

T E S I S

P R E S E N T A D A E N L A

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA

DEPARTAMENTO DE QUIMICA
PARA OBTENER EL GRADO DE

M A E S T R O E N Q U I M I C A

POR

M A R C O A N T O N I O Q U I R O Z A L F A R O

QUIMICO UNIVERSIDAD AUTONOMA DE PUEBLA

ESTUDIO POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE LA ADSOR-
CION DE MONOXIDO DE CARBONO SOBRE CATALIZADORES
MONO Y BIMETALICOS SOPORTADOS EN ALUMINA.

MEXICO, D. F.

1979

052355

El presente trabajo fue realizado en el laboratorio de Catálisis de la - U.A.M. Izt. a sugerencia y bajo la dirección del Dr. Ricardo Gómez R., y mediante el apoyo financiero del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología al proyecto PNCB-001.

Mis más sinceros agradecimientos y admiración al Dr. Antonio Campero, Dra. Annik Vivier de Bunge y Dr. Carlos Cruz por la valiosa colaboración que me otorgaron al revisar y corregir el presente trabajo.

Con gratitud a mis amigos y compañeros M. en C. Carlos Damian y M. en C. Manuel Barceló quienes me apoyaron en todo momento.

En especial a mi querida esposa.

A L H O N O R A B L E J U R A D O

I N D I C E

INTRODUCCION

CAPITULO I. Teoría de la Espectroscopía Infrarroja

I-1	Introducción	1
I-2	Espectro Vibracional	9
	A. El Oscilador Armónico	
	B. Enlace Covalente	
	C. Enlace Iónico	
	D. Constantes de Fuerza Moleculares	
I-3	Espectro Rotacional	23
I-4	Espectro de Vibración-Rotación	28
I-5	Modificaciones Espectrales Debidas a Fenómenos Adsorptivos	32

CAPITULO II. La Aplicación de la Espectroscopía de Transmisión a Superficies Sólidas

II-1	Superficies Sólidas	35
II-2	Aplicación a Superficies Sólidas	44
II-3	Efecto del Índice de Refracción y el tamaño de partícula	51
II-4	Estudio por Espectroscopía Infrarroja de Monóxido de Carbono Adsorbido	53

- A. Estructura del Monóxido de Carbono
- B. Carbonilos Metálicos
- C. Quimisorción de Monóxidos de Carbono sobre catalizadores Monometálicos soportados
 - 1. Monóxido de Carbono sobre Platino
 - 2. Monóxido de Carbono sobre Paladio
 - 3. Monóxido de Carbono sobre Ruterio
 - 4. Monóxido de Carbono sobre Iridio
 - 5. Monóxido de Carbono sobre Rodio
- D. Quimisorción de Monóxido de Carbono sobre catalizadores Bimetálicos Soportados

CAPITULO III. Parte Experimental

III-1	Espectrómetro Infrarrojo	104
III-2	Sistema de vacío	116
III-3	Celda de Adsorción	118
III-4	Registro de los Espectros en el Infrarrojo	120
III-5	Preparación de Catalizadores	123
III-6	Técnica de Activación de Catalizadores	130

CAPITULO IV. Resultados y Discusión 132

- A. Adsorción de CO sobre Pt/Al_2O_3
- B. Adsorción de CO sobre Pd/Al_2O_3
- C. Adsorción de CO sobre Ru/Al_2O_3

- D. Adsorción de CO sobre Ir/Al₂O₃
- E. Adsorción de CO sobre Rh/Al₂O₃
- F. Adsorción de CO sobre Pt-Pd/Al₂O₃
- G. Adsorción de CO sobre Ru-Pt/Al₂O₃ y
Ru-Pd/Al₂O₃
- H. Adsorción de CO sobre Ir-Pt/Al₂O₃ y
Ir-Pd/Al₂O₃

CONCLUSIONES

146

BIBLIOGRAFIA

150

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

La espectroscopía infrarroja de especies adsorbidas ha sido extensamente usada en la actualidad con el fin de poder caracterizar varios sistemas catalíticos. En el caso particular de metales soportados, la adsorción específica, sobre el metal, de compuestos tales como el CO y NO ha dado información importante en cuanto a los factores frecuentemente involucrados en procesos catalíticos: efectos del soporte (22),- efectos debidos al tamaño de las partículas (64), modificaciones en las propiedades superficiales por aleación (69), etc.

El uso de metales no soportados, en forma de laminillas, alambre, películas o monocristales, fue el primer intento específico para estudiar un amplio intervalo espectral sin tomar en cuenta los posibles efectos del soporte (3, 19). A pesar de los buenos resultados obtenidos para algunos metales, tales como Ni, Pt, Pd y Fe, se ha preferido trabajar con metales soportados dadas las numerosas ventajas adquiridas por el sistema al depositarse metales catalíticamente activos sobre un soporte como - alúmina, carbón, sílice, etc.

El CO, el cual posee propiedades electrodonantes, interacciona fácilmente con los metales de transición por medio de sus orbitales d parcialmente llenos. El elevado coeficiente de extinción, para la vibración C-O, permite su fácil detección por medio de la espectroscopía infrarroja.

La frecuencia de estiramiento C-O ha sido reportada en un amplio intervalo espectral, el cual va, desde 2500 cm^{-1} hasta 1800 cm^{-1} (3). En base a la analogía con carbonilos de metales de transición (29), las bandas por encima de 2000 cm^{-1} han sido asignadas a especies enlazadas linealmente con un solo átomo metálico superficial (M-C-O), mientras que las bandas por debajo de 2000 cm^{-1} se asignan a grupos CO puenteados en el cual el átomo de carbono está enlazado a dos átomos de metal.

Existe actualmente un gran interés en el estudio de catalizadores soportados, en los cuales la parte metálica se encuentra constituida por dos metales diferentes. En este caso, el catalizador no presenta las propiedades catalíticas de ambos metales por separado, sino que se produce una interacción entre ambos (47). Estos sistemas catalíticos constituidos por dos metales diferentes reciben el nombre de "clusters bimetálicos" (70).

En la actualidad, los catalizadores bimetálicos son objeto de numerosos estudios (48, 71, 72), dadas sus aplicaciones industriales.

La espectroscopía infrarroja ha sido recientemente aplicada al estudio de la composición superficial (49, 58), de estos sistemas. Brown y González (59), han registrado el espectro infrarrojo del CO y NO adsorbidos sobre muestras bimetálicas soportadas. Estos estudios revelan que ambos sitios superficiales de Ru y Pt están presentes. En otro estudio infrarrojo sobre catalizadores de Pt-Re, Betizean y colaboradores (73), encontraron también átomos superficiales de Pt y Re.

En este trabajo se presenta el estudio por espectroscopía en el infrarrojo de la adsorción de CO sobre catalizadores monometálicos de Pt, Pd, Ru, Ir, Rh y bimetálicos de Pt-Pd, Pt-Ru, Pd-Ru, Pt-Ir y Pd-Ir soportados todos ellos en alúmina y con un contenido metálico total fijado al 3% en peso. Además, se realizó la detección de átomos electricamente modificados los cuales dan información adicional acerca de las variaciones en la actividad catalítica de los catalizadores bimetálicos. Sobre estos últimos, en cuyo interés se basa fundamental-

mente el estudio de este trabajo, se observó que, en el sistema Pt-Pd, la banda de absorción de CO sobre Pt (2070 cm^{-1}) fue desplazada hacia bajas frecuencias (2066 cm^{-1}), mientras que la banda de absorción Pd-CO (2085 cm^{-1}) fue desplazada hacia frecuencias mayores (2095 cm^{-1}). De estos desplazamientos se sugirió una electrodonación de Pd a Pt. Con respecto a los sistemas bimetálicos Pt-Ru y Pd-Ru, aún cuando los datos espectrales no nos conducen directamente a proponer una interacción metal-metal semejante a la encontrada para los catalizadores Pt-Pd, los resultados reportados en trabajos previos (55, 56, 67) nos han llevado a concluir que, el grado de enriquecimiento superficial, no solo es función del calor de sublimación de los metales, sino también de la relación metálica entre ellos.

En cuanto a los catalizadores Pt-Ir y Pd-Ir, no ha sido posible todavía llegar a una conclusión definitiva.

CAPITULO I.

TEORIA DE LA ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

I.1 Introducción.

Si una molécula que se encuentra en un estado caracterizado por una energía E_1 y tiene otro nivel posible de energía E_2 se expone a un campo electromagnético (por ejem., luz) y si la diferencia en energía entre los dos estados es igual a una constante multiplicada por la frecuencia de la radiación incidente ν , puede ocurrir una transferencia de energía entre el campo y la molécula. De este modo,

$$\Delta E = h \nu \quad (I-1)$$

en donde h es la constante de Planck y es igual a 6.63×10^{-27} erg/seg.

Todos los espectros originados por la absorción o emisión de radiación que ocurran entre niveles de energía cuantizados tendrán que satisfacer la condición (I-1). Cuando ΔE es positiva, la molécula absorbe radiación y se obtiene un espectro de absorción es obtenido; cuando

ΔE es negativa, se emite radiación durante el proceso de transferencia de energía y se obtiene un espectro de emisión. Cuando la condición energética (I-1) es satisfecha (en conjunto con ciertas reglas de selección - mecánico-cuánticas) se obtiene un espectro único de la molécula bajo investigación. Este espectro se representa por lo regular, como un gráfico de la intensidad de la luz en función de la frecuencia, y ocurre una banda cada vez que se cumple la condición de la ecuación - (I-1).

El intervalo de frecuencia que puede ser encontrado en este espectro varía desde los rayos X, los cuales tienen longitud de onda de alrededor de 10^{-10} cms., hasta las ondas de radio, las cuales tienen longitud de onda de 10^{10} cms. La mayor parte de investigaciones espectroscópicas se han llevado a cabo en una porción relativamente pequeña del espectro, que abarca las regiones conocidas como ultravioleta, visible e infrarrojo, de longitud de onda entre 10^{-6} cms. (0.01μ) y 10^{-3} cms. - (10^3 cm^{-1}). Una mejor subdivisión se muestra en la Tabla (I-1).

T A B L A I - 1

REGION	μ	cm^{-1}	TRANSICION
Ultravioleta	$10^{-2} - 0.4$	$10^6 - 2.5 \times 10^4$	Transiciones electrónicas
Visible	$0.4 - 1$	$2.5 \times 10^4 - 10^4$	
Infrarrojo cercano	$1 - 2$	$10,000 - 5,000$	Electrónica + Vibracional, - sobretonos
Infrarrojo	$2 - 50$	$5,000 - 200$	Vibración Rota ción
Infrarrojo lejano	$50 - 1,000$	$200 - 10$	Rotación

Tanto las moléculas como los átomos dan origen a espectros, pero la diferencia entre los dos puede ser vista en la Fig. I-1 en la cual se compara el espectro de los átomos de Hg con el espectro de NH_3 gaseoso.

