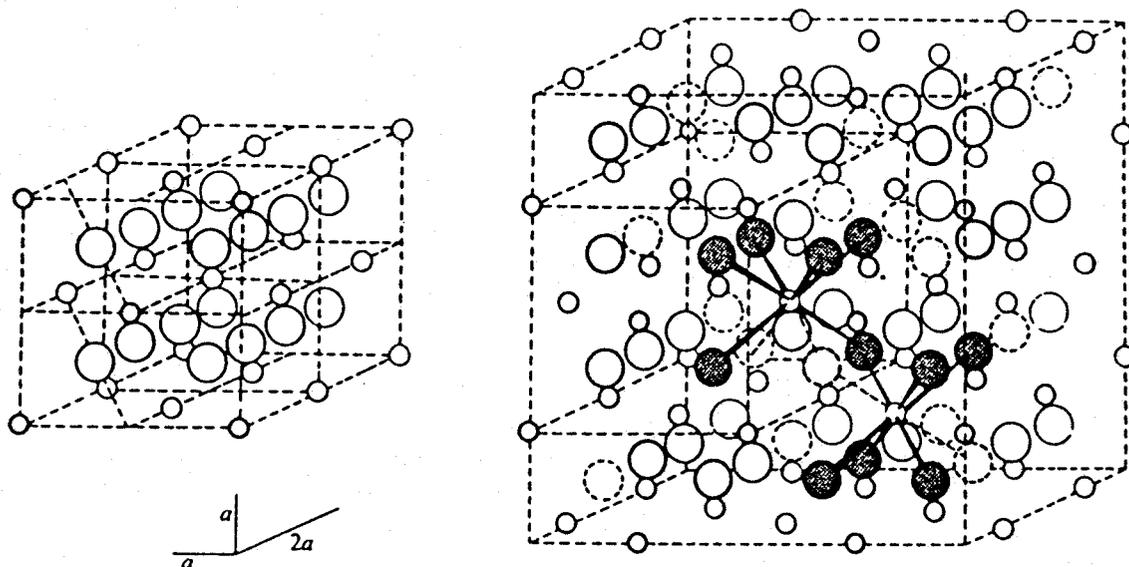


Figura 61.- Estructura  $M_2O_3$ -C, mostrando su relación con la estructura de fluorita (izquierda). En el diagrama de la derecha se muestran las dos clases de grupo de coordinación de los iones metálicos.

la estructura cúbica de los sesquióxidos lantánidos por iones  $Ln^{3+}$ , mientras que tres cuartas partes de las posiciones ocupadas por iones fluoruro lo serían ahora por aniones óxido, permaneciendo el resto vacantes. En la figura 61 aparece la estructura C- $M_2O_3$ , mostrando su relación con la estructura fluorita (izquierda); la localización de las vacantes aniónicas mediante círculos punteados.

El número de coordinación del catión lantánido es seis, resultado formal de la eliminación de dos de los ocho aniones que coordinan al catión en la estructura. Dependiendo de la situación de las vacantes aniónicas, diagonal del cuerpo o diagonal de una cara de la celda unidad, se obtienen dos situaciones distintas para los cationes lantánidos. Situación M(1), diagonal del cuerpo, en la que se encuentran un cuarto de los átomos metálicos y situación M(2), vacantes situadas en la diagonal de una cara. Ambas situaciones se encuentran reflejadas en la figura 61.

A su vez, cada oxígeno se ve rodeado por cuatro iones metálicos en coordinación tetraédrica, siendo to-

dos ellos equivalentes entre sí.

En la figura 62 se presenta el resultado de la anterior descripción mediante la proyección de la celda unidad sobre el plano (100).

Una descripción alternativa de la estructura cúbica de los sesquióxidos lantánidos es aportada por Caro (75). La descripción se efectúa en base a tetraedros  $OLn_4$ , los cuales en la estructura tipo bixbyta son topológicamente equivalentes, compartiendo cuatro de las seis aristas.

Los oxalatos lantánidos de composición  $M_2(OOCCOO)_3 \cdot nH_2O$  cristalizan bien en un grupo espacial monoclinico como decahidratos o en uno triclinico como hexahidratos. En los decahidratos el catión lantánido se presenta no nacoordinado mientras que en los hexahidratos el número de coordinación del catión lantánido es ocho, dependiendo el grupo espacial del tamaño del catión lantánido (132). La tabla XXXV presenta las dimensiones de la celda unidad para de

TABLA XXXV

Dimensiones de la celda unidad de los oxalatos lantánidos hidratados  $M_2(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O$

M	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	cell vol. (Å <sup>3</sup> )
Monoclinic decahydrates							
Ce	11.780	9.625	10.401		119.07		1029.7
Nd	11.678	9.652	10.277		118.92		1013.9
Sm	11.577	9.643	10.169		118.87		994.2
Gd	11.516	9.631	10.081		118.82		979.6
Dy	11.433	9.615	9.988		118.76		962.5
Ho	11.393	9.607	9.955		118.75		955.2
Er	11.359	9.616	9.940		118.72		952.1
Triclinic hexahyrates							
Er	9.644	8.457	9.836	93.54	105.99	85.05	767.7
Tm	9.620	8.458	9.808	93.44	106.12	85.13	763.3
Yb	9.611	8.457	9.778	93.39	106.24	85.29	760.0
Lu	9.597	8.455	9.758	93.42	106.27	85.41	757.1
Sc	9.317	8.468	9.489	93.04	106.50	86.27	715.9

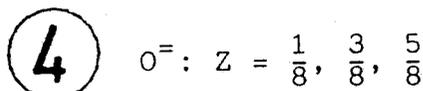
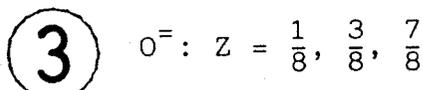
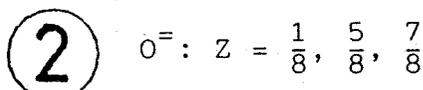
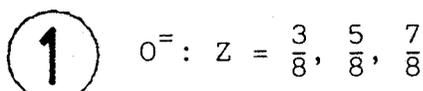
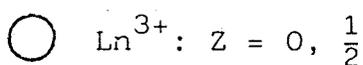
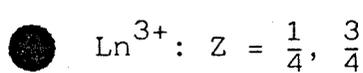
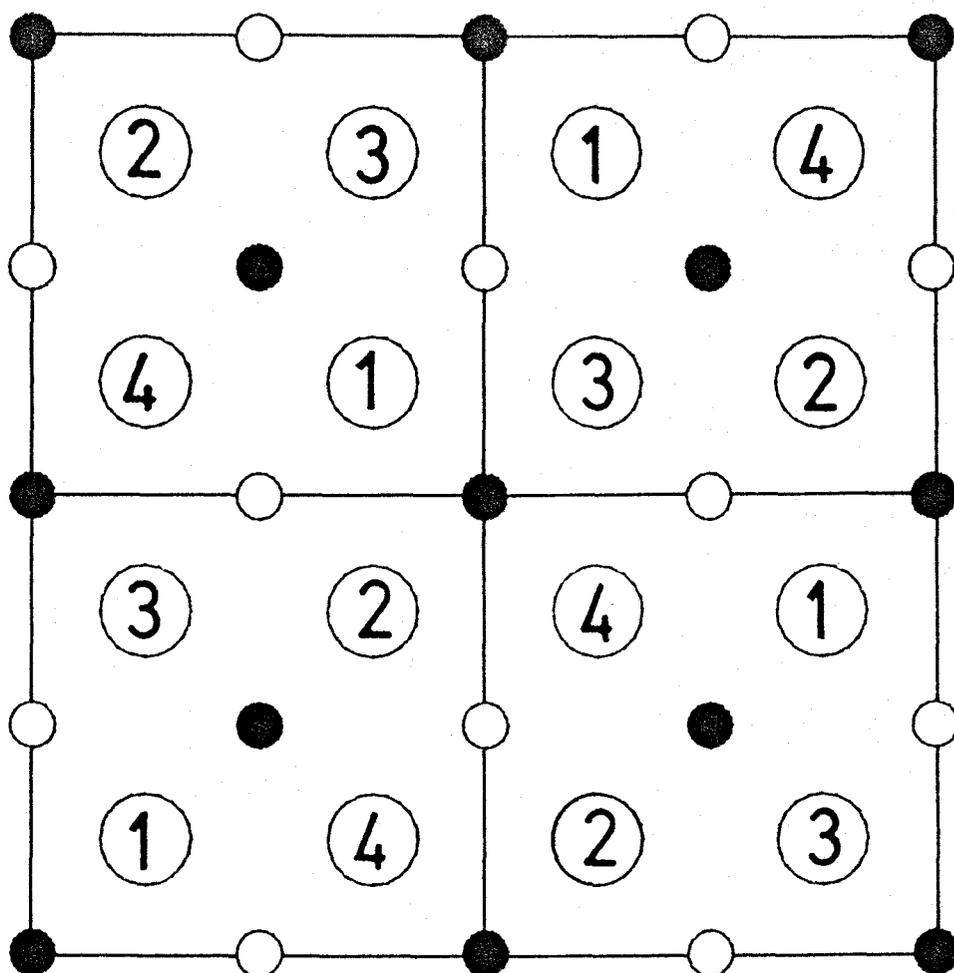


Figura 62.- Proyección sobre el plano (100) de la celda unidad de la estructura aproximada de  $\text{M}_2\text{O}_3\text{-C}$ .  
(Se considera la arista de la celda con valor 1)

cahidratos y hexahidratos. El polimorfismo estructural en los lantánidos es un hecho frecuente y viene determinado por la variación del radio iónico a lo largo de la serie. Como es sabido, la naturaleza del enlace en los compuestos formados por cationes lantánidos es fundamentalmente iónica; este hecho justifica que el número de coordinación que presentan se encuentre muy relacionado con la razón de radios óptima. Así, mientras los fluoruros lantánidos son todos nonacoordinados (132,133), tanto cuando cristalizan en un grupo espacial hexagonal como cuando el grupo espacial es ortorrómbico, los cloruros presentan tres estructuras cristalinas diferentes. Los tricloruros de los lantánidos más ligeros (La-Gd) poseen estructura tipo  $UCl_3$  (N.C. = 9), mientras que los más pesados que el terbio (Dy-Lu) cristalizan en una estructura tipo  $YCl_3$  (N.C. = 6). El cloruro de terbio y una segunda forma del de disprosio cristalizan en una tercera estructura tipo  $PuBr_3$  (N.C. = 8) (134-137).

Las diferencias entre fluoruros y cloruros se justifica en el radio de los aniones haluro correspondientes; así, el fluoruro al ser el más pequeño determina, incluso en el caso del lutecio, razones de radios  $r_c/r_a$  suficientemente elevadas como para que el número de coordinación sea nueve, al aumentar el radio del anión se favorecen números de coordinación menores.

Como previamente se ha comprobado, sección III. 2.1, el oxalato de lutecio precipitado presenta una estructura triclínica con número de coordinación ocho, en el que la unidad estructural es la especie  $|\text{Lu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2|$ .

La eliminación de las dos moléculas de agua directamente unidas al catión lantánido conduce a la destrucción de la red cristalina, figura 12. La formación de la red de óxido a partir del sólido amorfo, obtenido en la etapa intermedia, no guarda ninguna relación estructural con la red inicial de oxalato.

Aunque inicialmente las otras dos sales precipitadas, hidroxinitrato e hidroxicarbonato, son sólidos

amorfos, durante el proceso de calcinación dan lugar a la aparición de una estructura cristalina que, en principio, puede entenderse como una sal del catión  $|\text{Lu}(\text{OH})|_n^{2n+}$  (87, 88).