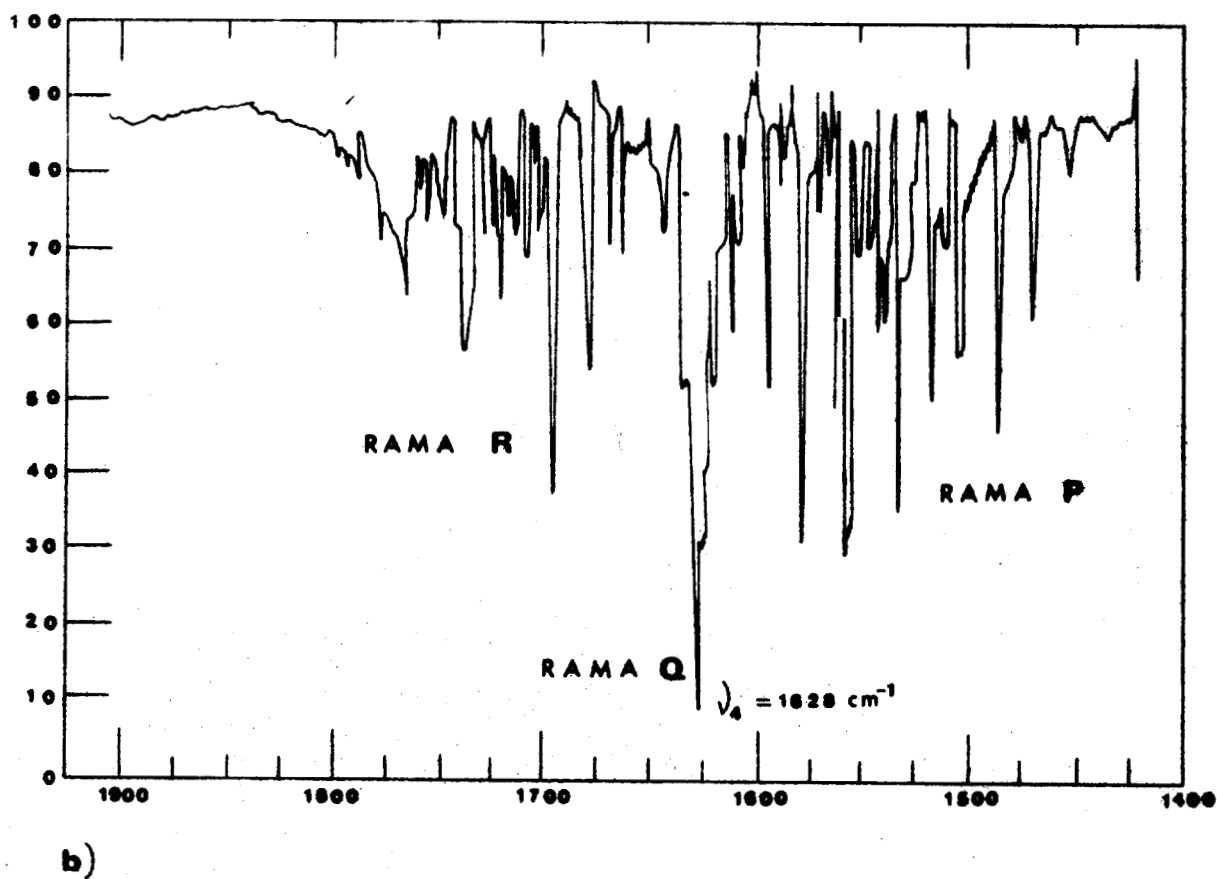
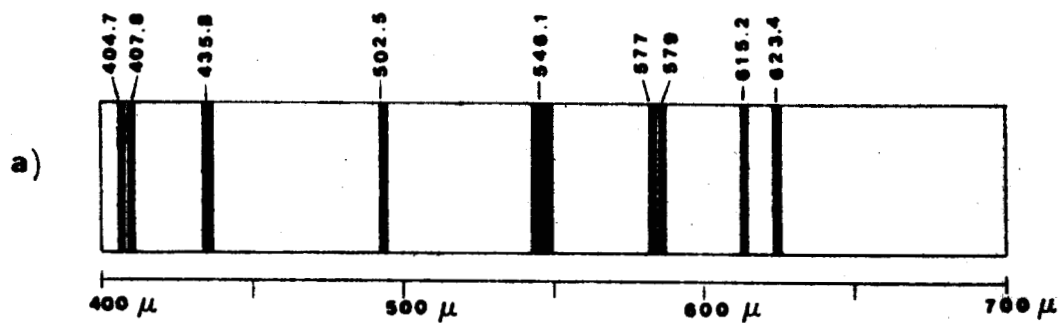


Fig. I-1. a) Espectro atómico del Hg.
 b) Estructura rotacional fina de la -
 banda ν_4 del NH_3 gaseoso.

El espectro atómico consiste de una serie de líneas, - mientras que es espectro molecular exhibe una serie de - bandas el cual, a alta resolución, revela un espectro - de líneas. La diferencia entre el espectro atómico y el molecular consiste en la diferencia de los niveles - de energía involucrados en las transiciones. En el - átomo, las absorciones representan transiciones entre - los diferentes niveles de energía permitidos en los - electrones orbitales. En el caso de una molécula, sin embargo, los átomos dentro de la misma vibran y la mo- lécula como un todo tiene rotaciones y, por lo tanto, - las contribuciones a la energía total están representa- das por la ecuación

$$E_{tot} = E_e + E_v + E_r + E_t \quad (1-2)$$

Los niveles de energía separados están cuantizados y - sólo son posibles ciertas transiciones de energía elec- trónica, vibracional y rotacional. La energía transla cional no está cuantizada y por eso es ignorada aquí.

La separación de las energías electrónicas, vibraciona- les y rotacionales es posible sólo cuando la separación entre los niveles de energía electrónica es mucho mayor que la separación entre los niveles vibracionales; esta

última, a su vez es mayor que la separación entre niveles de energía rotacional. En base a tal aproximación cualitativa se origina un diagrama de niveles energéticos como el que se muestra en la Fig. I-2.

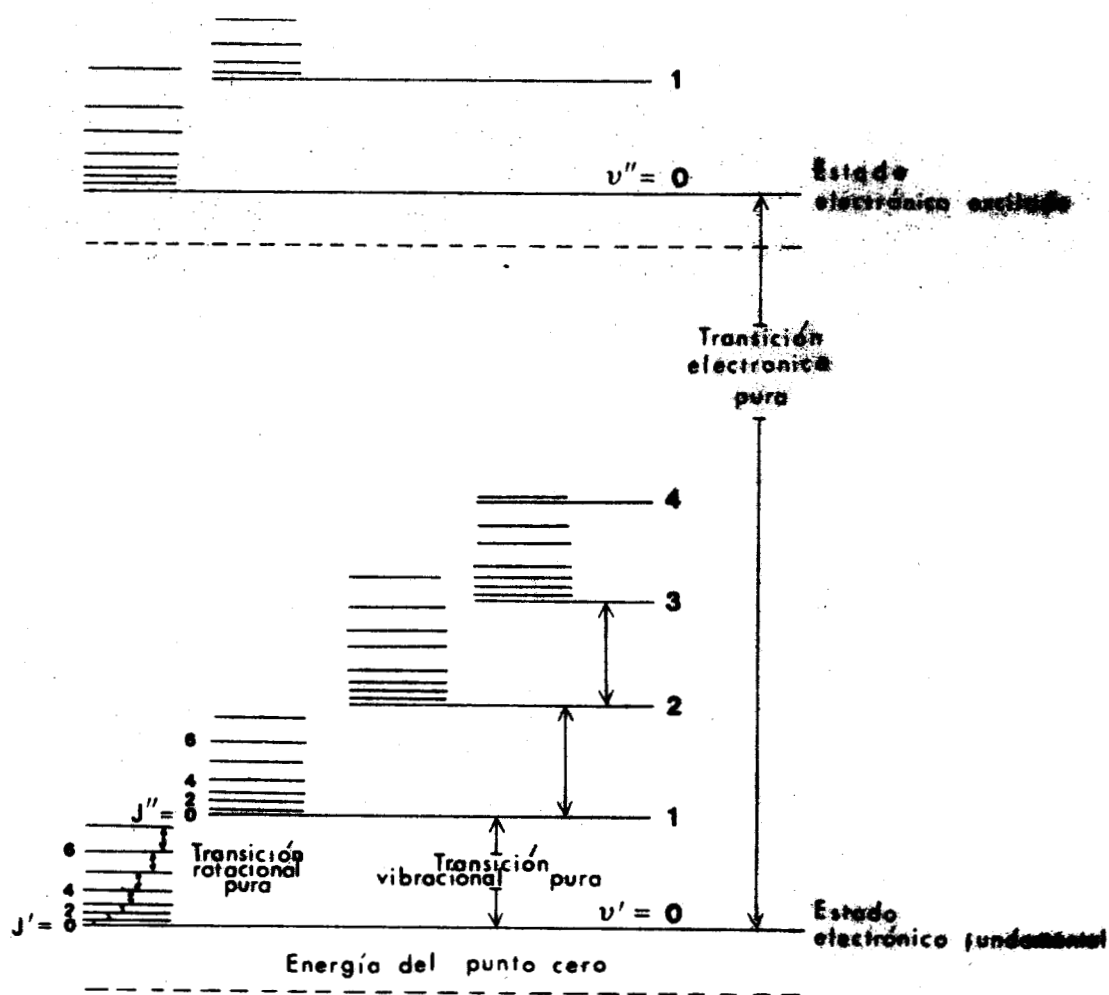


Fig. I-2. Diagrama de niveles energéticos para una molécula diatómica.

La Fig. I-2 ilustra las transiciones de los tres tipos antes mencionados para una molécula diatómica. Como se muestra en la figura, los intervalos entre niveles rotacionales tienden a incrementarse a medida que el número cuántico rotacional, J , se incrementa, mientras que los intervalos entre niveles vibracionales tienden a decrecer conforme el número cuántico vibracional, v , se incrementa. La última línea debajo de cada nivel electrónico indica la energía del punto cero que existe aún a la temperatura del cero absoluto.

Es necesario enfatizar que no todas las transiciones entre estos niveles son posibles. Con el fin de poder determinar si una transición es permitida o prohibida es necesario examinar las reglas de selección, las cuales están determinadas por la simetría de la molécula.

Las transiciones entre niveles electrónicos dan origen al espectro observado en las regiones visibles o ultravioleta del espectro y que, por lo tanto, es conocido como espectro electrónico. Las transiciones entre niveles vibracionales en el mismo estado electrónico producen absorciones en la región infrarrojo del espectro.

Estas transiciones vibracionales van regularmente acompañadas por transiciones rotacionales, y de ahí que el espectro resultante sea conocido como espectro de vibración-rotación. El espectro puro de rotación ocurre a bajas frecuencias en el infrarrojo lejano (por debajo - de 500 cm^{-1}). La división del espectro en tres regiones separadas es un tanto arbitraria, pues el espectro puro de rotación puede ser observado aún en la región - infrarroja si existen transiciones a estados más altos y pueden llegar a aparecer transiciones electrónicas puras en la región del infrarrojo cercano si los niveles electrónicos están poco espaciados.

En el presente trabajo, la interpretación del espectro I.R. de especies adsorbidas se ha llevado a cabo en base a conceptos clásicos y métodos comparativos con espectros de moléculas previamente caracterizadas.

I.2 Espectro vibracional

A. El Oscilar Armónico.

Consideraciones mecanico-cuánticas muestran que la vibración de una molécula diatómica puede ser estudiada - partiendo de la analogía con el oscilador armónico mostrado en la Fig. I-3.

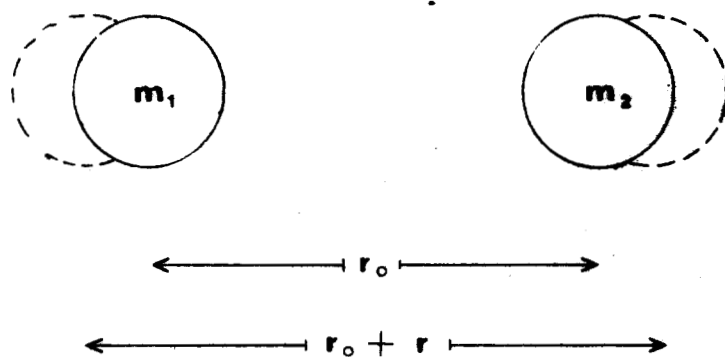


Fig. I-3. La molécula diatómica como un oscilador armónico.

En este oscilador armónico las dos masas m_1 y m_2 se unen mediante un resorte perfecto de longitud r_0 . Cuando el resorte se extiende a una distancia $r_0 + r$ se genera una fuerza restauradora f , que es directamente proporcional a la distancia r desde la posición de equilibrio, y, co-

mo consecuencia, resulta un movimiento armónico **simple**.
Por lo tanto,

$$f = -k r = \mu_m \frac{d^2 r}{dt^2} \quad (I-3)$$

en donde k es una constante que es representativa del -
resorte y se conoce como la constante de fuerza de tipo
estándar.

La fuerza restauradora f está relacionada con la energía
potencial V en tal forma que:

$$f = - \frac{\partial V}{\partial r} = -k r \quad (I-4)$$

$$y: \quad V_r = \frac{1}{2} k r^2 \quad (I-5)$$

La ecuación es de forma parabólica, de tal modo que gene
ra la curva de energía mostrada en la Fig. I-4.

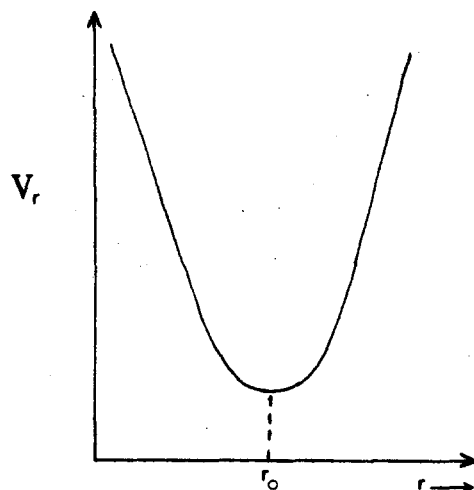


Fig. I-4. Curva de ener-
gía potencial
contra distan-
cia para osci-
lador armónico.

La energía cinética asociada con la vibración del oscilador armónico es:

$$E_c = \frac{1}{2} \mu_m \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 \quad (1-6)$$

de aquí que la energía total de vibración sea

$$E_v = \frac{1}{2} \mu_m \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} k r^2 \quad (1-7)$$

La masa reducida μ_m está definida por la ecuación

$$\frac{1}{\mu_m} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (1-8)$$

La fracción correspondiente a la energía potencial puede ser introducida en la ecuación de onda de Schrodinger dando como resultado:

$$\frac{d^2 \psi}{dr^2} + \frac{2\pi^2 \mu_m}{h^2} \left(E - \frac{1}{2} k r^2 \right) \psi = 0 \quad (1-9)$$

en donde E es la energía total. La solución de esta ecuación conduce a la condición:

$$E_v = h \nu \left[v + \frac{1}{2} \right] \quad (1-10)$$

en donde ν es la frecuencia de vibración del oscilador y v es el número cuántico vibracional. Así, para una transición entre niveles cuantizados en la cual $v' = v'' + 1$

$$E' - E'' = \Delta E = h \nu \quad (I-11)$$

que es el mismo resultado que se presenta en la ecuación (I-1).

La frecuencia de vibración de un oscilador armónico simple está dada por la mecánica clásica, y es

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{k}{\mu_m} \right]^{1/2} \quad (I-12)$$

o bien, (de acuerdo a: $\lambda \nu = c$),

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{k}{\mu_m} \right)^{1/2} = \bar{\nu} \quad (I-13)$$

B. Enlace Covalente.

La curva de energía potencial para la molécula de hidrógeno se muestra en la Fig. I-5. En esta curva ocurre un mínimo cuando los átomos de hidrógeno están apartados $0.74 \text{ \AA}$, siendo ésta la distancia internuclear r_0 .

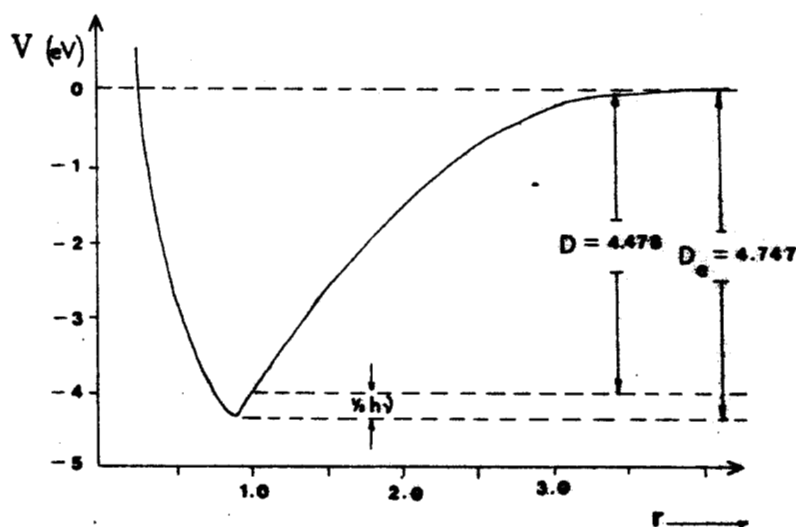


Fig. I-5. Curva de energía potencial contra distancia para la molécula de hidrógeno.

La vibración no es armónica y, conforme la separación internuclear se incrementa, la molécula se disocia en sus respectivos átomos. El calor de disociación química está dado por la altura desde la asintota a $V = 0$ hasta el estado fundamental de la molécula y corresponde

a 4.478 eV. El calor espectroscópico de disociación - D_0 es la altura desde la asintota al mínimo en la curva de potencial y se ha encontrado que es 4.747 eV. La diferencia entre los dos se presenta directamente como un resultado de la derivación mecánico-cuántica de la ecuación (I-10):

$$E = h \nu_0 \left[v + \frac{1}{2} \right] \quad (I-14)$$

Aún cuando el número cuántico vibracional v es cero, - existe una contribución energética igual a $\frac{1}{2} h \nu_0$. Esta es conocida como la energía del punto cero ilustrada en la Fig. I-5 y es igual a la diferencia entre los calores de disociación química y espectroscópica. Para el hidrógeno se ha determinado un valor de 0.27 eV para esta energía (1).

C. El Enlace Iónico.

Consideremos iones con cargas q_1 y q_2 , alejados entre - sí una distancia r . La fuerza de atracción entre los iones puede ser representada por el potencial

$$V = - \frac{q_1 q_2}{r} \quad (I-15)$$

Cuando los iones se encuentran tan cerca uno del otro que sus nubes electrónicas se sobreponen, se genera una fuerza repulsiva considerable a causa de la mutua repulsión de los electrones y los dos núcleos. Este potencial se representa generalmente por la función

$$V = + b \exp[-r/a] \quad (I-16)$$

en donde a y b son constantes. Por lo tanto, el potencial neto para los dos iones es

$$V = - \frac{q_1 q_2}{r} + b \exp[-r/a] \quad (I-17)$$

Esta función de energía potencial tiene una forma similar a la mostrada para la molécula de hidrógeno en la Fig. I-5. El mínimo en la curva de potencial, sin embargo, es mucho mayor que para la molécula de hidrógeno, y la distancia internuclear de estabilización r_0 ocurre a 2.51 Å para la molécula de $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ gaseosa.

D. Constantes de Fuerza Moleculares.

Para tratar las vibraciones atómicas en base a los conceptos anteriores, el enlace químico se simula utilizando el concepto de "resorte" del oscilador armónico. La "fortaleza" (o constante de fuerza), k , del resorte se supone análoga a la fortaleza del enlace químico y, así, una determinación de k da una medida de la fortaleza de un enlace químico. La constante de fuerza mide en realidad la curvatura del pozo de potencial y no su profundidad. La correlación entre la fortaleza del enlace y la constante de fuerza es por tanto válida sólo si es posible suponer que el pozo de potencial es muy estrecho. Esto puede ser examinado tomando en cuenta la ecuación (I-4), en donde la fuerza restauradora está dada como

$$f = -k r = - \frac{\partial V}{\partial r}$$

De esto se deduce que, como $r + r_0$ se aproxima a la distancia de la separación de equilibrio r_0 ,

$$k = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r^2} \right)_{r \rightarrow r_0} \quad (I-18)$$

La constante de fuerza es directamente proporcional a la fortaleza del enlace químico como es ilustrado en la Fig. I-6, en donde se ha graficado la energía de disociación de algunos haluros de hidrógeno como función de la constante de fuerza. La relación lineal obtenida justifica la suposición anterior.

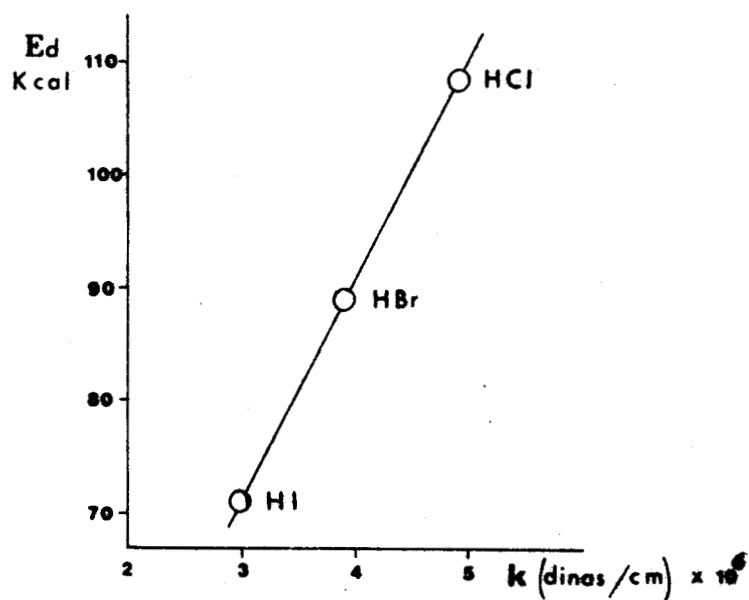


Fig. I-6. Relación entre la energía de disociación de enlace y constante de fuerza para haluros de hidrógeno.

Este tratamiento simple del oscilador armónico da origen a varios resultados interesantes que son de aplicación práctica y directa a la interpretación del espectro vibracional. La constante $1/2 \pi C$ en la ecuación -

(I-13) puede calcularse fácilmente y así, conociendo - dos de las tres variables restantes la tercera podrá - conocerse. Por ejemplo, para la molécula de HCl se - sabe que la vibración de estiramiento corresponde a - una absorción a 2886 cm^{-1} en el infrarrojo. La masa reducida de la molécula de HCl es 0.9726 unidades de - masa atómica (uma), y, por lo tanto, la constante de - fuerza se calcula de la ecuación

$$k = \bar{\nu}^2 (2\pi c)^2 \mu_m = \frac{(2886 \times 2 \times 3.1416 \times 3 \times 10^{10})^2 \times 0.97}{6 \times 10^{23}} \quad (\text{I-19})$$

$$= 4.8 \times 10^5 \text{ g/seg}^2$$

La constante de fuerza se expresa comúnmente en dinas/cm. Por tanto,

$$k = 4.8 \times 10^5 \frac{\text{dinas}}{\text{cm}} = 4.8 \times 10^{-3} \frac{\text{dinas}}{\text{\AA}}$$

Las variaciones en la posición de la frecuencia de vibración cuando las moléculas de HCl es adsorbida sobre una superficie pueden ser directamente atribuidas a modificaciones en la fortaleza del enlace que da origen a una vibración particular. Los desplazamientos a números de onda menores indican un debilitamiento del enlace (constante de fuerza pequeña), y desplazamientos

hacia números de onda mayores indican fortalecimiento - del enlace considerado.