La deshidratación de las especies precipitadas conduce a la estabilización de fases:  $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , identificada mediante espectroscopía IR y DRX, y  $\text{Lu}_4\text{O}_5(\text{NO}_3)_2$ , la cual no ha podido ser identificada en el proceso de descomposición, aunque ha sido descrita en (87). Ambos sistemas pueden describirse como sales del catión  $|\text{LuO}|_n^{n+}$ . El catión  $|\text{LuO}|_n^{n+}$  se puede visualizar como una unidad Ln-O-Ln de la estructura fluorita,  $\text{LnO}_2$ , perpendicular al plano (100).

La figura 63 muestra la estructura del  $\text{InOCl}$ , en la que puede apreciarse el catión  $|\text{InO}|_n^{n+}$ , el cual forma láminas entre las que se colocan átomos de cloro. Tanto el trihidróxido como el sesquióxido de indio son isoestructurales con los correspondientes compuestos de lutecio.

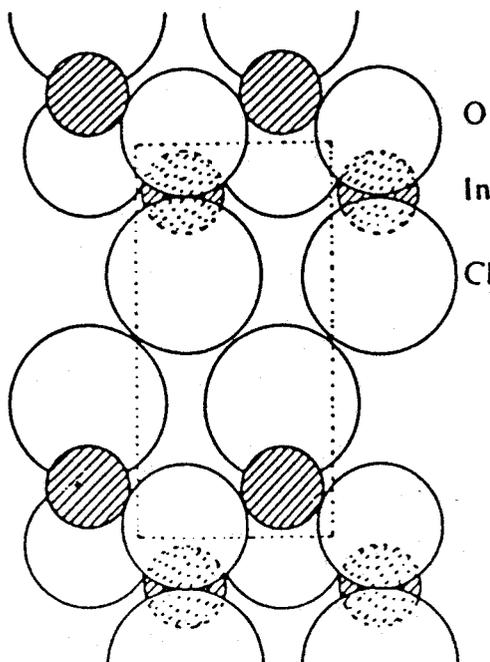


Figura 63.- Vista vertical de la estructura cristalina de  $\text{InOCl}$  o  $\text{FeOCl}$ .

Los oxiclорuros de los elementos más ligeros de los lantánidos (La-Er) presentan una estructura  $\text{BiOCl}$ , presentando los de Tm, Yb y Lu una estructura desconocida (132,133). Las estructuras  $\text{BiOCl}$  y  $\text{FeOCl}$ , este último isoestructural con  $\text{InOCl}$ , están íntimamente relacionadas; la diferencia esencial radica en el número de coordinación del catión, ocho en la estructura  $\text{BiOCl}$  mientras que en la estructura  $\text{FeOCl}$  es seis.

Turcotte et al. (82) proponen, en base a datos de DRX y espectroscopía IR, una estructura para los dióxomocarbonatos lantánidos tipo  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  isoestructural con el  $\text{BiOCl}$ .

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores acerca de la razón de radios en los compuestos lantánidos, cabe proponer una estructura tipo  $\text{FeOCl}$  para los dióxomocarbonatos de lutecio. De acuerdo con Haschke et al. (88) la sustitución de grupos carbonato por grupos nitrato no conduce a modificaciones importantes de la estructura, por lo que es posible identificar el intermedio como la correspondiente sal de  $|\text{LuO}|_n^{n+}$ , en la que el catión complejo poseería láminas de grupos carbonato o nitrato intermedias, hasta saturar la carga eléctrica del compuesto. La calcinación de estos intermedios conduce a la formación, entre las capas de  $|\text{LuO}|_n^{n+}$ , de una capa de óxido. El compuesto,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , puede describirse formalmente como un óxido de lantano. El sólido tridimensional así formado sería el resultado de una transformación topotáctica desde la hidroxisal inicial.

La descomposición de las sales preparadas inicialmente ocurre, por consiguiente, a través de dos procesos diferenciados; de una parte, el óxido de lutecio obtenido por calcinación del oxalato se forma a partir de un sólido amorfo, a través de un proceso de cristalización rápido y fuertemente exotérmico, no guardando el óxido final ninguna relación estructural con el oxalato inicial, ni con las otras dos sales precipitadas. De otra parte, el hidroxinitrato e hidroxicarbonato se forman mediante una transforma-

ción topotáctica, en la que en las etapas finales de la descomposición preexiste una incipiente red de óxido, catión  $[\text{LuO}]_n^{n+}$ . Si tenemos en cuenta que los sesquióxidos lantánidos son refractarios, las temperaturas de calcinación de las hidroxisales, 873-973K, se encuentran alejadas de la temperatura Tamman, ~1200K, por lo que la movilidad iónica es pequeña y la estructura obtenida podría contar justamente con un plano de defectos, correspondiente, precisamente, al plano en el cual se encontraban situados los aniones nitrato o carbonato. La variación del espaciado interplanar al aumentar la temperatura de calcinación, tabla XVIII, avala esta hipótesis.

El envejecimiento a la atmósfera de los óxidos obtenidos conduce a la hidratación-carbonatación en la masa de los mismos. Este hecho, anteriormente descrito para otros óxidos de elementos lantánidos pesados,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (27) y  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  (70), conduce a la formación de fases hidroxicarbonato que coexisten con la fase óxido. Dado que los hidroxicarbonatos formados son, generalmente, amorfos y que las líneas de difracción de rayos X, cuando son cristalinos, coinciden con las de óxido, se justifica el hecho de que no hayan sido identificados anteriormente.

Por otra parte, el grado de transformación en la masa es un proceso que depende del método de preparación (39), siendo menor cuanto mayor es la temperatura de calcinación. En la sección III. 3 de la presente Memoria se compara la pérdida de peso de los  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  envejecidos a la atmósfera en función del método de preparación. La pérdida de peso en el óxido obtenido por calcinación del oxalato es sensiblemente menor que en los otros dos óxidos, obtenidos por calcinación de hidroxisales, hecho que concuerda con los de Berard et al. (33) para la capacidad de sinterización de los óxidos lantánidos.

La eliminación completa de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$  tomados por la muestra requiere temperaturas del orden de 1100K, por lo que activaciones a temperaturas inferiores implican la

presencia de restos de  $\text{CO}_2$  en el óxido activado. Este fenómeno no afecta a la capacidad de hidratación de los sesquióxidos de samario e yterbio según han demostrado Alvero et al. (40). Ello se comprueba en el presente trabajo que también es cierto en el caso del sesquióxido de lutecio. Un proceso de exhaustación superficial, el cual conduce a partículas del sólido compuestas por un núcleo de hidroxicarbonato rodeado de una capa de óxido que actúa como fase activa, es capaz de explicar el fenómeno (40).

La figura 47 muestra el espectro de infrarrojo de una muestra de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  obtenida por calcinación del hidroxicarbonato y envejecida al aire por un período de tiempo superior a seis meses, una vez evacuada a 823K hasta espectro constante. La presencia de vibraciones de tensión de OH en la zona  $3650\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$  y la presencia de una banda de flexión de OH a  $1300\text{ cm}^{-1}$  ponen de manifiesto la existencia de hidroxilos aislados en la superficie del óxido, hecho que es consistente con la mayor acidez superficial del sesquióxido de lutecio en relación a los demás  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ . Asimismo, aparecen vibraciones de tensión CO que, como se ha descrito previamente, pueden asignarse a grupos  $\text{CO}_3^-$  de simetría  $\text{C}_{2v}$  o  $\text{C}_s$ , alojados entre láminas de simetría pseudotetragonal.

De este modo, el modelo de exhaustación propuesto en (40) por nuestro equipo, adecuado hasta ahora para explicar la capacidad de hidratación de los sesquióxidos lantánidos, podría redefinirse, siguiendo el mismo concepto, en el sentido de una transformación no completa del hidroxicarbonato formado. De acuerdo con ello los restos de  $\text{CO}_3^-$  permanecerían ocluidos entre láminas de  $|\text{LnO}|_n^{n+}$ , de modo que la fase activa sería un sesquióxido lantánido coexistente con restos de una fase oxicarbonato muy pobres en carbonato.

Este modelo redefinido permite, además, explicar la diferente reactividad en función de la temperatura de activación. La activación a 823K conduce fundamentalmente a la aparición del sesquióxido, si bien existiría un plano de defectos que facilitaría la rehidratación-recarbonata

ción. A temperaturas superiores, la concentración de defectos disminuiría, disminuye la energía libre, y dificultando la rehidratación-recarbonatación, dado que, como ha quedado demostrado en la sección III. 3 de la presente Memoria, la descomposición de la fase hidroxicarbonato formada es un proceso reversible.

La menor capacidad de transformación en la masa del óxido obtenido utilizando como sal precursora oxalato vendría justificada por la existencia del mencionado plano de defectos.

La distinta reactividad de los tres sesquióxidos de lutecio preparados, frente a la reacción de hidratación, quedaría justificada en idéntico sentido.

Lejus et al. (124,126) han estudiado la hidratación del A-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y encontrado que la aplicación de una fuerza mecánica perpendicular al plano (100) inhibe la reacción de hidratación. Si consideramos que los sesquióxidos lantánidos hexagonales y monoclinicos pueden describirse como una estructura formada por tetraedros OLn<sub>4</sub>, existiría un plano de fractura que permite conservar dichas unidades, favoreciendo la hidratación en base a la relación estructural existente entre los hidróxidos y los óxidos. Un esquema de la reacción de hidratación se presenta en la figura 64.

Mullica et al. (44,45), en un extenso estudio sobre trihidróxidos lantánidos, encuentran que todos, excepto el correspondiente de lutecio, cristalizan en una malla hexagonal, en la cual el catión lantánido presenta número de coordinación nueve, estructura tipo Y(OH)<sub>3</sub>; el hidróxido de lutecio presenta estructura cúbica (N.C. = 6) y es isoestructural con Sc(OH)<sub>3</sub> e In(OH)<sub>3</sub>. Una representación de la celda unidad del Lu(OH)<sub>3</sub> se muestra en la figura 65, a la que se ha añadido una representación, sobre la base de poliedros regulares del hidróxido de escandio isoestructural. Una relación análoga a la planteada entre hidróxidos y sesquióxidos hexagonales cabe plantearse en el caso de los cúbicos. Si bien los sesquióxidos cúbicos no admiten una estructu



tura de capas, la existencia de un plano de defectos como el planteado anteriormente permitiría la analogía.

Por otra parte, el oxihidróxido de escandio presenta una estructura tipo  $\text{FeOOH-}\gamma$  (lepidocrocita), isoestructural con  $\text{FeOCl}$ , anteriormente descrita, diferenciándose únicamente en la presencia de puentes de hidrógeno presentes en la primera.

Las relaciones estructurales entre los óxidos e hidróxidos de indio, escandio y lutecio permiten establecer una cierta relación entre los mismos, lo que justifica la adscripción de una estructura tipo  $\text{FeOOH-}\gamma$  para el oxohidróxido de lutecio, figura 66. La transformación  $\text{AlOOH-}\gamma$  (boehmita)  $\rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$  es topotáctica, conservándose la situación de los cationes  $\text{Al}^{3+}$  y óxidos en la red (133).