De la ecuación (I-13) puede observarse que, para una - serie de compuestos en los cuales la constante de fuer- za sea la misma, la frecuencia de la vibración depende principalmente de la masa de los átomos. Sustitucio- nes isotópicas alteran por lo tanto la frecuencia de vi bración, la cual puede notarse observando los datos de la Tabla I-2.

T A B L A I - 2

Frecuencias Vibracionales de Moléculas Diatómicas Corre- gidas por Anarmonicidad^(a)

Molécula	Frecuencia cm^{-1}	
	Observada	Corregida
H_2	4161.13	4395.24
D_2	2993.55	3118.46
N_2^{14}	2331	2358.6
O_2^{16}	1551	1580.4

(a) Referencia (4).

Así, mientras que la frecuencia de vibración de la molécula de hidrógeno es 4161 cm^{-1} , la correspondiente a la molécula de deuterio es 2994 cm^{-1} . Como la constante de fuerza es esencialmente la misma, la introducción de isótopos dentro de las moléculas se utiliza para la identificación de ciertas vibraciones.

En particular, el método ha sido empleado en la identificación de los grupos hidroxilo superficiales que existen en la sílice y otras superficies. Cuando vibran libremente, estos grupos OH dan origen a una absorción en el infrarrojo a 3750 cm^{-1} . Con el fin de identificar plenamente el grupo OH y establecer que se encuentra sobre la superficie, los átomos de hidrógeno han sido intercambiados con átomos de deuterio (a partir de D_2O) dando grupos superficiales OD. El intercambio procede rápidamente, y la banda de 3750 cm^{-1} es reemplazada gradualmente por una banda en 2750 cm^{-1} . Si el grupo OH es tratado como un oscilador armónico simple, siguiendo la ecuación (I-13) tenemos que

$$\frac{\bar{\nu}_1}{\bar{\nu}_2} = \left(\frac{\mu_2}{\mu_1} \right)^{1/2} \quad (I-20)$$

Con $H=1$, $D=2$ y $O=16$, $\mu_1 = \frac{16}{17}$ y $\mu_2 = \frac{32}{18}$, de donde

$$\frac{\bar{\nu}_1}{\bar{\nu}_2} = \left(\frac{\mu_2}{\mu_1} \right)^{1/2} = \left(\frac{16}{9} \times \frac{17}{16} \right)^{1/2} = \left(\frac{17}{9} \right)^{1/2} = 1.37$$

pero $\bar{\nu}_1 = 3750 \text{ cm}^{-1}$, y por tanto

$$\bar{\nu}_2 = 3750/1.37 \simeq 2740 \text{ cm}^{-1}$$

que concuerda bien con el resultado experimental de la banda que se encuentra en 2750 cm^{-1} . Esto confirma - que la deuteración en la superficie ha tenido lugar.

E. Vibraciones Armónicas.

La anarmonicidad de la curva energía potencial-distancia internuclear que se obtiene para compuestos iónicos y covalentes muestra que el modelo simple del oscilador armónico no puede ser estrictamente aplicado en la interpretación del espectro vibracional. En la descripción armónica simple no sólo no está permitida la disociación de una molécula sino, más aún, la mecánica cuántica del modelo únicamente permite saltos cuánticos que toman lugar entre un estado vibracional y el inmediato a éste (por ejemplo, $v'' - v' = 1$). De esta manera, la presencia de sobretonos y bandas de combinación en un -

espectro se elimina, pues estas bandas se originan por saltos entre varios niveles cuánticos. Para el oscilador armónico, estas reglas pueden ser ligeramente modificadas de tal modo que los sobretonos y las bandas de combinación puedan aparecer en el espectro basado en este modelo.

Los niveles de energía del oscilador anarmónico se pueden expresar en serie de potencia de $(v + \frac{1}{2})$:

$$E_v = h\nu(v + \frac{1}{2}) - X_e(v + \frac{1}{2})^2 + Y_e(v + \frac{1}{2})^3 \quad (I-21)$$

Por lo regular sólo los dos primeros términos de esta serie son considerados:

$$E_v = h\nu(v + \frac{1}{2}) - X_e(v + \frac{1}{2})^2 \quad (I-22)$$

El símbolo X_e se conoce como constante de anarmonicidad. Para muchas moléculas diatómicas la corrección por anarmonicidad es pequeña, como puede ser observado por los valores dados en la Tabla I-2 para gases diatómicos simples.

1.3 Espectro Rotacional.

El movimiento rotacional de una molécula puede ser tratada en términos de un modelo mecánico simple, el del rotor rígido. Para una molécula de n átomos con masas m_n distribuidas espacialmente a distancia r_n del eje de rotación, el momento de inercia I es:

$$I = \sum_n m_n r_n^2 \quad (1-23)$$

El caso más simple es el de una molécula lineal tal como la de HCl. Aquí tenemos un típico "rotor de mancuerna" el cual se muestra en la Fig. I-7. Para esta especie diatómica se tiene que

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 \quad (1-24)$$

Definiendo $r_1 + r_2 = r = \text{constante}$, y haciendo el correspondiente cambio de variables, se obtiene:

$$I = \mu_m r^2 \quad (1-25)$$

en donde μ_m es la masa reducida.

Todas las moléculas tienen tres momentos de inercia definidos por tres ejes x , y , z que pasan por el centro de masa. En el caso de la molécula lineal, la componente en el eje x es cero y los momentos de inercia en los otros dos ejes son iguales. En base a los momentos de inercia, cuatro tipos diferentes de moléculas pueden ser considerados.

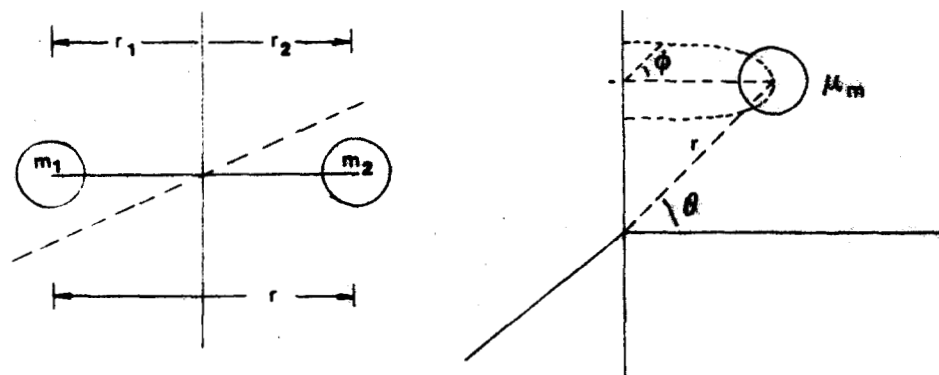


Fig. I-7. El rotor de mancuerna. La molécula diatómica es tratada como una partícula simple.

- 1) La molécula lineal. $I_x=0$, $I_y=I_z$
- 2) La molécula trompo esférico. $I_x=I_y=I_z$
- 3) La molécula trompo simétrico. $I_x=I_y \neq I_z$
- 4) La molécula trompo asimétrico. $I_x \neq I_y \neq I_z$

En este desarrollo solamente nos es de interés el caso - de las moléculas lineales y por tanto daremos su descripción sin entrar en mucho detalle.

1. La Molécula Lineal

Para este caso:

$$I_x = 0, \quad I_y = I_z \quad (1-26)$$

Además la energía potencial de la molécula es cero y la ecuación de Schrodinger se convierte en

$$\Delta^2 \psi + \frac{8 \pi^2 \mu}{h^2} E \psi = 0 \quad (1-27)$$

La solución de esta ecuación diferencial da los siguientes valores para la energía:

$$E_{rot} = \frac{h^2}{8 \pi^2 \mu_m r^2} J [J + 1] = \frac{h^2}{8 \pi^2 I} J [J + 1] \quad (1-28)$$

donde J es el número cuántico rotacional y puede tomar - los valores 0, 1, 2, 3, etc.

De la ecuación (1-28) es evidente que

$$\Delta E = E - E' = \frac{h}{8 \pi^2 I} h [J [J + 1] - J' [J' + 1]] \quad (1-29)$$

Las transiciones rotacionales están generalmente restringidas a aquellas en las cuales $\Delta J = 1$, y por lo tanto la ecuación (I-29) puede simplificarse en tal forma que:

$$\Delta E = \frac{h}{8\pi^2 I} 2J h \quad (I-30)$$

También, puesto que $\Delta E = h\nu$

$$\nu = \frac{h}{8\pi^2 I} 2J \quad (I-31)$$

$$\nu = 2BJ \quad (I-32)$$

La constante

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I c} \quad (I-33)$$

es conocida como la constante rotacional y tiene unidades de cm^{-1} cuando la frecuencia se convierte a estas unidades. El valor de $h/8\pi^2 c$ es $27.986 \times 10^{-40} \text{ cm}^{-1}$.

La frecuencia de rotación de esta molécula simple es así una función lineal del número cuántico rotacional. Si el momento dipolar y la distancia internuclear de la molécula son conocidas, la energía de la transición rotacional puede ser entonces calculada.

I.4 Espectro de Vibración-Rotación.

En la discusión anterior las frecuencias vibracionales y rotacionales han sido tratadas independientemente unas de otras. La rotación de una molécula, sin embargo, - crea una fuerza centrífuga que se acopla con la vibración, y el espectro de absorción resultante es debido a la combinación vibración-rotación. De este modo

$$E = E_v + E_r \quad (I-34)$$

y por tanto

$$\nu = \frac{\Delta (E_v + E_r)}{h} \quad (I-35)$$

De las ecuaciones (I-34), (I-10) y (I-28),

$$E = E_v + E_r = \frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 I} + h\nu_0(v + \frac{1}{2}) \quad (I-36)$$

Para transiciones simultáneas desde J' a J'' y v' a v'' se tiene que

$$\Delta E = E' - E'' = h\nu_0(v' - v'') + \frac{h^2}{8\pi^2 I} [J'[J'+1] - [J''+1]J''] \quad (I-37)$$

Para un espectro puramente rotacional, la regla de selección es:

$$J' - J'' = \pm 1$$

Para una vibración fundamental $v' - v'' = 1$. Cuando —
 $J' - J'' = +1$

$$E = h \nu_0 + \frac{h^2}{4 \pi^2 I} J' \quad (I-38)$$

y cuando $J' - J'' = -1$,

$$E = h \nu_0 + \frac{h^2}{4 \pi^2 I} (J' + 1) \quad (I-39)$$

En este caso J' puede ser cero.

Las ecuaciones (I-38) y (I-39) pueden ser combinadas -
dando una relación de la forma

$$E = h \nu_0 + \frac{h^2}{4 \pi^2 I} m \quad (I-40)$$

en donde m es un número cuántico de rotación molecular
que puede tener valores de $\pm 1, \pm 2, \pm 3$, etc. La -
frecuencia de tal combinación vibración-rotación está
dada por las ecuaciones

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \nu_0 + \frac{2h}{8\pi^2 I} m \quad (I-41)$$

$$\nu = \nu_0 + 2Bm \quad (I-42)$$

Las implicaciones prácticas de la ecuación (I-42) son que el valor de ν_0 define la posición del centro de la banda fundamental de vibración-rotación y que el segundo término determina la estructura fina de rotación. Cuando m es positiva, se produce una serie de líneas en el lado de las altas frecuencias de ν_0 ; cuando m es negativa, se produce una serie de líneas en el lado de las bajas frecuencias de ν_0 .