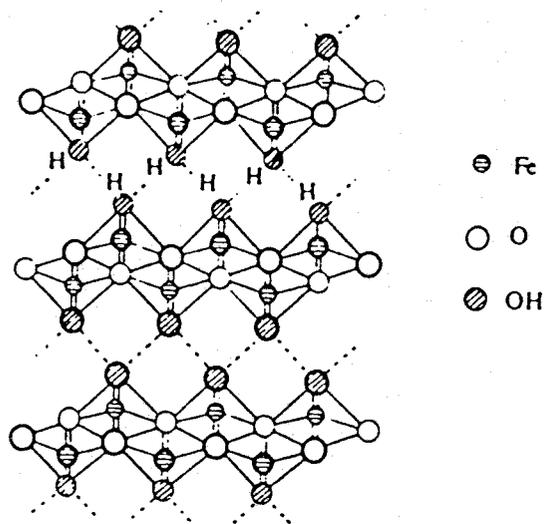


Figura 66.- Proyección vertical de la estructura de  $\text{FeO(OH)-}\gamma$  (lepidocrocita).

Si admitimos que entre las láminas de  $|\text{LuO}|_n^{n+}$  se alojen iones hidroxilo durante el proceso de hidratación, el cual conduciría a la formación del hidróxido, se pueden admitir dos etapas; una primera rápida, en la que las moléculas de agua se difundirían entre las láminas, dando lugar a la hidratación de las capas superficiales y una segunda más lenta, en la cual se hidroxilarían completamente

dichas capas dando lugar al correspondiente trihidróxido.

En el período de tiempo estudiado, la transformación en hidróxido en el caso del óxido obtenido por calcinación del hidroxinitrato, el de mayor concentración de defectos en base al modelo propuesto, llega a ser del 23%, la cual, asumiendo la transformación en hidróxido anterior y considerando una transformación en oxohidróxido, alcanza el valor del 70% aproximadamente, valor que estimamos se ajusta aceptablemente al modelo propuesto.

El análisis cinético de los datos referentes a la hidratación de los sesquióxidos, en ausencia de  $\text{CO}_2$ , presentados en las tablas XXV a XXVIII y figuras 49 a 60, permite confirmar el modelo expuesto para la hidratación de los sesquióxidos.

En la tabla XXXVI se resumen las ecuaciones cinéticas de uso más frecuente aplicables a los períodos aceleratorio y de decaimiento de la reacción, agrupadas en función de la etapa controlante de la reacción.

El método habitual de conocer el mecanismo que controla una reacción en estado sólido se basa en la representación de la función integral ( $g(\alpha)$ ) frente al tiempo, siendo la pendiente el coeficiente de velocidad de la reacción global. Generalmente, se acepta como mecanismo determinante de la reacción aquella ley cinética de velocidad que proporcione una mejor linealidad en la citada representación. No obstante, este criterio basado en los valores de los coeficientes de correlación ha sido analizado por Galway et al. (138), con resultados poco satisfactorios. Recientemente, Hernán (139) analiza los criterios estadísticos F y t además de los coeficientes de correlación en orden a determinar la ley de velocidad más adecuada. Otros criterios de diferenciación entre mecanismos han sido propuestos; así, Sharp et al. (140) proponen un método gráfico basado en la relación existente entre los mecanismos de reacción de la tabla XXXVI y el parámetro n de la ecuación de Avrami (141). Este método ha sido justificado desde el punto de vista teórico por

TABLA XXXVI

Ecuaciones cinéticas de uso más frecuente en reacciones de descomposición de sólidos aplicables a los períodos aceleratorio y de decaimiento de la reacción.

Reacciones controladas por nucleación seguida de crecimiento de los núcleos.

Avrami-Erofeev	$\left\{ \begin{array}{l} \text{crecimiento} \\ \text{bidimensional} \end{array} \right.$	$A_2$	$ \text{-Ln}(1-\alpha) ^{1/2} = kt$
		$A_3$	$ \text{-Ln}(1-\alpha) ^{1/3} = kt$
	Nucleación al azar	$F_1$	$-\text{Ln}(1-\alpha) = kt$

Reacciones controladas por avance de la interfase

Movimiento unidimensional	$R_1$	$\alpha = kt$
Movimiento bidimensional contracción del área	$R_2$	$1-(1-\alpha)^{1/2} = kt$
Movimiento tridimensional contracción del volumen	$R_3$	$1-(1-\alpha)^{1/3} = kt$

Reacciones controladas por mecanismos de difusión

Unidimensional	$D_1$	$\alpha^2 = kt$
Bidimensional	$D_2$	$(1-\alpha)\text{Ln}(1-\alpha)+\alpha = kt$
Tridimensional	$\left\{ \begin{array}{l} D_3 \\ D_4 \end{array} \right.$	$ 1-(1-\alpha)^{1/3} ^2 = kt$
		$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3} = kt$

Criado (142).

Las dificultades del análisis cinético en condiciones isoterma parecen conducir a la posibilidad de diferenciar únicamente entre grupos de mecanismos, siendo el paso siguiente la diferenciación dentro de un mismo grupo

complejo.

El uso de los datos cinéticos que se pretende hacer no justifica un análisis en exceso detallado, por lo cual la comparación de los coeficientes de correlación en las representaciones  $g(\alpha)$  vs  $t$  lo estima más apropiado.

La tabla XXXVII muestra los coeficientes de correlación de las rectas obtenidas por aplicación de las leyes cinéticas sumarizadas en la tabla XXXVI. Del análisis de la mencionada tabla, se deduce que el mecanismo, sistemáticamente, con mejores coeficientes de correlación es  $D_3$ . Por lo cual, en base a las consideraciones anteriores, se puede afirmar que un mecanismo de difusión es el operativo en la reacción de hidratación.

TABLA XXXVII

Coeficientes de correlación para las rectas obtenidas al aplicar diferentes leyes de velocidad a la hidratación de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , en función de la sal precursora y la temperatura de activación.

mecanismo	hidróxido		carbonato	
	823	1173	823	1173
$R_1$	0,6702	0,7513	0,9403	0,9538
$R_2$	0,7501	0,7555	0,9449	0,9549
$R_3$	0,6795	0,7569	0,9464	0,9553
$A_2$	0,6438	0,7167	0,9091	0,9360
$A_3$	0,6301	0,6933	0,8927	0,9291
$F_1$	0,6839	0,7597	0,9495	0,9560
$D_1$	0,7376	0,8207	0,9846	0,9848
$D_2$	0,7433	0,8474	0,9861	0,9854
$D_3$	0,7489	0,8513	0,9874	0,9862
$D_4$	0,7452	0,8487	0,9865	0,9857

La pendiente de la recta obtenida al considerar una ley cinética de difusión viene expresada por  $k/r^2$ , donde  $k$  es el coeficiente de difusión, considerado constante,

y  $r$  es el radio de la partícula. En la tabla XXXVIII se muestran los valores de la pendiente de la recta obtenida al aplicar las leyes de velocidad para los mecanismos de di fusión. Si asumimos que el coeficiente de difusión es el mismo en todos los casos, la relación entre pendientes de los distintos precursores debe relacionarse con el radio de las partículas. Así,

$$\frac{m(\text{hidróxido})}{m(\text{carbonato})} = \frac{\frac{k}{r^2(\text{hidróxido})}}{\frac{k}{r^2(\text{carbonato})}} = \frac{r^2(\text{carbonato})}{r^2(\text{hidróxido})}$$

TABLA XXXVIII

Pendientes ( $\times 10^6$ ) de las rectas obtenidas al aplicar diferentes leyes de velocidad a la hidratación de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , en función de la sal precursora y la temperatura de activación.

mecanismo	hidróxido		carbonato	
	823	1173	823	1173
$D_1$	54,207	14,946	20,425	12,638
$D_2$	29,879	8,293	11,074	6,517
$D_3$	73,380	19,372	26,740	14,945
$D_4$	68,662	18,735	25,300	14,636

La tabla XXXIX presenta la raíz cuadrada de la relación entre pendientes de la recta ( $m$ ), para las muestras activadas a 823 y 1173K, y el valor de la razón de los radios medios de poro.

La variación en la razón de los radios de poro de las muestras activadas a 823K está relacionada con la variación de la textura, como una consecuencia de los tratamientos sucesivos de hidratación-deshidratación comen-

TABLA XXXIX

Relación entre la pendiente de la recta para un mecanismo de difusión y el radio medio de poro del  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  en función de la temperatura de activación.

	$\sqrt{\frac{m(\text{hidróxido})}{m(\text{carbonato})}}$	$\frac{\bar{r}_p(\text{carbonato})}{\bar{r}_p(\text{hidróxido})}$
823	1,6	1,1 - 2,2
1173	1,1	1,2

tada en la sección III. 5 de la presente Memoria.

Los resultados cinéticos expuestos apoyan la hipótesis formulada anteriormente acerca de la relación existente entre reactividad frente a la reacción de hidratación y estructura cristalina del precursor. De este modo, el óxido obtenido por calcinación del oxalato que no presenta poros estructurales vería cinéticamente impedida su hidratación.

Estos resultados, por otra parte, están de acuerdo con los aportados en la bibliografía para la deshidroxilación de caolinita (143), brucita (140) y lepidocrocita (144,145), todos los cuales ocurren a través de mecanismos controlados por difusión.

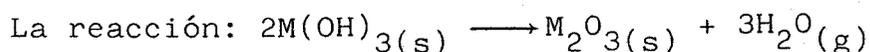
Alvero et al. (39) justifican la diferencia de reactividad frente a la hidratación de diversos óxidos de yterbio en base a razones cinéticas, asumiendo una temperatura de calcinación elevada en el caso del óxido de yterbio comercial. Estos resultados, así como los publicados para otros óxidos comerciales (40,42), están todos ellos de acuerdo con los resultados cinéticos obtenidos para el sesquióxido de lutecio.

Los comentarios y razonamientos anteriores permiten justificar la influencia del método de preparación

sobre la reactividad de los sesquióxidos lantánidos; no obstante, en la presente Memoria se aportan datos que ponen de manifiesto un comportamiento diferenciado del  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  con respecto al que cabría esperar, en base a la disminución del radio iónico del catión lantánido a lo largo de la serie 4f.

La temperatura de descomposición de la fase hidratada muestra una disminución regular al aumentar el poder polarizante del catión a lo largo de la serie. En la figura 67 se presentan diagramas de DTP para óxidos de samario, holmio e yterbio previamente hidratados, los cuales han sido descritos en (39,40,70). Esta figura es representativa de la secuencia de temperaturas de descomposición comentada. La temperatura de descomposición para la fase hidratada en el caso del óxido de lutecio es intermedia entre las encontradas para  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  y  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (temperatura del máximo indicada por una flecha en la figura 67, ello a pesar del mayor poder polarizante de  $\text{Lu}^{3+}$ . Este resultado está en contradicción, al menos aparentemente, con la correlación semiempírica de Stern (146), basada en datos termodinámicos. Siendo, por otra parte, un hecho general la disminución de la temperatura de descomposición con el aumento del poder polarizante del catión (147).

La existencia de una secuencia regular a lo largo de la serie lantánida, extensamente propuesta en la bibliografía, incluso para reacciones de superficie (2,3), ha sido rechazada por Cater (148) para el caso de reacciones de alta temperatura y por Johnson (149) para aquéllas que varíe el estado de oxidación del catión lantánido en el curso de la reacción, principio que engloba los postulados de Cater.



no entra dentro de aquel grupo de reacciones en las que el estado de oxidación del catión lantánido cambia, por lo que los resultados obtenidos para la hidratación de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  incumplen el principio de Johnson.

El polimorfismo de los trihidróxidos lantá-

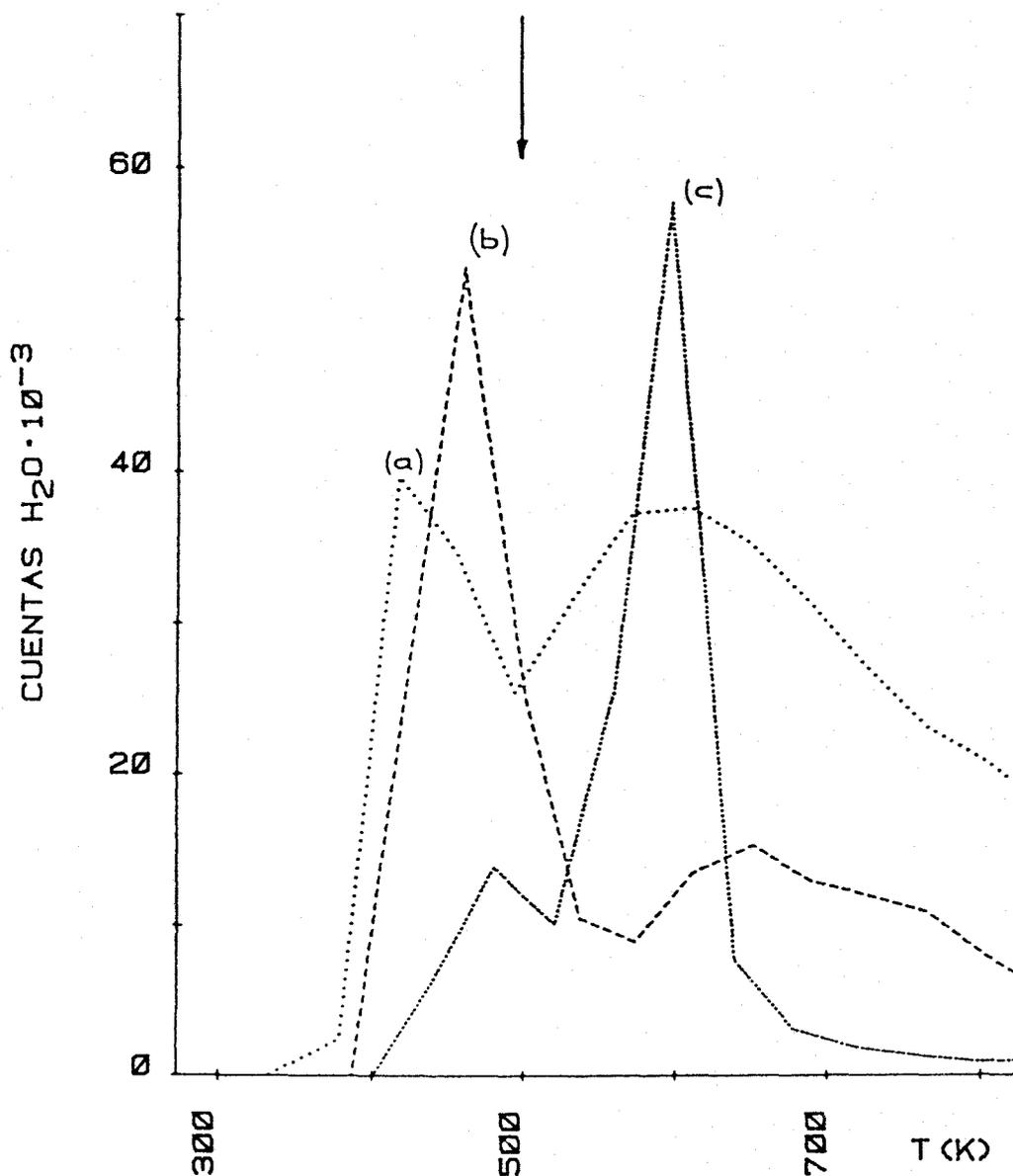


Figura 67.- Diagramas de DTP de algunos  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  hidratados a temperatura ambiente y una presión de 20 torr: a)  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ; b)  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ; c)  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . La flecha indica la posición del máximo para el  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ .

nidos y la distancia M-OH en los mismos, especialmente menor en el caso del lutecio, permite suponer una variación en magnitudes tales como la constante de Madelung que justificarían una entalpía estándar de formación para  $\text{Lu}(\text{OH})_3$  distinta de la esperada en base a una variación regular a lo largo de la serie lantánida.

Los datos termodinámicos disponibles sobre los trihidróxidos lantánidos son escasos y no permiten calcular la entalpía de la reacción de deshidratación, magnitud que se relaciona directamente con la temperatura de descomposición.

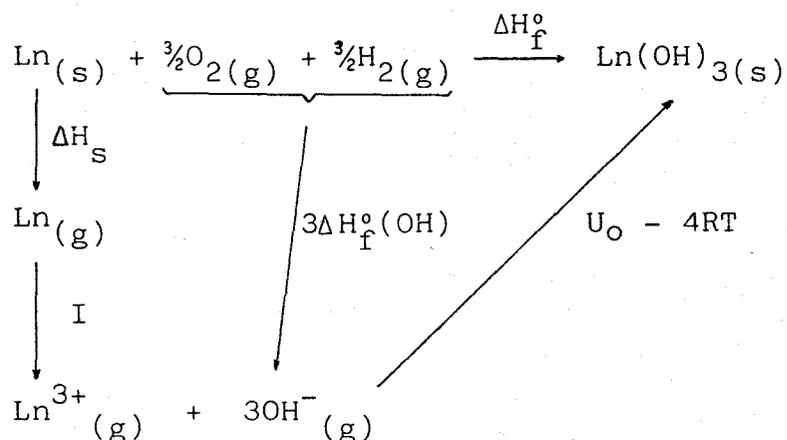
La entalpía de reacción vendría definida por:

$$\Delta H_r^\circ = 3\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_g) + \Delta H_f^\circ(\text{M}_2\text{O}_3) - 2\Delta H_f^\circ[\text{M}(\text{OH})_3]$$

Los valores de la entalpía standard de formación de  $\text{H}_2\text{O}_g$  están tabulados (150), pudiendo encontrarse datos termodinámicos que incluyen la entalpía de formación standard de los sesquióxidos cúbicos en revisiones recientes de Morss (151,152). Referentes a los trihidróxidos lantánidos únicamente se encuentran tabulados los valores de la energía libre standard de formación para los trihidróxidos de europio y praseodimio (150).

La entalpía standard de transformación entre los sesquióxidos cúbicos y hexagonales se estima en (151) igual a  $4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Ello permitiría evaluar la entalpía de la reacción, aún en el caso de polimorfismo de los sesquióxidos lantánidos.

La entalpía de formación de los trihidróxidos se calcula a partir del siguiente ciclo termodinámico:



donde la entalpía de formación de los hidroxilos gaseosos es igual a  $141 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y las entalpías de sublimación y las energías de ionización de los lantánidos se encuentran en

la tabla XL (152). La energía reticular del hidróxido formado puede evaluarse en base a la ecuación de Kapustinskii o Kapustinskii-Yatsimirskii; no obstante, el error que se comete es grande, tanto en la primera de ellas como con la corrección posterior de Yatsimirskii, la cual sólo consigue mejorar los resultados de la ecuación de Kapustinskii en  $2,5\text{Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  (153).

TABLA XL

Entalpías de sublimación y energías de ionización de los lantánidos, expresadas en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Elemento	$\Delta H_{\text{S}}^{\circ}$	I
La	431,0	3456
Ce	420,1	3523
Pr	356,9	3628
Nd	326,9	3691
Sm	206,7	3876
Eu	177,4	4027
Gd	397,5	3746
Tb	388,7	3780
Dy	290,4	3912
Ho	300,6	3922
Er	316,4	3928
Tm	232,2	4050
Yb	155,6	4194
Lu	427,6	3908

Dado que las distancias de equilibrio M-OH se encuentran medidas para todos los trihidróxidos, mediante difracción de rayos X de monocristal (44,45), es posible calcular la energía reticular de los trihidróxidos utilizando la ecuación de Born-Landé:

$$U_{\text{O}} = - \frac{NAz_1z_2e^2}{d_{\text{O}}} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

El parámetro de repulsión,  $n$ , se ha tomado igual a 9 siguiendo el criterio de Morss (151). Los valores de la distancia de equilibrio, tabla XLI, están basados en los publicados en (44,45), promediados entre las diferentes distancias M-OH existentes en el poliedro de coordinación del catión.

TABLA XLI

Distancia de equilibrio Ln-OH en monocristales de los trihidróxidos lantánidos (en picómetros).

La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	
257,6	253,1	251,2	248,4	247,1	246,3	
Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
244,9	243,7	242,5	241,5	240,7	239,1	224,3

Los valores de la constante de Madelung para los trihidróxidos hexagonales o cúbicos de los lantánidos no han sido calculadas previamente, por lo que ha sido necesario estimarlos. Ello se ha realizado a partir de la energía reticular del  $Y(OH)_3$ , isoestructural con los trihidróxidos hexagonales, y del  $Sc(OH)_3$ , calculadas a partir de ciclos termodinámicos (153,154). Los valores de la distancia M-OH, medidas mediante difracción de rayos X, se han tomado de (45,155). Los resultados obtenidos se muestran en la tabla XLII.

TABLA XLII

Constantes de Madelung estimadas para  $Ln(OH)_3$

Estructura	A
hexagonal	20,43
cúbica	19,36

Las energías reticulares y los calores de formación estandard de los trihidróxidos lantánidos así cal-

culados se presentan en la tabla XLIII.

TABLA XLIII

Energías de entalpía de formación y reticulares para los  $C-Ln_2O_3$ , expresadas en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Elemento	$\Delta H_f^{\circ}$	$-U_o$
La	-1442	4896
Pr	-1431	4983
Nd	-1436	5021
Sm	-1428	5078
Eu	-1333	5104
Gd	-1410	5121
Tb	-1415	5150
Dy	-1406	5176
Ho	-1412	5201
Er	-1411	5223
Tm	-1391	5240
Yb	-1359	5275
Lu	-1427	5330

La variación estructural entre yterbio y lutecio se traduce en una inversión en la secuencia de calores de formación de los trihidróxidos, siendo el calor de formación del  $\text{Lu}(\text{OH})_3$  próximo a los de gadolinio y terbio.

Los calores de formación de los sequióxidos y los hidróxidos permiten calcular el calor de reacción para la deshidratación de los trihidróxidos, los resultados se presentan en la tabla XLIV.