Estas son conocidas como ramas R y P respectivamente. Las bandas asociadas a vibraciones de deformación presentan además una rama central, correspondiente a la transición vibracional pura, es decir, m es igual a cero. Cambios muy pequeños en la energía rotacional dan origen a una estructura fina en la vecindad de ν_0 , y esta se conoce como la rama Q de la absorción.

Parte del espectro del NH_3 gaseoso se muestra en la Fig. I-2 (b). Aquí, las ramas P, Q y R están bien resueltas, y la posición del máximo concuerda bastante bien con la teoría (2).

I.5 Modificaciones Espectrales Debidas a Fenómenos Adsorptivos.

De las discusiones anteriores es claro que el espectro infrarrojo de una molécula depende únicamente de las vibraciones de los átomos dentro de la molécula y de la rotación de la misma como un todo. Cuando una molécula es adsorbida sobre una superficie, su movimiento rotacional se encuentra restringido, y si está involucrada una adsorción química, los modos vibracionales son seriamente afectados. Con el fin de poder especular sobre los cambios espectroscópicos que se observan durante el proceso de adsorción, analizaremos las consecuencias sufridas por una molécula de monóxido de carbono (CO) después de que ésta ha sido adsorbida sobre una superficie metálica. La molécula de CO es diatómica, y por tanto su espectro consiste de una sola banda debida al modo vibratorio simple. Al contacto con la superficie metálica, tres procesos pueden ocurrir:

1. La molécula se adsorbe físicamente.
2. La molécula es quimisorbida
3. La molécula reacciona con la superficie y es quimisorbida disociativamente.

En el primer caso la molécula disminuye fuertemente, si - no en forma total, su movimiento rotacional, pero las vibraciones moleculares sólo se ven ligeramente afectadas - por este proceso. Por consiguiente, el espectro infrarrojo del CO adsorbido es similar al observado en fase gaseosa y presenta una banda alrededor de 2140 cm^{-1} (3).

Sin embargo, si la molécula es quimisorbida, la simetría de la especie CO cambia a la de una forma molecular del - tipo X - Y - Z (X - C - O), en donde se puede suponer que X, el átomo superficial, tiene una masa muy grande.

Esta molécula triatómica puede ahora generar tres modos - vibracionales, y en el espectro infrarrojo del CO quimisorbido deben aparecer tres bandas como mínimo, una de las cuales es característica de la vibración C-O. De estas bandas, dos han sido observadas y la tercera es experimentalmente inaccesible.

Bajo condiciones normales el monóxido de carbono no es - quimisorbido disociativamente. Sin embargo, si hay oxígeno presente sobre la superficie, se produce una especie diferente. La vibración característica C-O no se observa, pero en su lugar, dos bandas nuevas aparecen alrededor de

1360 y 1560 cm^{-1} . La posición de estas bandas es muy similar a las que se encuentran en carbonatos complejos, y pueden ser atribuidas a la formación de este tipo de especies sobre la superficie claramente, el C-O se oxida a una molécula del tipo,



la vibración simple C-O es reemplazada por las vibraciones de estiramiento, simétrica y asimétrica, asociadas con una estructura del tipo X - Y - Z₂. Estas bandas están en el intervalo de frecuencia características del ion carboxilato. La frecuencia característica de la especie esperada no se observa, pero las frecuencias características de las nuevas especies proporcionan una identificación inicial.

CAPITULO II.

LA APLICACION DE LA ESPECTROSCOPIA DE TRANS MISION A SUPERFICIES SOLIDAS.

II.1 Superficies Sólidas.

La palabra "superficie" y el área conocida como "super-
ficie química" tiene varios significados.

Matemáticamente, una superficie puede reducirse a un pla-
no de dos dimensiones que separa dos fases. Desde el -
punto de vista químico, sin embargo, es posible admitir
una tercera dimensión, si bien pequeña, cuya definición
del espesor de esta capa interfacial es causa de muchos
argumentos, y el área de la superficie química ha invo-
lucrado estudios que alcanzan todas las formas de obser-
vación de átomos individuales y fenómenos macroscópicos.

El objetivo primario en el estudio de superficies quími-
cas está enfocado a la dilucidación de la constitución -
atómica de la superficie, así como a la discusión de los
efectos que se dan a una distancia no menor de una mono-
capa ni mayor de dos. A este nivel, las técnicas micros

cópicas no son de gran utilidad y se usan métodos indirectos más generales entre ellos, los espectroscópicos.

Para entender por qué las propiedades de la superficie son diferentes de las propiedades en el interior del sólido, es necesario considerar la naturaleza de la superficie cristalina. Para éste consideramos un cristal de sulfuro de zinc (ZnS) cuya estructura cristalina está ilustrada en la Fig. II-1.

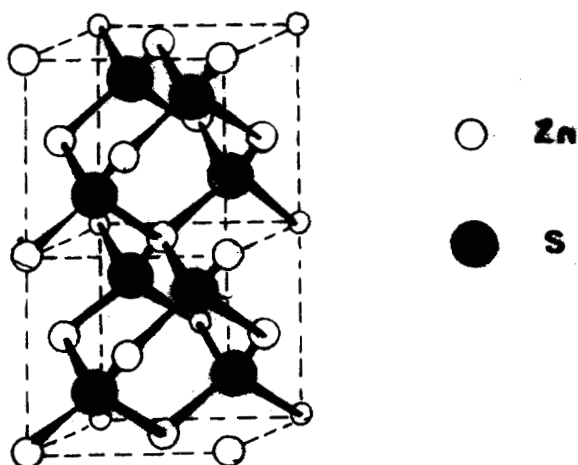


Fig. II-1. Cristal de Sulfuro de Zinc. Las líneas punteadas delimitan dos celdas unitarias del compuesto.

En este diagrama es evidente que cada átomo de zinc está rodeado por cuatro átomos de azufre y cada átomo de azufre está, a su vez, rodeado por cuatro átomos de zinc. Las fuerzas intermoleculares se encuentran así balanceadas, y por consiguiente un estado de mínima energía libre es alcanzado. La celda unitaria es así descrita, y el cristal perfecto es obtenido por una reproducción de esta celda unitaria en tres dimensiones.

En alguna parte, sin embargo, se detiene el desarrollo del cristal. Ninguna celda unitaria más puede ser añadida, obteniéndose por lo tanto una superficie sólida. Así, tan pronto la superficie cristalina es alcanzada, el cristal queda definido teniendo la posibilidad de que puedan existir enlaces incompletos. El sistema muestra que, mientras todos los átomos internos están completamente rodeados por otros átomos en una estructura simétrica en donde todas las fuerzas atractivas entre los átomos están canceladas entre sí, los átomos superficiales están sujetos a una distribución asimétrica de fuerzas en donde no existe un estado de mínima energía libre. El estado de insaturación o tensión de esta superficie teórica se manifiesta, entre otras cosas, por lo consiguiente:

1. Rearreglo de los átomos superficiales de tal modo -
que están en sitios desplazados de sus posiciones -
regulares cristalográficas.
2. El fenómeno conocido como "adsorción". En este -
proceso molecular una sustancia extraña entra en -
contacto con la superficie, manifestando con ésto -
la insaturación, y causando un decremento en la ener-
gía libre de la superficie.

En este último proceso, el cambio en la energía libre -
 ΔG de la superficie está relacionado con el calor de -
adsorción ΔH y el cambio de entropía de adsorción ΔS
mediante la ecuación

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (II-1)$$

en la cual T es la temperatura absoluta. Puesto que -
el proceso adsorptivo tiende a disminuir la entropía del
gas adsorbido, es evidente de la ecuación II-1 que, pa-
ra que el proceso sea espontáneo (ΔG negativa), el ca-
lor ΔH deberá ser negativo, lo cual queda confirmado
al ser el proceso exotérmico. La sustancia que es ad-
sorbida se conoce como "adsorbato", y el material que -

proporciona las propiedades adsorptivas es conocido como "adsorbente". Por definición, el proceso de adsorción está limitado a la superficie de un material, mientras - que a la penetración interna del mismo se le llama "absorción".

El fenómeno de la adsorción puede ocurrir en todas las superficies, existiendo cinco tipos de interfases: sólido-gas, sólido-líquido, líquido-líquido, sólido-sólido y líquido-gas. Las interfases sólido-gas son las que - probablemente han recibido mayor atención en la literatura y son las más conocidas. Las interfases sólido-líquido están actualmente recibiendo mucha atención por su importancia en muchos sistemas electroquímicos y biológicos, pero la naturaleza de la interfase no está perfectamente conocida a escala atómica, esencialmente por la falta de técnicas sensibles para la investigación del fenómeno - adsorptivo. Las otras interfases han sido poco estudiadas.

Es claro que todas las reacciones en que intervienen dos fases pueden involucrar una reacción interfacial antes - de que un proceso interno pueda ocurrir.

Esta situación ha conducido a una investigación exhaustiva acerca de la composición superficial de los materiales sólidos y se están desarrollando nuevas investigaciones acerca de la interacción superficial con el fin de explicar la naturaleza de estas interacciones y demostrar la validez de los mecanismos propuestos para algunos de estos materiales sólidos.

Industrialmente es bien conocido que el fenómeno superficial juega un papel esencial en los procesos catalíticos heterogéneos sólido-gas. La capacidad de las superficies para acelerar selectivamente la velocidad de muchas reacciones químicas es la base de gran parte de la producción química en el mundo y la demanda de los materiales empleados como catalizadores supera los - - 200.000,000 de dólares anuales. El uso de materiales - tales como la gel de sílice y el carbón activado, empleados como agentes desecantes y adsorbentes para decoloraciones y gases nocivos, es de sobra conocido en el ámbito industrial y científico.

Una gran cantidad de trabajos han sido desarrollados en - un esfuerzo por conocer las etapas moleculares involucradas en la adsorción y los procesos catalíticos y, como resultado, la cinética de muchas de estas reacciones. -

Hasta hace algunos años, sin embargo, no se conocía ninguna técnica lo suficientemente sensible para la identificación de las especies adsorbidas y muchos de los datos cinéticos fueron interpretados usando esquemas de - reacción que no podían ser ni comprobados ni refutados. La aplicación de la espectroscopía infrarroja al estudio de superficies sólidas ha aumentado notablemente el conocimiento acerca de las reacciones superficiales y - ha facilitado la identificación positiva de muchas especies superficiales. Las técnicas espectroscópicas en general son probablemente la herramienta más útil para los químicos en la investigación de átomos y moléculas. El estudio del espectro molecular proporciona información no sólo de la dimensión de la molécula sino tam- - bién de los estados electrónico, vibracional y rotacional de la misma.

La primera aplicación de la espectroscopía al estudio de interacciones superficiales fué el estudio de la - adsorción de colorantes sobre varios óxidos. El cambio de color que toma lugar después de efectuada la - adsorción dió origen a que este fenómeno pudiera ser - estudiado en la región visible y ultravioleta del espectro. Puesto que los cambios en el espectro son atri-

buidos a cambios en la configuración electrónica de la molécula, fué posible por lo tanto obtener alguna información indirecta acerca de la superficie del adsorbente. Desafortunadamente, muchos de estos trabajos fueron llevados a cabo sobre superficies mal definidas y muchas de las primeras conclusiones presentadas son dudosas.