La entalpía de deshidratación de los trihidróxidos, exceptuando el caso del lutecio, se ajusta perfectamente a la secuencia esperada a través de la serie lantánida. La figura 68 muestra una representación de la entalpía de reacción frente al momento angular orbital, apreciándose la W inclinada propuesta por Sinha (156). El punto corres-

TABLA XLIV

Calores de reacción para la deshidratación de los trihidróxidos lantánidos, expresados en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

$\text{Ln}^{3+}$	$\Delta H_r^\circ$	$\text{Ln}^{3+}$	$\Delta H_r^\circ$
La	360	Dy	224
Pr	309	Ho	218
Nd	335	Er	199
Sm	303	Tm	168
Eu	278	Yb	178
Gd	268	Lu	251
Tb	240		

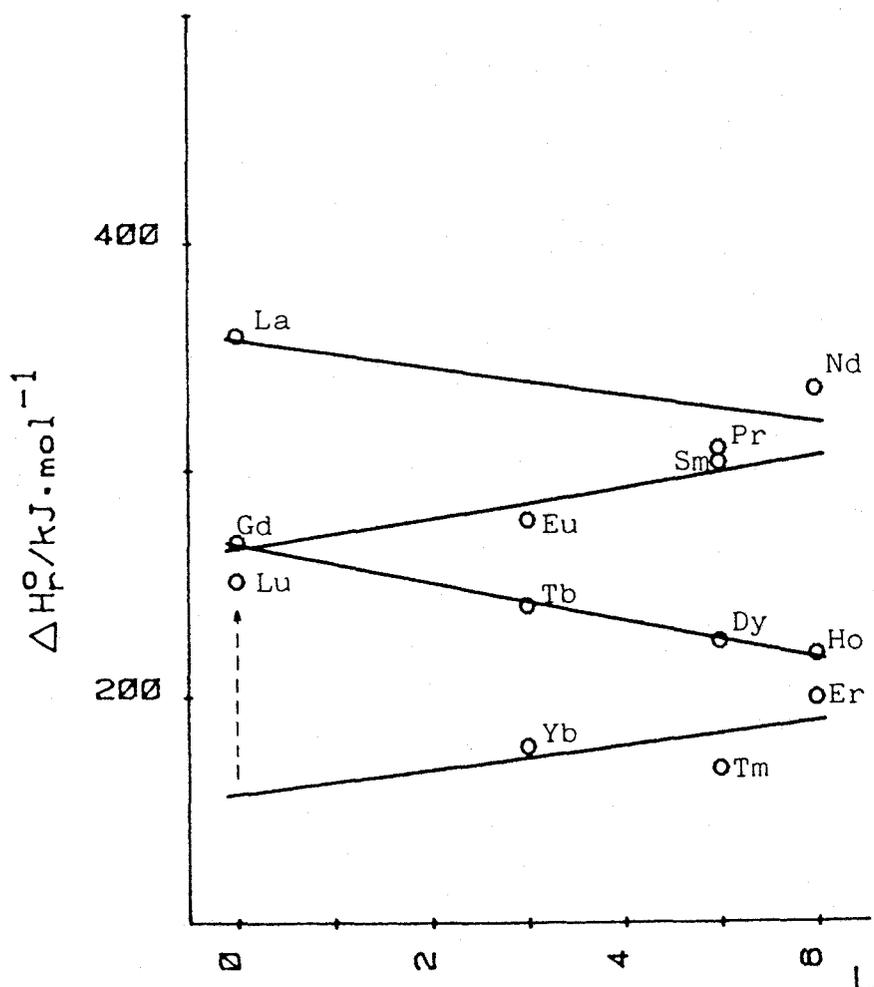


Figura 68.- Representación de la entalpía de formación frente al momento angular orbital de los lantánidos.

pondiente al lutecio queda fuera de la línea recta correspondiente a la tetrada Er, Tm, Yb y Lu. El incumplimiento de la citada correlación no es sorprendente, dada la limitación teórica de la misma, lo que ha sido puesto de manifiesto anteriormente (148,149,157,158).

El mismo hecho se pone de manifiesto en la figura 69, donde se representa la mencionada entalpía de hidratación frente al radio del catión. Dicha representación es del tipo de las de Stern (146).

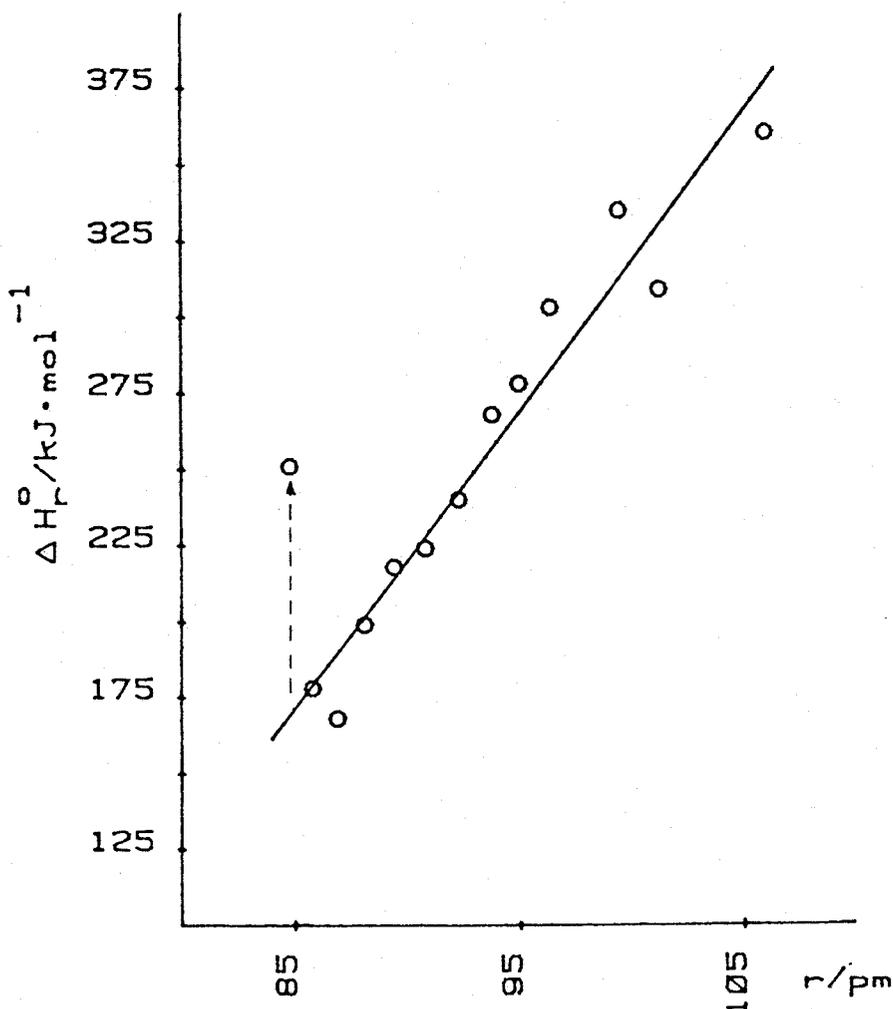


Figura 69.- Representación de la entalpía de hidratación frente al radio del catión lantánido.

Si asumimos que la entalpía y la entropía estándares de reacción no varían apreciablemente con la temperatura, la descomposición del trihidróxido ocurrirá cuando  $\Delta G_r^0 < 0$  y podemos escribir:

$$T_{\text{des}} = \frac{\Delta H_r^\circ}{\Delta S_r^\circ}$$

Teniendo en cuenta que las entropías absolutas no deben ser muy distintas entre los trihidróxidos, podemos considerar el término  $\Delta S_r^\circ$  constante en toda la serie lantánida, por lo cual la temperatura de descomposición será proporcional a la entalpía estandar de reacción.

Durante el experimento de DTP la descomposición de la fase hidróxido estará favorecida siempre que la presión de vapor de agua, a cada temperatura, de la fase formada sea mayor que la presión parcial de agua en el gas portador. En este sentido, aunque la temperatura a la que la descomposición de la fase hidratada ocurre a mayor velocidad, máximo del diagrama de DTP, no es directamente una magnitud termodinámica, puede relacionarse en casos como el presente con la estabilidad de la fase formada. La temperatura a la cual es observable experimentalmente la descomposición de un compuesto ha de cumplir dos requisitos: el ya comentado sobre  $\Delta G_r$  y el de ser la velocidad apreciable. En el caso de reacciones endotérmicas, que alcanzan la condición de  $\Delta G_r=0$  a una temperatura elevada, la correspondiente a la velocidad máxima de descomposición suele hallarse próxima a aquella.

La figura 70 muestra la relación existente entre la temperatura del máximo en el diagrama de DTP y la entalpía estandar de reacción para los hidróxidos de Sm, Ho, Yb y Lu. Puede apreciarse una excelente linealidad entre ambas magnitudes, coeficiente de correlación 0,989. Ello permite justificar el valor aparentemente alto de la temperatura de descomposición de la fase hidratada en el caso del sesquióxido de lutecio, en base a un proceso más endotérmico que en los demás sesquióxidos pesados.

Carrizosa et al. (24) y Alvero et al. (39) encuentran a presiones de agua inferiores a 8 torr que la hidratación de los sesquióxidos de holmio e yterbio no tiene lugar; del mismo modo, cuando la temperatura de reacción se

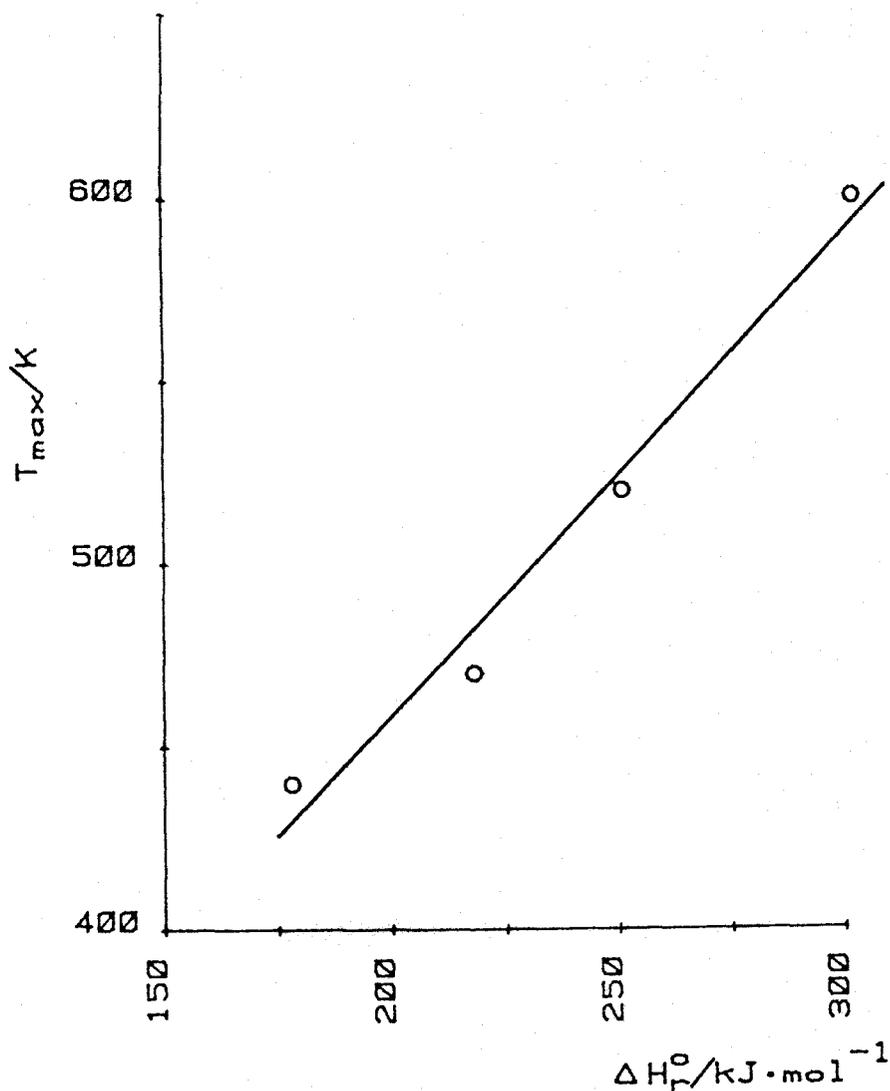


Figura 70.- Relación entre temperatura del máximo del diagrama de DTP y la entalpía estándar de reacción para  $\text{Ln}(\text{OH})_3$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Ho}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ).

eleva hasta 350K sólo se observa hidratación superficial. En el caso del sesquióxido de lutecio, la hidratación en la masa ocurre a presiones de equilibrio de agua menores que 8 torr, 5,38% de conversión en hidróxido para una muestra activada a 1173K obtenida por calcinación del correspondiente hidróxido, y a temperatura de reacción 350K, tabla XXVIII.

Los valores de la entalpía de reacción para la deshidratación, tabla XLIV, permiten una explicación cualitativa de ambos hechos. El valor obtenido para el lutecio

situaría el comportamiento del sesquióxido dentro del grupo de los sesquióxidos más ligeros, rompiendo con la división entre lantánidos ligeros y pesados, pudiendo esperar un comportamiento similar al del sesquióxido de samario, el cual se hidrata en la masa a presiones de equilibrio de 0,5 torr y a temperaturas de 473K (40).

Un tratamiento cuantitativo de la presión de equilibrio de agua a la cual está favorecida la hidratación, a temperatura ambiente, requiere del conocimiento de la energía libre de la reacción. El cálculo del valor  $\Delta G_f^\circ$  necesita un conocimiento adecuado de los valores de la entalpía absoluta de sesquióxidos e hidróxidos. Los valores de entropía absoluta para  $O_2$  y  $H_2$  gaseosos se encuentran tabulados, así como los correspondientes a los metales lantánidos, tabla XLV. Las entropías absolutas se encuentran, asimismo, tabu-

TABLA XLV

Entropías estandars de formación de los sesquióxidos lantánidos, expresadas en  $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ .

Elemento	$S^\circ(Ln)$	$S^\circ(Ln_2O_3)$	$\Delta S_f^\circ(Ln_2O_3)$
La	57,0	127,1	-294,2
Pr	(73,2)	155,9	(-297,7)
Nd	71,5	158,4	-291,8
Sm	69,6	150,9	-295,5
Eu	(77,8)	150,5	(-312,4)
Gd	68,1	150,5	-293,0
Tb	(73,2)	154,2	(-299,4)
Dy	74,8	149,6	-307,2
Ho	75,3	158,0	-299,8
Er	73,2	155,5	-298,1
Tm	74,0	139,6	-315,6
Yb	59,9	132,9	-294,1
Lu	51,0	109,9	-299,3

ladas para los sesquióxidos cúbicos en la mayoría de los casos, tabla XLV, habiéndose estimado las correspondientes a  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  y  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  a partir de representaciones "W inclinada" (156). Conviene destacar que el valor así calculado para el segundo puede venir afectado de error, ya que este elemento presenta un estado de oxidación dipositivo en el metal.

La escasez de datos termodinámicos para los elementos lantánidos se acentúa en el caso de los trihidróxidos, de los que únicamente son accesibles las energías libres de formación en dos casos, tabla XLVI.

TABLA XLVI

Energías libres de formación de trihidróxidos lantánidos, expresadas en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Elemento	$-\Delta G_f^\circ$
Pr	1314
Eu	1222

Utilizando los datos de  $\Delta H_f^\circ$  calculados a partir de ciclos termodinámicos, tabla XLIII, es posible calcular unos valores para la entropía estandar de formación de  $-494,3$  y  $-468,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para Pr y Eu, respectivamente. Estos valores son del mismo orden de magnitud que los tabulados para Ga, Fe y Sc ( $-446,0$ ,  $-423,5$  y  $-436,2$ ) (150), lo que de algún modo corrobora la estimación de entalpías de formación realizada.

Un cálculo semicuantitativo de energías libres de formación se puede efectuar en base a valores de entropía de formación de los sesquióxidos lantánidos y de  $\text{H}_2\text{O}_g$ , estimando un valor medio de la entropía de formación de los trihidróxidos. Asumiendo que la entropía de formación de los sesquióxidos es de  $-300,0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  y la correspondiente entropía de los trihidróxidos  $-481,4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ . El término

$T\Delta S_r^\circ$  para la deshidratación se puede cifrar en  $157,5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , pudiendo estimarse un error de  $\pm 15\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Las energías libres de formación para los óxidos estudiados previamente en nuestro laboratorio se encuentran en la tabla XLVII.

TABLA XLVII

Energías libres de deshidratación de sesquióxidos lantánidos, en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Elemento	$\Delta G_r^\circ$
Sm	145,5
Ho	60,5
Yb	20,5
Lu	93,5

La constante de equilibrio para la reacción de deshidratación viene expresada por:

$$K = \frac{P_{M_2O_3} \cdot P_{H_2O}^3}{P_{M(OH)_3}^2} = P_{H_2O}^3$$

siempre que estén presentes óxido e hidróxido. A partir del valor de la energía libre de reacción, es posible determinar la presión de agua por debajo de la cual la deshidratación tendría lugar, el resultado de dicho cálculo se expresa en la tabla XLVIII.

Los resultados contenidos en la tabla XLVIII permiten explicar los resultados de la presente Memoria y los publicados en (24,39,40,70). En efecto, si tenemos en cuenta el error asumido, a una presión de equilibrio por debajo de 7 torr la deshidratación está favorecida. Los valores obtenidos para holmio e yterbio se hallan dentro del orden de magnitud encontrado en (39,70). El grado de hidratación variable con el tiempo de evacuación cuando la reacción

TABLA XLVIII

Presión de agua, expresada en torr,  
por debajo de la cual la deshidra-  
tación está termodinámicamente favorecida.

Elemento	$P_{H_2O}$
Sm	$2 \cdot 10^{-6}$
Ho	$2 \cdot 10^{-1}$
Yb	48
Lu	$2 \cdot 10^{-3}$

se lleva a cabo a 473K en el óxido de samario es consistente con la presión de equilibrio calculada.

## V. RESUMEN FINAL Y CONCLUSIONES

El conocimiento escaso y, casi siempre, incompleto de los óxidos lantánidos ha llevado a algunos autores a postular la necesidad de un estudio profundo de las características superficiales de estos, en orden a interpretar el comportamiento de sistemas catalíticos más complejos.

El conocimiento previo, hasta 1976, queda reflejado en la revisión Rosynek. De la misma, se pueden extraer dos conclusiones suficientemente explicitadas en la misma: la disminución del carácter básico a lo largo de la serie lantánida, hasta el extremo de poderse manejar a la atmósfera los sesquióxidos más pesados, sin que sufran un proceso de hidratación-carbonatación en la masa, y a la recomendación de que los óxidos se obtengan por descomposición de oxosales, pues la precipitación como hidróxidos y posterior calcinación conduce a la oclusión de iones nitrato como impureza.

Estudios previos, realizados en nuestro laboratorio, referentes a los sistemas  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Ho}, \text{Yb}$ ) han puesto de manifiesto que la hidratación en la masa de los sesquióxidos más pesados se encuentra favorecida; las

condiciones en las que este hecho tiene lugar han sido cuidadosamente estudiadas, habiéndose extraído conclusiones que dan soporte a nuestros propios datos experimentales así como a los de la bibliografía.

La influencia del método de preparación en la reactividad observada por diversos autores había sido atribuida por Rosynek a la oclusión de impurezas aniónicas. Esta explicación ha sido descartada por nosotros con datos relativos al  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ .

En el presente trabajo se ha abordado el estudio de la influencia del método de preparación del óxido sobre su reactividad a fin de elaborar un modelo que explique satisfactoriamente las distintas reactividades observadas. Por otra parte, la idea generalizada de una variación regular de las propiedades de los elementos lantánidos a lo largo de la serie ha conducido a una escasez de estudios acerca del lutecio en base a su similitud de radio iónico con el yterbio, elemento al que se le ha prestado una mayor atención, debido, posiblemente, al hecho de la posibilidad de existencia en un estado formal de oxidación dipositivo. La aparición en la bibliografía de la estructura cristalina del  $\text{Lu}(\text{OH})_3$ , sólido de estructura cúbica en la que los cationes presentan un número de coordinación igual a seis, única no isomera con la de los demás lantánidos, de estructura hexagonal y coordinación del catión nueve, propicia la posibilidad de un comportamiento diferenciado del resto de la serie lantánida.

De los datos presentados en esta Memoria, se infiere un comportamiento no similar del  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  con respecto al resto de la serie de sesquióxidos 4f. Así, se encuentran transformaciones del orden del 22% en hidróxido en el caso del sesquióxido de lutecio, superiores, incluso, para las encontradas anteriormente para el sesquióxido de samario, de mayor basicidad. La disminución del carácter básico se había asociado ineludiblemente a la dificultad de la hidratación en la masa, llegándose a postular la imposibilidad de ello en los óxidos lantánidos más pesados. Aun-

que este último aspecto ha quedado desechado, permanecía la idea, fundada en datos experimentales comparables, de que la disminución del radio iónico lantánido del correspondiente sesquióxido influía en una menor capacidad de hidratación, quedando la misma restringida por cuestiones cinéticas.

Es por tanto significativo el hecho de la existencia en  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  de hidratación en la masa a temperaturas superiores a la ambiente, en contraste con lo observado para el sesquióxido de yterbio, el cual, a la temperatura aquí seleccionada, 350K, no se hidrata.

Con respecto a la presión de equilibrio de agua a la cual la hidratación en la masa ocurre es digno de mención nuevamente un comportamiento diferenciado en los sesquióxidos de lutecio e yterbio. En efecto, el  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  sufre hidratación en la masa a presiones de equilibrio menores de 8 torr, presión de equilibrio por debajo de la cual el  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  no sufre hidratación en la masa.

El comportamiento singular del lutecio se ha explicado en base a la energía de la red del óxido e hidróxido correspondientes, demostrándose que el cambio estructural asociado con la disminución del radio iónico del catión modifica significativamente la secuencia esperada a lo largo de la serie lantánida. Ello ha sido establecido a partir de valores termodinámicos, calculados en la presente Memoria, para la reacción de hidratación de los sesquióxidos.

El proceso de descomposición de las sales precursoras determina las propiedades superficiales del óxido resultante. Dos comportamientos diferenciados cabe distinguir en el proceso de descomposición de las sales de partida; la descomposición del oxalato de lutecio presenta un pico fuertemente exotérmico en el diagrama de ATD asociado a un proceso de recristalización; por el contrario, el carbonato y el hidróxido precipitados se descomponen por medio

de una transformación topotáctica que implica una modificación no catastrófica de la red.

Aunque inicialmente, hidroxinitrato e hidroxicarbonato, son sólidos amorfos, durante el proceso de calcinación dan lugar a la aparición de una estructura cristalina que, en principio, puede entenderse como una sal del catión  $|\text{Lu}(\text{OH})|_n^{n+}$ .

Teniendo en cuenta consideraciones acerca de la razón de radios en los compuestos lantánidos, cabe proponer una estructura tipo  $\text{FeOCl}$  para los dioxomonocarbonatos de lutecio. De acuerdo con Haschke et al. la sustitución de grupos carbonato por grupos nitrato no conduce a modificaciones importantes de la estructura, por lo que es posible identificar el intermedio como la correspondiente sal de  $|\text{LuO}|_n^{n+}$ , en la que el catión complejo poseería láminas de grupos carbonato o nitrato intermedias, hasta saturar la carga eléctrica del compuesto. La calcinación de estos intermedios conduce a la formación, entre las capas de  $|\text{LuO}|_n^{n+}$ , de una capa de óxido. El compuesto,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , puede describirse formalmente como un óxido lantanilo. El sólido tridimensional así formado sería el resultado de una transformación topotáctica desde la hidroxisal inicial.

Las relaciones estructurales entre los óxidos e hidróxidos de indio, escandio y lutecio permiten establecer una cierta relación entre los mismos, lo que justifica la adscripción de una estructura tipo  $\text{FeOOH}-\gamma$  para el oxohidróxido de lutecio. La transformación  $\text{AlOOH}-\gamma$  (boehmita)  $\rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$  es topotáctica, conservándose la situación de los cationes  $\text{Al}^{3+}$  y óxidos en la red.