La primera aplicación de la espectroscopía infrarroja al estudio de superficies sólidas parece ser un trabajo desarrollado por Buswell y colaboradores (4), en el cual se discute el espectro observado durante la desorción de una superficie de montmorillonita. A éste siguieron una serie de artículos, de Yaroslavskii, Terevin y otros autores rusos sobre la adsorción en grupos hidroxílicos superficiales (5-8). Así, junto con los trabajos de Eischens (9) sobre la adsorción química y Mc Donald, Sheppard, y Yates (10) sobre la adsorción física, se asentaron los principios para la investigación actual en esta técnica. La amplia aceptación del método infrarrojo como una técnica para el estudio de moléculas adsorbidas puede comprobarse por simple inspección de la literatura sobre este aspecto.

Realmente, la espectrometría infrarroja es una herramienta indispensable y muy conveniente para los químicos que trabajan superficies, tanto en el aspecto de investigación como en la práctica rutinaria de verificar la pureza de las superficies.

La aplicación de la espectroscopía ultravioleta y la espectroscopía de resonancia magnética al estudio de sistemas superficiales comenzó en 1950; sin embargo, no ha tenido un avance tan notalbe como el de la aplicación de la espectroscopía. Esto es razonable puesto que el espectro ultravioleta y el de resonancia no tienen una interpretación tan inmediata como el espectro infrarrojo y además ambas técnicas son algo limitadas en sus aplicaciones.

II.2 Aplicación a Superficies Sólidas.

En aplicaciones anteriores de la espectroscopía infrarroja al estudio de moléculas adsorbidas, algunas dudas han sido expresadas en principio en cuanto a si suficiente gas puede ser adsorbido sobre un sólido, en la trayectoria de un espectrómetro infrarrojo, tal que permita dar datos sensibles acerca de la molécula adsorbida. Sin embargo, una simple aplicación de la ley de Lambert-Beer muestra que ésto realmente es posible, y permite estimar la cantidad de transmisión que uno espera observar.

Si ponemos una pastilla de material poroso en la trayectoria de un haz de luz incidente y adsorbemos un gas sobre la superficie de este material, ocurre una reducción en la cantidad de la luz transmitida debido a la absorción tanto del adsorbente como del adsorbato. La cantidad de luz absorbida por el adsorbato depende de la cantidad y coeficiente de extinción del material en la trayectoria del haz. La cantidad de gas adsorbido presente es función del área superficial del adsorbente y del grado de superficie cubierta por el adsorbato.

Consideremos en primer lugar un adsorbente típico tal - como una muestra de vidrio poroso o gel de sílice con - un área superficial interna de $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Para propósi- tos de cálculo podemos considerar que el adsorbente se encuentra en forma de pastillas de 0.1 mm. de espesor y 1 cm^2 de área. La densidad de este material es alrede- dor de 2 g/cm^3 , y de aquí que el espesor de la muestra de 1 cm^2 puede también ser expresado como 20 mg/cm^2 . - Esta terminología se usa para describir pastillas cuyo espesor no puede ser expresado exactamente. Cada gra- mo de adsorbente poroso tiene aproximadamente - - $100 \times 10^{20} (\text{\AA})^2$ de superficie útil para la adsorción, y si consideramos moléculas pequeñas de adsorbato tales como N_2 o CO , el área efectiva de una molécula adsorbi- da será de aproximadamente $17 \text{\AA}^2$. Así, cerca de 6×10^{20} moléculas pueden ser adsorbidas sobre 1 g. de este mate- rial y dar una cobertura de una monocapa. Ahora bien, 6×10^{23} moléculas ocupan 22.4 lts. a condiciones norma- les de presión y temperatura, y por lo tanto 1 g. de ad- sorbente poroso adsorberá aproximadamente 22.4 ml. de - gas dando la cobertura de una monocapa, y alrededor de 2.24 ml. si la cobertura es de 0.1.

El coeficiente de extinción máximo de una vibración >C=O es aproximadamente $3.3 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{mol}$, o bien, utilizando el número de Avogadro:

$$\frac{3.3 \times 10^5}{6 \times 10^{23}} \simeq 0.5 \times 10^{-18} \frac{\text{cm}^2}{\text{grupo CO}} \quad (\text{II-2})$$

Cabe hacer notar que Heyne y Tompkins (11) han reportado un valor experimental de $2 \times 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{CO}$ para el monóxido de carbono adsorbido sobre Pt.

Si $\Theta = 0.1$, tendremos una adsorción de 2.24 ml. de gas - por gramo de adsorbente, o alrededor de 6.0×10^{19} moléculas. En este caso, por lo tanto, con un espesor de muestra de 0.1 mm. (o $20 \text{ mg}/\text{cm}^2$) tendremos $6.0 \times 10^{19} \times 10^{-2}$ moléculas de CO/ cm^2 en el haz infrarrojo.

Así, si I_0 es la radiación incidente sobre la muestra - mientras que I es la cantidad de radiación medida después de pasar a través de la muestra, entonces, recordando que $I/I_0 = \exp(-\epsilon cd)$,

$$\epsilon cd = 0.5 \times 10^{-18} \times 6.0 \times 10^{17} = 0.3$$

de donde

$$I/I_0 = 0.8$$

Esta transmitancia puede ser resuelto sin problema en un buen espectrómetro.

Es bien conocido que los grupos carbonilos son fuertemente adsorbidos y son fácilmente reconocibles; en cambio, para hidrocarburos, la situación no resulta ser tan simple y, se ha encontrado, por ejemplo, que para grupos >CH_2

$$\epsilon_{cd} = 6 \times 10^{17} \times 0.01 \times 10^{-17} = 0.06$$

de donde

$$I/I_0 = 0.95$$

En general, un espectrómetro registra hasta un valor de 0.99 y así, en este caso, aunque el etileno puede ser detectado, la sensibilidad del instrumento es muy reducida y las bandas débiles pueden pasar desapercibidas.

En la discusión anterior, los valores usados de I_0 e I son los determinados únicamente por el adsorbato, y el valor I_0 es, por lo tanto, la transmisión del adsorbato previo a su adsorción. En trabajos analíticos ordinarios estos valores generalmente se determinan dibujando una tangente a la curva de transmitancia (Fig. II-2) con el fin de eliminar la absorción de fondo. Los valores de I así obtenidos se usan en la aplicación cuantitativa de la ley de Lambert-Beer. Para superficies sólidas el método de la tangente en general no puede utilizarse, pues el adsorbente rara vez dá origen a una línea de fondo. En este caso la forma real de la banda debida a la molécula adsorbida puede ser obtenida solamente por mediciones directas de I e I_0 y regraficando posteriormente el espectro utilizando densidades ópticas. Debido a que la forma de la banda de la especie adsorbida bien puede ser asimétrica debido a la naturaleza heterogénea de la superficie, la eliminación mecánica no se usa en aplicaciones cuantitativas. La Fig. II-2 muestra también que pueden ser obtenidos valores altos de I_0 (y por tanto alta sensibilidad) sólo cuando el fondo proveniente de la muestra es mínimo. La naturaleza del adsorbente restringe así el uso de las técnicas espectroscópicas en superficies sólidas.

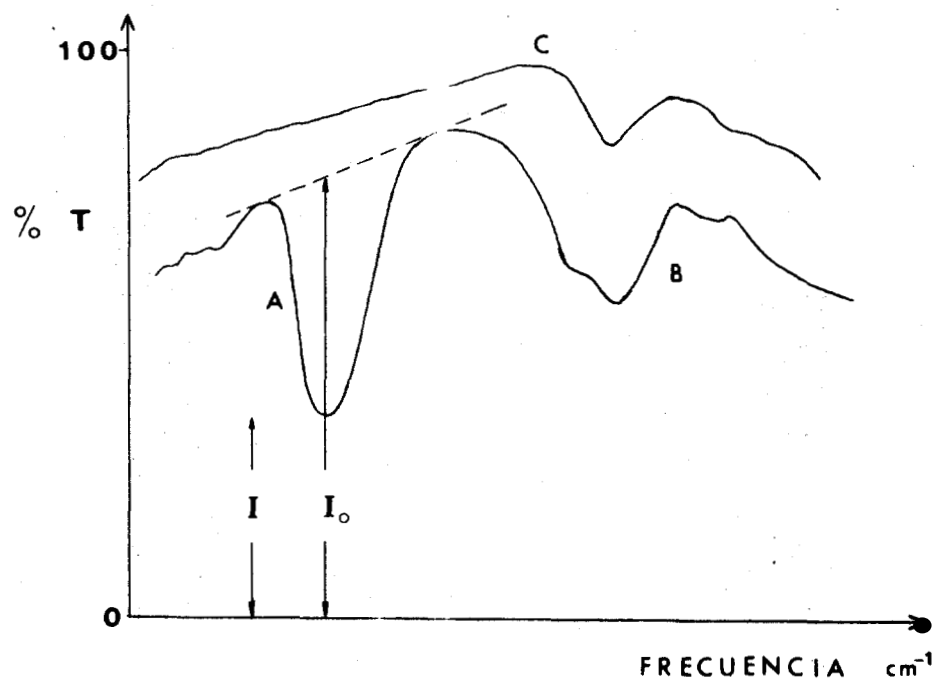


Fig. II-2. Método de la tangente para la determinación de coeficientes de extinción. La curva A B representa el espectro - registrado para una especie adsorbida. La curva superior, C, representa la - línea base obtenida con el adsorbente puro.

Sin embargo, dos factores son de gran ayuda en el estudio de los espectros de moléculas adsorbidas. El primero consiste en usar materiales que tengan una gran área superficial interna con el fin de incrementar la relación adsorbato-adsorbente en la trayectoria de la luz incidente. Por otro lado, los espectroscopistas de superficies se apoyan en el hecho de que el coeficiente de extinción de una vibración molecular a menudo se ve aumentado considerablemente cuando la molécula se encuentra en un estado adsorbido. Una de las primeras referencias a este efecto fué hecha en 1939 por Sutherland y Tutte (12).

II.3 Efectos del Índice de Refracción y el Tamaño de Partícula.

Entre otros, dos son los factores importantes en la determinación de los espectros infrarrojos de sólidos: la diferencia en los índices de refracción del material bajo investigación y el del medio de dispersión, y las dimensiones de las partículas individuales en estudio. Este segundo efecto es de mayor importancia en el estudio del espectro infrarrojo de moléculas adsorbidas - pues la dispersión excesiva debida al adsorbente causa una gran reducción en el valor obtenido de I_0 . Así mismo, el efecto producido por partículas de gran tamaño es el de reducir la intensidad aparente de la absorción y la resolución del espectro. La Fig. II-3 muestra éste efecto en muestras de carbonato de calcio determinadas con tamaños de partícula que van desde 55μ hasta 5μ .

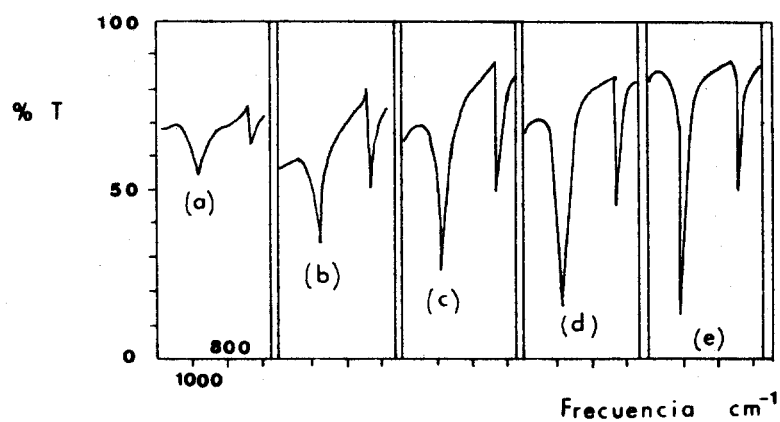


Fig. II-3. Efecto del tamaño de partícula en el espectro infrarrojo de pastillas de calcita en KBr: (a) 55μ ; (b) 40μ ; (c) 23μ ; (d) 14.7μ ; (e) 5μ .