Si admitimos que entre las láminas de  $|\text{LuO}|_n^{n+}$  se alojen iones hidroxilo durante el proceso de hidratación, el cual conduciría a la formación del hidróxido, se pueden admitir dos etapas; una primera rápida, en la que las moléculas de agua se difundirían entre las láminas, dando lugar a la hidratación de las capas superficiales y una

segunda más lenta, en la cual se hidroxilarían completamente dichas capas dando lugar al correspondiente trihidróxido.

El análisis cinético de los datos referentes a la hidratación de los sesquióxidos, en ausencia de  $\text{CO}_2$ , permite confirmar el modelo expuesto para la hidratación de los sesquióxidos.

Los resultados cinéticos expuestos apoyan la hipótesis formulada anteriormente acerca de la relación existente entre reactividad frente a la reacción de hidratación y estructura cristalina del precursor. De este modo, el óxido obtenido por calcinación del oxalato que no presenta poros estructurales vería cinéticamente impedida su hidratación.

Estos resultados, por otra parte, están de acuerdo con los aportados en la bibliografía para la deshidroxilación de caolinita, brucita y lepidocrocita, todos los cuales ocurren a través de mecanismos controlados por difusión.

Alvero et al. justifican la diferencia de reactividad frente a la hidratación de diversos óxidos de yterbio en base a razones cinéticas, asumiendo una temperatura de calcinación elevada en el caso del óxido de yterbio comercial. Estos resultados, así como los publicados para otros óxidos comerciales, están todos ellos de acuerdo con los resultados cinéticos obtenidos para el sesquióxido de lutecio.

Los comentarios y razonamientos anteriores permiten justificar la influencia del método de preparación sobre la reactividad de los sesquióxidos lantánidos.

En base a los resultados discutidos en la presente Memoria queremos destacar como más importantes las dos siguientes conclusiones:

- 1.- La hidratación del sesquióxido de lutecio ocurre a velocidad apreciable en todo el rango de presiones estudiado, 0-20 torr, y a temperaturas comprendidas entre 298 y 350K.

Este hecho interrumpe la secuencia encontrada para la serie lantánida desde el lantano al de lutecio. La explicación estriba en el cambio estructural que se produce entre los trihidróxidos de yterbio y lutecio, dando lugar a calores de reacción para la deshidratación del sesquióxido de lutecio comparables con los de gadolinio y terbio.

El comportamiento de los sesquióxidos lantánidos se ha explicado en base a magnitudes termodinámicas.

- 2.- La influencia del método de preparación en las propiedades químicas de los sesquióxidos lantánidos se justifica en función de la relación estructural existente entre la sal precursora y el óxido final.

El área superficial específica del sesquióxido de lutecio, estabilizado a 823K, puede variar en un factor de diez, de acuerdo con la sal utilizada para su obtención. En base a aplicaciones donde la magnitud  $S_{BET}$  sea importante, en el campo de los materiales cerámicos o en procesos catalíticos, se recomienda la preparación del  $Lu_2O_3$  a partir del hidróxido, en las condiciones experimentales descritas en esta Memoria.

## VI. BIBLIOGRAFIA

- 1.- J.A. Odriozola; Tesis Doctoral. Univ. Sevilla 1981.
- 2.- S.P. Sinha and F. Gobal; Inorg. Chem. Acta, 36, L415 (1979).
- 3.- T. Hattori, J.I. Inoko and Y. Murakami; J. Catal., 42, 60 (1976).
- 4.- S. Bernal, J. Cornejo, J.M. Criado y J.M. Trillo; Proc. 1st. Esta, D. Dollimore (ed.), Heyden 1976, p. 121.
- 5.- S. Bernal, C. Blanco, R. García and J.M. Trillo; Proc. 4th Symp. on Heterogeneous Catalysis, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia 1979, pp. 85. D. Shopov, A. Andreev, A. Palazov and L. Petrov (eds.).
- 6.- S. Bernal and J.M. Trillo; J. Catal., 66, 184 (1980).
- 7.- S. Bernal, C. Blanco, R. García, A.M. Oliván and J.M. Trillo; J. Catal., 71, 21 (1981).
- 8.- G. Tosun and H.F. Rase; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 11, 249 (1972).
- 9.- T.H. Fleisch, R.F. Hicks and A.T. Bell; J. Catal., 87, 398 (1984).

- 10.- M.P. Rosynek and D.T. Magnuson; *J. Catal.*, 46, 402(1977).
- 11.- G.A. Somorjai; *Chem. Soc. Rev.*, 13, 321 (1984).
- 12.- P.R. Watson and G.A. Somorjai; *J. Catal.*, 74, 282 (1982).
- 13.- P.R. Watson and G.A. Somorjai; *J. Catal.*, 74, 347 (1982).
- 14.- M. Ichikawa; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 51, 2273 (1978).
- 15.- R.F. Hicks and A.T. Bell; *J. Catal.*, 90, 205 (1984).
- 16.- R.F. Hicks, Q.J. Yen and A.T. Bell; *J. Catal.* 89, 498 (1984).
- 17.- S.S. Chan and A.T. Bell; *J. Catal.*, 89, 433 (1984).
- 18.- E.K. Poels, E.H. van Broekhoeven, W.A.A. van Barneveld and V. Ponc; *React. Kinet. Catal. Lett.*, 18, 223 (1981).
- 19.- E.K. Poels; Tesis Doctoral, Rijkuniversiteit Leiden 1984.
- 20.- R. Stupfler, A. Kiennemann, R. Kieffer, J. Bussi, J.P. Hindermann and A. Deluzarche; *Proc. 9th Iberoamer. Symp. on Catal.*, p. 503, Lisboa 1984.
- 21.- E. Ramaroson, R. Kieffer and A. Kiennemann; *Appl. Catal.* 4, 281 (1982).
- 22.- Y. Takita, T. Yoko-o, N. Egashira and F. Hora; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 55, 2653 (1982).
- 23.- M.P. Rosynek; *Catal. Rev.*, 16, 111 (1977).
- 24.- I. Carrizosa, J.A. Odriozola and J.M. Trillo; *Inorg. Chim. Acta*, 94, 114 (1983).
- 25.- D. Touret and F. Queyrux; *Rev. Chim. Miner.*, 9, 883 (1972).
- 26.- I. Carrizosa, M.F. Ebel, J.A. Odriozola and J.M. Trillo; *Inorg. Chim. Acta*, 94, 117 (1983).
- 27.- R. Alvero, S. Bernal, J.A. Odriozola and J.M. Trillo; *J.C.S. Dalton Trans.*, 87 (1984).
- 28.- S. Bernal, F.J. Botana, R. García and J.M. Rodríguez-Izquierdo; *Thermochim. Acta*, 66, 139 (1983).
- 29.- R. Alvero, S. Bernal, I. Carrizosa, J.A. Odriozola and

- J.M. Trillo; J. Less-Comm. Met., 94, 139 (1983).
- 30.- A.J. Lundeen and R. van Hoozer; J. Org. Chem., 32, 3386 (1967).
- 31.- K.M. Minachev; in J.W. Hightower (ed.) "Catalysis", Noth-Holland, Amsterdam, p. 219 (1973).
- 32.- J.M. Trillo, G. Munuera and J.M. Criado; Catal. Rev., 7, 51 (1972).
- 33.- G.W. Jordan and M.F. Berard; Ceram. Int., 9, 87 (1983).
- 34.- R.L. Wilfong, L.P. Domingues and L.R. Furlong; U.S. Bur. Mines, Rept. Invest. No. 6060, (1962).
- 35.- L.P. Domingues, R.L. Wilfong and L.R. Furlong; U.S. Bur. Mines, Rept. Invest. No. 6029, (1962).
- 36.- L.P. Domingues, R.L. Wilfong and L.R. Furlong; U.S. Bur. Mines, Rept. Invest. No. 6375 (1964).
- 37.- V.V. Subba Rao; Indian J. Chem., 3, 343 (1965).
- 38.- T.F. Baranova and R. Ya. Popil'skii; Tr. Mosk. Khim.-Teknol. Inst., 68, 91 (1971).
- 39.- R. Alvero, J.A. Odriozola and J.M. Trillo; J. Mater. Sci., en prensa.
- 40.- R. Alvero, I. Carrizosa, J.A. Odriozola and J.M. Trillo; J. Less-Comm. Met., en prensa.
- 41.- S. Bernal, R. García, F. Ramirez, J.M. Rodríguez-Izquierdo and J.M. Trillo; Inorg. Chim. Acta, 94, 106 (1983).
- 42.- S. Bernal, F.J. Botana, J. Pintado, R. García and J.M. Rodríguez-Izquierdo; J. Less-Comm. Met., en prensa.
- 43.- Rare-Earth Information Center, Vol. XIX. p. 3 (1984).
- 44.- D.F. Mullica and W.O. Milligan; J. Inorg. Nucl. Chem., 42, 223 (1980).
- 45.- W.O. Milligan, D.F. Mullica and J.D. Oliver; J. Appl. Cryst., 12, 411 (1979).
- 46.- E.P. Barrett, L.G. Joyner and P.P. Halenda; J. Am.

- Chem. Soc., 73, 373 (1951).
- 47.- J.C.P. Broekhoff and J.H. de Boer; J. Catal., 9, 8 (1967).
- 48.- R. Alvero, J.A. Odriozola y J.M. Trillo; Acta Cient. Venez., en prensa.
- 49.- R. Alvero, A. Bernal, I. Carrizosa, J.A. Odriozola and J.M. Trillo; Proc. 9th Iberoam. Symp. Catal., Lisboa 1984, p. 1121-1130.
- 50.- W.R. Schoeller and A.R. Powell; "The Analysis of Minerals and of the Rarer Elements", Griffin, London 1955.
- 51.- M.L. Salutsky and L.L. Quill; J. Am. Chem. Soc., 72, 3306 (1950).
- 52.- A.M. Oliván; Tesis Doctoral, Univ. Sevilla 1979.
- 53.- M. Watanabe and K. Nagashima; J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 3609 (1971).
- 54.- M.J. Fuller and J. Pinkstone; J. Less-Comm. Met., 70, 127 (1980).
- 55.- W.W. Wendlandt, T.D. George and G.R. Horton; J. Inorg. Nucl. Chem., 17, 273 (1961).
- 56.- W.W. Wendlandt; Anal. Chem., 31, 408 (1959).
- 57.- E.C. Shears; Trans. Brit. Ceram. Soc., 61, 225 (1962).
- 58.- T.-H. Chang and M.-W. Yen; Tai-wan K'o Hsueh, 30, 137 (1976).
- 59.- A. Glasner, E. Levy, M. Steinberg and M. Bodenheimer; Talanta, 11, 405 (1964).
- 60.- A. Glasner, E. Levy and M. Steinberg; J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 1143 (1964).
- 61.- A. Glasner and M. Steinberg; J. Inorg. Nucl. Chem., 22, 39 (1961).
- 62.- A. Glasner, E. Levy and M. Steinberg; J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 1415 (1963).
- 63.- V.V. Subba Rao, R.V.G. Rao and A.B. Biswas; Indian J.