II.4 Estudio por espectroscopía infrarroja de monóxido de carbono adsorbido.

La estructura del monóxido de carbono quimisorbido sobre metales tiene una similitud muy grande con la de los carbonilos metálicos. Por lo tanto, antes de discutir el espectro infrarrojo y el estado de adsorción del monóxido de carbono sobre metales, trataremos de una manera elemental el enlazamiento molecular en la molécula de CO y algunos aspectos básicos de los carbonilos metálicos.

A. Estructura del monóxido de carbono

El monóxido de carbono forma compuestos de coordinación con átomos de metales de transición en los cuales la molécula está enlazada al metal vía átomos de carbono. La molécula de monóxido de carbono posee diez electrones de valencia de los cuales el átomo de carbono contribuye con cuatro y el oxígeno con seis. Además, existen dos electrones internos en cada átomo que no juegan ningún papel en el enlace molecular. Los electrones de valencia se acomodan en los orbitales moleculares de la molécula de CO y éstos se arreglan en el siguiente orden: 1σ , 2σ , $1 \pi_y$, $1 \pi_z$ y 3σ .

Coulson (13) describe los orbitales moleculares y su población de electrones como sigue: dos electrones ocupan el orbital molecular 1σ , formado por los orbitales $2s$ y $2p_x$ del carbono y $2s$ del oxígeno. Los electrones se enlazan fuertemente, teniendo un potencial de ionización de 43 e.V. La densidad electrónica en este orbital está concentrada entre los núcleos, el máximo está desplazado hacia el núcleo del átomo de oxígeno. En cuanto a los orbitales moleculares $1 \pi_y$ y $1 \pi_z$, cada uno está ocupado por dos electrones que provienen de los orbitales atómicos p_y y p_z de los átomos de carbono y oxígeno. Nuevamente el máximo de densidad electrónica de estos orbitales moleculares está más cercano al átomo de oxígeno. El potencial de ionización para estos electrones es 16.6 e.V.

La molécula de CO aislada presenta así un enlace σ y dos enlaces π . De los cuatro electrones de valencia sobrantes, dos de ellos ocupan un orbital molecular 2σ no enlazante, formado de los orbitales $2s$ y $2p_x$ del átomo de oxígeno. Estos electrones tienden a aproximarse al núcleo de oxígeno y tienen un potencial de ionización de 19.7 e.V. Los dos electrones restantes forman un par de electrones solitarios ocupando un orbital 3σ ,

formado por los orbitales $2s$ y $2p_z$ del átomo de carbono. Este orbital se localiza sobre el átomo de carbono y dirigido fuera del átomo de oxígeno, a lo largo de la proyección del eje internuclear. Los electrones en este orbital tienen el menor potencial de ionización para el monóxido de carbono (14.0 e.V.).

Los dos últimos orbitales contribuyen poco a la energía de enlace de la molécula. El momento dipolar del monóxido de carbono se debe a la distribución asimétrica de la densidad electrónica a lo largo del eje internuclear. Los electrones de enlace están desplazados hacia el núcleo de mayor carga (oxígeno) mientras que los electrones del orbital 3σ están dirigidos hacia afuera del átomo de oxígeno. Estos dos efectos casi compensados explican el bajo valor del momento dipolar (0.1 Debye). En contraste con el amoníaco y otros compuestos que poseen pares de electrones desapareados, las propiedades electrodonantes del monóxido de carbono son insuficientes para conferir estabilidad a complejos con ácidos Lewis (con la única excepción de los carbonilos de boro $H_3B:CO$). Por lo tanto, la facilidad con la que el monóxido de carbono forma complejos con átomos de me

tales de transición es indicio de algún tipo de enlazamiento con compartición del par de electrones solitarios del átomo de carbono.

En la Fig. II-4, se muestra esquemáticamente el enlazamiento involucrado en la formación de un complejo carbonilo metálico. El orbital molecular 3σ que contiene el par de electrones desapareados, se superpone al orbital vacío del metal constituyendo un enlace dativo σ , enlazándose el monóxido de carbono y el metal (Fig. II-4 a). Hay también una retrodonación de electrones de un orbital ocupado $d\pi$ del metal hacia un orbital antienlazante π^* vacante del monóxido de carbono. Esto da como resultado la formación de un enlace dativo π metal-carbono (Fig. II-4 b).

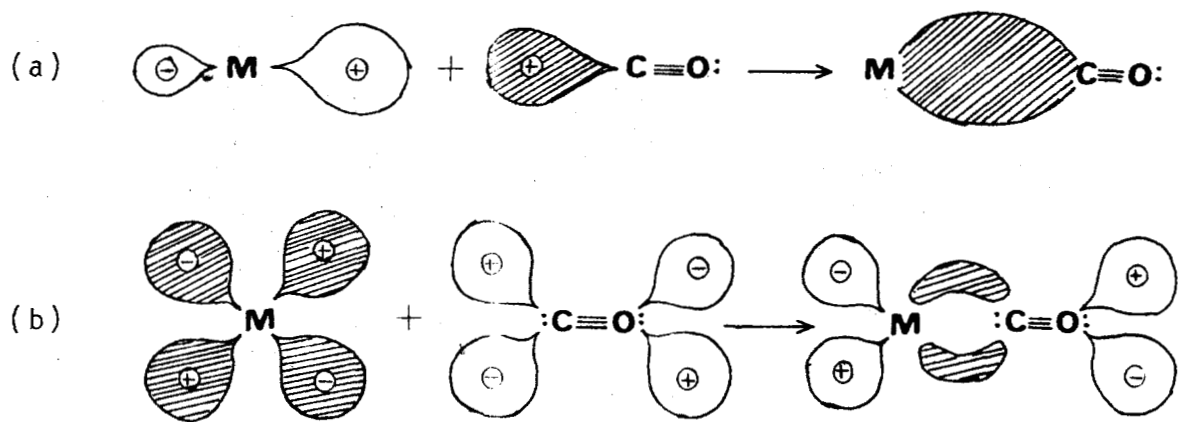


Fig. II-4. Enlace en carbonilos metálicos.

- (a) formación del enlace σ metal $\leftarrow$
 carbono dando un par de electrones no
 compartido en el átomo de carbono.
- (b) formación del enlace π metal $\longrightarrow$
 carbono. Los demás orbitales están -
 omitidos para mayor claridad. Los orbi
 tales sombreados son ocupados mientras -
 que los no sombreados son vacíos.

La fuerza de interacción en el enlace carbono-oxígeno -
 decrece, aunque no demasiado, por la coordinación al me-
 tal, como lo demuestra el decremento relativamente peque-
 ño de la constante de fuerza desde 18.6×10^5 dinas/cm.
 para el CO en fase gas hasta 15×10^5 dinas /cm. en el -
 carbonilo metálico (13).

El proceso involucrado en la formación de los enlaces σ
 y π en la Fig. II-4, conduce a un incremento mutuo en
 la fortaleza de ambos enlaces. La retrodonación π del
 metal incrementa las propiedades electrodonantes del -
 orbital 3σ del monóxido de carbono. A su vez, el -
 incremento en el carácter electrodonante del orbital σ
 mejora las cualidades aceptoras del monóxido de carbono
 para un enlace dativo π con el metal.

B. Carbonilos Metálicos

Dos clases de carbonilos metálicos han sido reconocidos hasta ahora, dependiendo del número de átomos metálicos a los cuales se enlaza el monóxido de carbono. Así, - si el CO está enlazado únicamente a un átomo de metal, tendremos los llamados carbonilos terminales mientras - que si es enlazado a dos átomos metálicos se tendrán - los carbonilos puenteados. Ambos casos pueden darse - también simultáneamente para una misma clase de átomos metálicos.

Como ejemplo de grupos carbonilos terminales en carbonilos metálicos mononucleares están el tetracarbonilo de níquel, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, y el hexacarbonilo de cromo, $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Las bandas de adsorción debidas a la vibración de estiramiento de los grupos carbonilos ocurre en 2057 cm^{-1} - para $\text{Ni}(\text{CO})_4$ en fase gaseosa (14), en 1986 cm^{-1} para el $\text{Cr}(\text{CO})_6$ en solución de CCl_4 (15).

La estructura del carbonilo de manganeso, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, - ha sido determinada por estudios cristalográficos en rayos X (16). Cada átomo metálico está octaedricamente coordinado, enlazándose con otro átomo de metal y además

con cinco grupos carbonilos terminales. No hay puentamiento de los grupos carbonilos en esta estructura. Tres bandas de absorción aparecen en la región de los carbonilos en el espectro infrarrojo, en 2068, 2039 y 2006 cm^{-1} , concordando con el número esperado para esta estructura. El carbonilo de renio, $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, tiene una estructura similar y las bandas de absorción - aparecen en 2070, 2019 y 1985 cm^{-1} .

Como ejemplos de carbonilos polinucleares en los cuales aparecen grupos carbonilo puenteados, son el nonacarbonilo de hierro, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, y el octacarbonilo de cobalto, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. La estructura del $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ se muestra en la Fig. II-5 (a) junto con su espectro infrarrojo (Fig. - II-5 (b)). Sheline y Pitzer (17) predijeron a partir de las reglas de selección, que deberían ocurrir dos modos activos en el infrarrojo para los seis grupos carbonilos terminales y un modo activo para los tres grupos carbonilo puenteados. El espectro infrarrojo que se muestra en la Fig. II-5 (b) confirma esta predicción. - Las bandas en 2082 y 2019 cm^{-1} corresponden al primer - tipo de carbonilos y la banda en 1829 cm^{-1} al segundo - tipo.

Para el caso del $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ solamente se tienen dos grupos carbonilos puenteados que presentan una estructura similar a la de la Fig. II-5 (a) exceptuando por un carbonilo puenteado que está ausente. Probablemente, a presiones elevadas puede incorporarse una molécula de CO en la posición puenteada vacante, dando así una estructura semejante a la del $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (18). Las bandas de absorción ocurren en 2070, 2043 y 2025 cm^{-1} para los carbonilos terminales en el $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ y una en 1858 cm^{-1} para los grupos carbonilo puenteados.