- Chem., 3, 482 (1965).
- 64.- O.K. Srivastava and A.R. Vasudeva Murthy; J. Sci. Ind. Res., 21, 525 (1962).
- 65.- Ya.S. Savitskaya, N.N. Tvorogov, S.V. Kalabukhova and L.S. Brykina; Zh. Neorgan. Khim., 7, 2029 (1962).
- 66.- K.G. Nair, V.V. Sreerajan, V.S.V. Nayar and C.G.R. Nair; Thermochim. Acta, 39, 253 (1980).
- 67.- G.L. Jeyaraj and J.E. House, Jr; Thermochim. Acta, 71, 345 (1983).
- 68.- V.V. Subba Rao, R.V.G. Rao and A.B. Biswas; J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 2525 (1965).
- 69.- M.F. Barret, T.R.R. McDonald and N.E. Topp; J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 931 (1964).
- 70.- R. Alvero; Tesis Doctoral, Univ. Sevilla 1983.
- 71.- R. Mobins and F. Matthes; J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 1601 (1966).
- 72.- G.V. Bezdenezhnykh, E.A. Nikonenko, V.A. Sharov and E.I. Krylov; Russ. J. Inorg. Chem., 20, 1754 (1975).
- 73.- E. Hansson; Acta Chem. Scand., 26, 1337 (1972).
- 74.- E. Hansson; Acta Chem. Scand., 27, 823 (1973).
- 75.- P.E. Caro; J. Less-Comm. Met., 16, 367 (1968).
- 76.- K.Nakamoto; "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Wiley-Interscience, 3<sup>a</sup> ed. New York.
- 77.- Zh. Sh. Kublashvili, A.V. Karyakin and E.G. Davitashvili; Soobshch. Akad. Nauk. Gruz. SSR, 52, 363 (1968).
- 78.- A.V. Karyakin, E.G. Davitashvili and Zh.Sh. Kublashvili; Soobshch. Akad. Nauk. Gruz. SSR, 297 (1969).
- 79.- E. Greinacher, W. Luttko and R. Mecke; Z. Elektrochem, 59, 23 (1955).
- 80.- W.L. Baun and N.T. McDevitt; J. Am. Ceram. Soc., 46, 294 (1963).

- 81.- D.B. Faithful, S.M. Johnson and I.J. McColm; Rev. Chim. Miner., 10, 291 (1973).
- 82.- R.P. Turcotte, J.O. Sawyer and L. Eyring; Inorg. Chem., 8, 238 (1969).
- 83.- H.A. Wolcott, W.O. Milligan and G.W. Beall; J. Inorg. Nucl. Chem., 39, 59 (1977).
- 84.- T. Marcinow and K. Truszkowska; Appl. Opt., 20, 1755 (1981).
- 85.- M.N. Viswanathiah, J.A.K. Tareen and T.R.N. Kutty; Indian Miner., 17, 54 (1976).
- 86.- R. García; Tesis Doctoral, Univ. Cádiz 1981.
- 87.- J.M. Haschke; Inorg. Chem., 13, 1812 (1974).
- 88.- J.M. Haschke and L. Eyring; Inorg. Chem., 10, 2267 (1971).
- 89.- V.A. Musorin, V.V. Sakharov and L.M. Zaitsev; Rus. J. Inorg. Chem., 19, 804 (1974).
- 90.- H. Dexpert, M. Lamaitre-Blaise and P.E. Caro; Proc. 7th Intern. Symp. React. Solids. J.S. Anderson (ed.) Chapman and Holl. London 1972, p. 758.
- 91.- H. Dexpert, E. Antic-Fidancev, J.P. Contures and P.E. Caro; J. Crystallogr. Spectrosc. Res., 12, 129 (1982).
- 92.- A.N. Christensen; in "Les elements des terres rares". Colloq. Intern. du C.N.R.S. No. 180, CNRS (ed.) Paris 1970, p. 279.
- 93.- N.I. Timofeeva, L.N. Drozdova and V.A. Timofeev; Bull. Acad. Sci. USSR, Inorg. Mater., 6, 539 (1970).
- 94.- M.H. Ambrozhiï and L.M. Dvornikova; Russ. J. Inorg. Chem., 8, 1345 (1963).
- 95.- M.H. Ambrozhiï, L.M. Dvornikova and L.S. Lazareva; Russ. J. Inorg. Chem., 11, 86 (1966).
- 96.- M. Daire and P. Lahuede; C.R. Acad. Sci., 270C, 1405 (1970).

- 97.- A. López-Delgado, C. Parada Cortina y O. García Martínez; *An. Quím.*, 80, 189 (1984).
- 98.- A. Walker and J.R. Ferraro; *J. Chem. Phys.*, 43, 2689 (1965).
- 99.- A.N. Christensen; *Acta Chem. Scand.*, 24, 2440 (1970).
- 100.- J.A.K. Tareen, M.N. Viswanathiah and K.V. Krishnamurthy; *Rev. Chim. Miner.*, 17, 50 (1980).
- 101.- J.A.K. Tareen and T.R.N. Kutty; *J. Cryst. Growth*, 50, 527 (1980).
- 102.- J.A.K. Tareen; *Proc. 1st Int. Symp. Hydrotherm. React.*, S. Somiya (ed.), Tokio 1982, p. 544.
- 103.- R. Aumont, F. Genet, M. Passaret and Y. Toudic; *C.R. Acad. Sci.*, 272C, 314 (1971).
- 104.- B.H.T. Chai and S. Mroczkowski; *J. Cryst. Growth*, 44, 84 (1978).
- 105.- P.E. Caro, J.C. Achard and O. de Pous; in "*Les elements des Terres Rares*", *Colloq. Intern. du CNRS*, No. 180, CNRS (ed.), Paris 1970, p. 285.
- 106.- J.O. Sawyer; in "*The Solid State Chemistry of Rare Earth Oxides*". Arizona State University (ed.), Tempe 1966, comunicación nº 8.
- 107.- J.O. Sawyer, P.E. Caro and L. Eyring; *Rev. Chim. Miner.*, 10, 93 (1973).
- 108.- R.G. Charles; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 1489 (1965).
- 109.- R.L.N. Sastry, S.R. Yoganarasimhan, P.N. Mehrotra and C.N.R. Rao; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 1165 (1966).
- 110.- P.E. Caro and M. Lamaitre-Blaise; *C.R. Acad. Sci.*, 269C, 687 (1969).
- 111.- P.E. Caro and M. Lamaitre-Blaise; *Proc. 7th Rare Earth Res. Conf.*, *Nat. Tech. Inform. Ser.* (ed.), Springfield (Va.) 1969, p. 187.
- 112.- A. Lagercrantz and L. Sillen; *Arkiv. Kemi, Mineral.*

- Geol., A25, 1 (1948).
- 113.- J.A. Golgsmith and S.D. Ross; Spectrochim. Acta, 23A, 1909 (1967).
- 114.- P.E. Caro, J.O. Sawyer and L. Eyring; Spectrochim. Acta, 28A, 1167 (1972).
- 115.- A. Davydov; "Theory of molecular excitons", McGraw-Hill, New York 1962.
- 116.- K. Buijs and C.J.H. Schutte; Spectrochim. Acta, 17, 917 (1961).
- 117.- K. Buijs and C.J.H. Schutte; Spectrochim. Acta, 17, 927 (1961).
- 118.- W.B. White; in "The Infrared Spectra of Minerals", V.C. Farmer (ed.) London 1974, p. 227.
- 119.- M. Foex and J.P. Traverse; Rev. Int. Htes Temp. et Refr., 3, 429 (1966).
- 120.- N.T. McDevitt and W.L. Baun; Spectrochim. Acta, 20, 799 (1960).
- 121.- N.T. McDevitt and A.D. Davidson; J. Opt. Soc. Amer., 56, 638 (1966).
- 122.- S. Bhagavantam and T. Venkatarayuda; Proc. Ind. Acad. Sci., 9, 224 (1939).
- 123.- C. Boulesteix, P.E. Caro, M. Gasgnier, Ch.H. La Blanchetais, B. Pardo and G. Schiffmacher; Phys. Stat. Sol. A, 23, 597 (1974).
- 124.- A.M. Lejus; Curr. Top. Mater. Sci., 4, 481 (1980).
- 125.- N.L. Den, M. de Saint-Simon, M. Foex, J.P. Coutures and P. Gerdanian; Proc. 10th Rare Earth Res. Conf., p.1056 (1973).
- 126.- R. Tueta and A.M. Lejus; Rev. Chim. Miner., 10, 105 (1973).
- 127.- N.V. Zubova, V.M. Makarov, V.D. Nikol'skii, P.N. Petrov, E.G. Teterin and N.T. Chebotarev; Russ. J.

- Inorg. Chem., 13, 7 (1968).
- 128.- K.I. Portnoi, V.I. Fadeeva and N.I. Timofeeva; At. Energ. (USSR), 14, 559 (1963).
- 129.- H.T. Fullam and F.P. Roberts; Nucl. Sci. Abstr., 24, 41240 (1970).
- 130.- A.J. van Roosmalen and J.C. Moi; J. Phys. Chem., 83, 2485 (1979).
- 131.- K.S.W. Sing; Pure Appl. Chem., en prensa.
- 132.- S.P. Sinha; Struct. Bond., 25, 69 (1976).
- 133.- A.F. Wells; "Química Inorgánica Estructural", ed. Reverté. Barcelona 1978.
- 134.- D.H. Templeton and C.H. Dauben; J. Am. Chem. Soc., 76, 5237 (1954).
- 135.- B. Morosin; J. Chem. Phys., 49, 3007 (1968).
- 136.- D.H. Templeton and G.F. Carter; J. Phys. Chem., 58, 940 (1954).
- 137.- J.D. Forrester, A. Zalkin, D.H. Templeton and J.C. Wallmann; Inorg. Chem., 3, 185 (1964).
- 138.- A.K. Galway and M.E. Brown; Thermochim. Acta, 29, 129 (1979).
- 139.- L. Hernán; Tesis Doctoral. Univ. Córdoba 1984.
- 140.- J.H. Sharp and J.D. Hancock; J. Am. Ceram. Soc., 55, 74 (1972).
- 141.- M. Avrami; J. Chem. Phys., 9, 177 (1941).
- 142.- J.M. Criado, A. Ortega, C. Real and M. González; Clay Miner., en prensa.
- 143.- G.W. Brindley and S.H. Sharp; Am. Mineral., 52, 201 (1967).
- 144.- R. Giovanoli and R. Brutsch; Thermochim. Acta, 13, 15 (1975).
- 145.- J.L. Rendón, J. Cornejo, P. Arambarri and C.J. Serna;

- J. Colloid Interface Sci., 87, 317 (1982).
- 146.- K.H. Stern; J. Chem. Educ., 46, 645 (1969).
- 147.- C.S.G. Phillips and R.J.P. Williams; "Inorganic Chemistry", Oxford at the Clarendon Press, Oxford 1965.
- 148.- E.D. Cater; J. Chem. Educ., 55, 697 (1978).
- 149.- D.A. Johnson; J. Chem. Educ., 57, 476 (1980).
- 150.- D.D. Wagman, W.H. Evans, V.B. Parker, R.H. Schumm, S. M. Bailey, I. Hallow, K.L. Churney and R.L. Nuttall; en "Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press 1983.
- 151.- L.R. Morss; Chem. Rev., 76, 827 (1976).
- 152.- L.R. Morss; J. Less-Comm. Met., 93, 301 (1983).
- 153.- M.F.C. Ladd and W.H. Lee; Prog. Solid State Chem., 1, 37 (1964).
- 154.- M.F.C. Ladd and W.H. Lee; Prog. Solid State Chem., 2, 379 (1965).
- 155.- K. Schubert and A. Zeitz; Z. Anorg. Allgem. Chem., 256, 226 (1948).
- 156.- S.P. Sinha; Struct. Bond., 30, 1 (1976).
- 157.- I. Carrizosa, J.A. Odriozola y J.M. Trillo; Acta Cient. Compost., 19, 585 (1982).
- 158.- S. Bernal, R. García, J.M. Rodríguez-Izquierdo and J.M. Trillo; J. Less-Comm. Met., 94, 145 (1983).