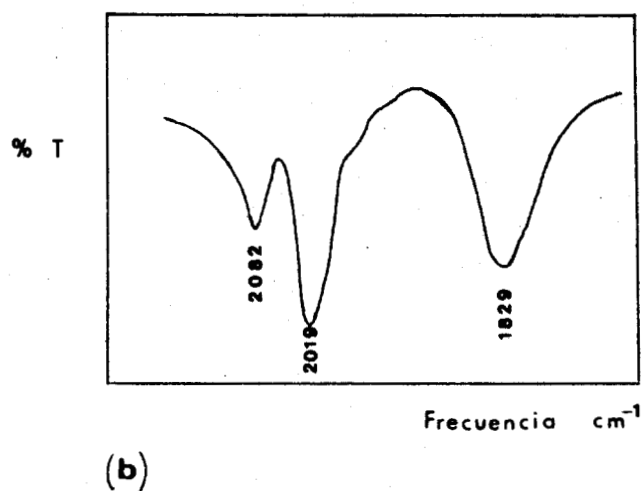
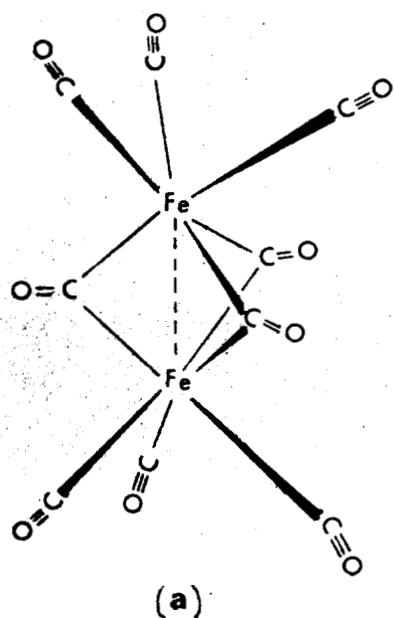


Fig. II-5. (a) Estructura del nonacarbonilo de hierro

(b) Espectro infrarrojo del $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

Las frecuencias características de estiramiento carbono-oxígeno de algunos carbonilos metálicos se muestran en la Tabla II-1. Tales ejemplos permiten afirmar que los grupos carbonilo terminales absorben por encima de 2000 cm^{-1} y los puenteados por debajo de la misma frecuencia. Sobre esta base otras estructuras de carbonilos metálicos han sido propuestas, pudiendo asignarse los grupos -carbonilo como terminales o puenteados.

T A B L A I I - 1

NUMEROS DE ONDA CARACTERISTICOS DE CARBONILOS METALICOS

CARBONILO METALICO	NUMEROS DE ONDA DE GRUPOS CARBONILOS TERMINALES (cm^{-1})	NUMEROS DE ONDA DE GRUPOS CARBONILOS PUENTEADOS (cm^{-1})
Ni(CO)_4	2050, 2043	
Fe(CO)_5	2028, 1994	
Cr(CO)_6	2000	
Mo(CO)_6	2000	
W(CO)_6	1997	
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	2077, 2054, 2034	1859
Fe(CO)_9	2080, 2034	1828

C. Quimisorción de Monóxido de Carbono sobre Catalizadores Monometálicos Soportados.

Las observaciones espectrales de moléculas adsorbidas sobre superficies metálicas no son tan numerosas como las obtenidas para óxidos semiconductores y no-conductores. Las razones no son difíciles de encontrar si inspeccionamos la literatura concerniente a estos estudios (3, 19, 20). Así, mientras que los trabajos sobre películas evaporadas se han derivado correlaciones entre el efecto catalítico y propiedades de la banda "d" de los metales, los espectroscopistas se han visto impedidos a usar estas películas y han tenido que implementar nuevas técnicas para el estudio de especies adsorbidas sobre superficies metálicas.

La muestra metálica usada puede ser soportada sobre un óxido inerte por técnicas de impregnación aunque la naturaleza exacta del producto resultante no es del todo conocida. Se han sugerido interacciones del metal con el soporte (21-26) y de aquí la dificultad de asegurar que la sal metálica impregnada esté completamente reducida al metal. Más aún, las partículas metálicas pue-

den aglutinarse fácilmente y de aquí que se dificulte garantizar que su tamaño permanezca menor a la longitud de onda de la radiación incidente. Consecuentemente, se presentan problemas de dispersión de la radiación.

Puesto que los metales de transición son comercialmente importantes en la industria catalítica, sus propiedades superficiales han sido ampliamente investigadas (27). - En particular, la adsorción de monóxido de carbono sobre superficies metálicas ha sido tema de muchas investigaciones.

Numerosos artículos (3, 9) han sido escritos acerca del estudio por espectroscopía infrarroja del CO adsorbido sobre metales soportados. Estos estudios han considerado, por lo regular, un sólo metal a la vez y cada metal ha sido tratado como un caso aislado. La frecuencia de estiramiento C - O ha sido reportada en un amplio intervalo espectral (19).

Mientras que algunos autores han discutido la posible relación entre la posición de las bandas en el espectro infrarrojo y la estructura del monóxido de carbono qui-

misorbido, ha habido pocos intentos para explicar las variaciones en la posición de las bandas de un metal a otro basándose en las propiedades electrónicas del metal (22, 26, 28).

La quimisorción del monóxido de carbono sobre metales y óxidos metálicos, soportados sobre alúmina o sílice, ha sido ya reportada en un estudio extensivo de Eischens y colaboradores (9), en el que se muestra que las bandas observadas pueden dividirse en dos grupos importantes: aquellas que se dan por encima de 2000 cm^{-1} y las que se observan por debajo de esta misma frecuencia. En base a la analogía con carbonilos de metales de transición (29, 30), las bandas por encima de 2000 cm^{-1} se asignaron a especies enlazadas linealmente con un átomo metálico superficial, y cuya estructura se representa como M-C-O; mientras que las bandas por debajo de 2000 cm^{-1} fueron asignadas a grupos CO puenteados en el cual el átomo de carbono está enlazado a dos átomos de metal.

Para Ni y Pd ambas especies de carbonilos han sido observadas (31, 32) y además se ha notado que las especies puenteadas son las que primero aparecen en la adsorción y son las últimas en desaparecer cuando se efectúa la desorción.

Estudios realizados por Blyholder (33) sobre la adsorción de monóxido de carbono en superficies metálicas, han propuesto una interpretación diferente a las propuestas anteriormente, la cual toma en cuenta solamente grupos carbonilo lineales. Blyholder considera la naturaleza del enlace entre los átomos de metal superficiales, en los cuales el monóxido de carbono se adsorbe, y sus vecinos más próximos en el volumen interno del metal. El enlace π , que comprende orbitales "d" del metal parcialmente ocupados, se genera entre el átomo del metal en cuestión y los átomos de metal circunvecinos. El monóxido de carbono, que actúa como ligando, está, de esta forma, en competición por los electrones "d" del átomo metálico central.

El enlace dativo π , generado a partir de los orbitales $d \pi$ del metal y los orbitales π^* antienlazantes vacantes del monóxido de carbono se ha discutido ya con anterioridad. El incremento en la densidad electrónica cercana al átomo de carbono, que resulta de la retrodonación π , debilita el enlace carbono-oxígeno, ya que los electrones se introducen en el orbital antienlazante del monóxido de carbono. Por tanto, el carácter π del enlace metal-carbono será incrementado y, junto con el decremento del orden de enlace de la unión carbono-oxígeno, se produce un desplazamiento en la frecuencia de estira-

miento carbono-oxígeno. Esto se corrobora por el desplazamiento en la frecuencia de vibración C - O, desde 2143 cm^{-1} para el monóxido de carbono en fase gas hasta $2100\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ para la misma especie en estado adsorbido (19).

Un átomo del metal en la superficie de un plano cristalográfico normal mantiene enlaces π con muchos más átomos del metal que uno situado en una arista o un vértice. En el primer caso, la molécula de monóxido de carbono adsorbida tiene que competir con un gran número de átomos del metal por los electrones "d" para formar el enlace π . De acuerdo con el punto de vista de orbitales moleculares, el grado de enlazamiento π en el enlace carbono-metal debe ser mayor para el monóxido de carbono adsorbido sobre un átomo con posición en una arista o un vértice que para uno situado en un plano. En el primer ejemplo, el orden de enlace de la unión carbono-oxígeno es menor y la banda de estiramiento C - O ocurre a bajas frecuencias ($2000\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$). La adsorción de monóxido de carbono sobre átomos metálicos situados en un plano superficial, ocasiona el debilitamiento del enlace carbono-metal y el fortalecimiento del enlace carbono-oxígeno. Consecuentemente se espera que la frecuencia de vibración del CO se dé por encima de 2000 cm^{-1} .

Los átomos metálicos que estén en las aristas o los vértices presentan más variaciones en el carácter enlazante que aquellos que se encuentran en un plano superficial. El carácter π del enlace carbono-oxígeno exhibe, por lo tanto, variaciones según sea el sitio metálico elegido para la adsorción. Esto justifica las diversas frecuencias y anchos naturales de las bandas de absorción en los límites de las bajas frecuencias en la región de estiramiento C - O.

No hay ninguna relación directa entre la polaridad del enlace y la intensidad de las bandas de absorción, ya que esta última función depende del momento dipolar derivado con respecto a las coordenadas normales para la vibración (2). Sin embargo, se ha encontrado que generalmente los enlaces más polares, que muestran vibraciones de estiramiento a bajas frecuencias, producen bandas de absorción más intensas. Las bandas del monóxido de carbono absorbido ilustran claramente este hecho, ya que las bandas de baja frecuencia son usualmente más intensas (33, 34). Por lo tanto, la intensidad relativa de las bandas no puede ser usada para determinar el número relativo de sitios de los diferentes tipos. Es probable que el número de sitios en aristas y vértices sea menor que lo que las intensidades de las bandas pueden sugerir.

El tratamiento por orbitales moleculares puede describir la adsorción del CO sobre superficies heterogéneas que contienen sitios activos tanto en los vértices y aristas como en los planos superficiales. Los átomos metálicos en los vértices y las aristas son los sitios más energéticos, ya que ellos inducen un mayor carácter π para el enlace carbono-metal. Puesto que la adsorción del monóxido de carbono es móvil, la adsorción ocurrirá primeramente en los sitios más activos, produciendo bandas de absorción a bajas frecuencias. Posteriormente, los sitios menos activos son cubiertos y aparecen las bandas de alta frecuencia. Recíprocamente, cuando las especies superficiales son desorbidas, los sitios en donde se originan las bandas de alta frecuencia son los primeros en quedar vacantes. De esta forma pueden quedar explicados los resultados experimentales descritos en los trabajos de Eischens y colaboradores (9) y Palazov y colaboradores (31), en los cuales reporta la aparición de bandas a baja frecuencia (por debajo de 2000 cm^{-1}) que se eliminan cuando los sistemas son sometidos a procesos de evacuación.

Los resultados de las investigaciones por espectroscopía infrarroja de la quimisorción del monóxido de car-

bono sobre platino, paladio, rutenio, iridio y radio -
están resumidos en la Tabla II-2. Los espectros co-
rrespondientes a estos resultados se muestran en la -
Fig. II-6. La asignación de bandas fué hecha usando
la información derivada de los estudios espectroscópi-
cos de carbonilos metálicos, tal como se menciona ante
riormente.

T A B L A I I - 2

ASIGNACION DE BANDAS A ESTRUCTURAS DEL CO QUIMISORBIDO SOBRE METALES SOPORTADOS

METAL	SOPORTE	BANDA FRECUENCIA cm ⁻¹	INTENSIDAD	ESTRUCTURA ASIGNADA	REF.
Pt	Alúmina-P	2072	fuerte	Pt-C O	28,60
		1865	débil	Pt Pt>C O	
Pd	Alúmina-SCS-250	2075	mediana	Pd-C O	65
		1970	débil	Pd Pd>C O	
	Sílice HS-5	2095-2060	fuerte	Pd-C O	58
		1990-1960	débil	Pd Pd>C O	
		1940-1910	mediana		
Ru	Alúmina-M	2142	fuerte		39
		2080	mediana	Ru-C O	
	Sílice M-5	2039	débil		66
		2150	débiles	Ru-OCO	
		2080		Ru-CO perturbado por O ₂	
Ir	Alúmina	2070	fuerte	Ru-CO	42
		2010	débil	Ir-C O	
Rh	Alúmina-P	2110	mediana	Rh-CO CO	46
		2062	fuerte	Rh-C O	
		2038	fuerte	Rh-CO CO	
		1875	débil	Rh Rh>C O	

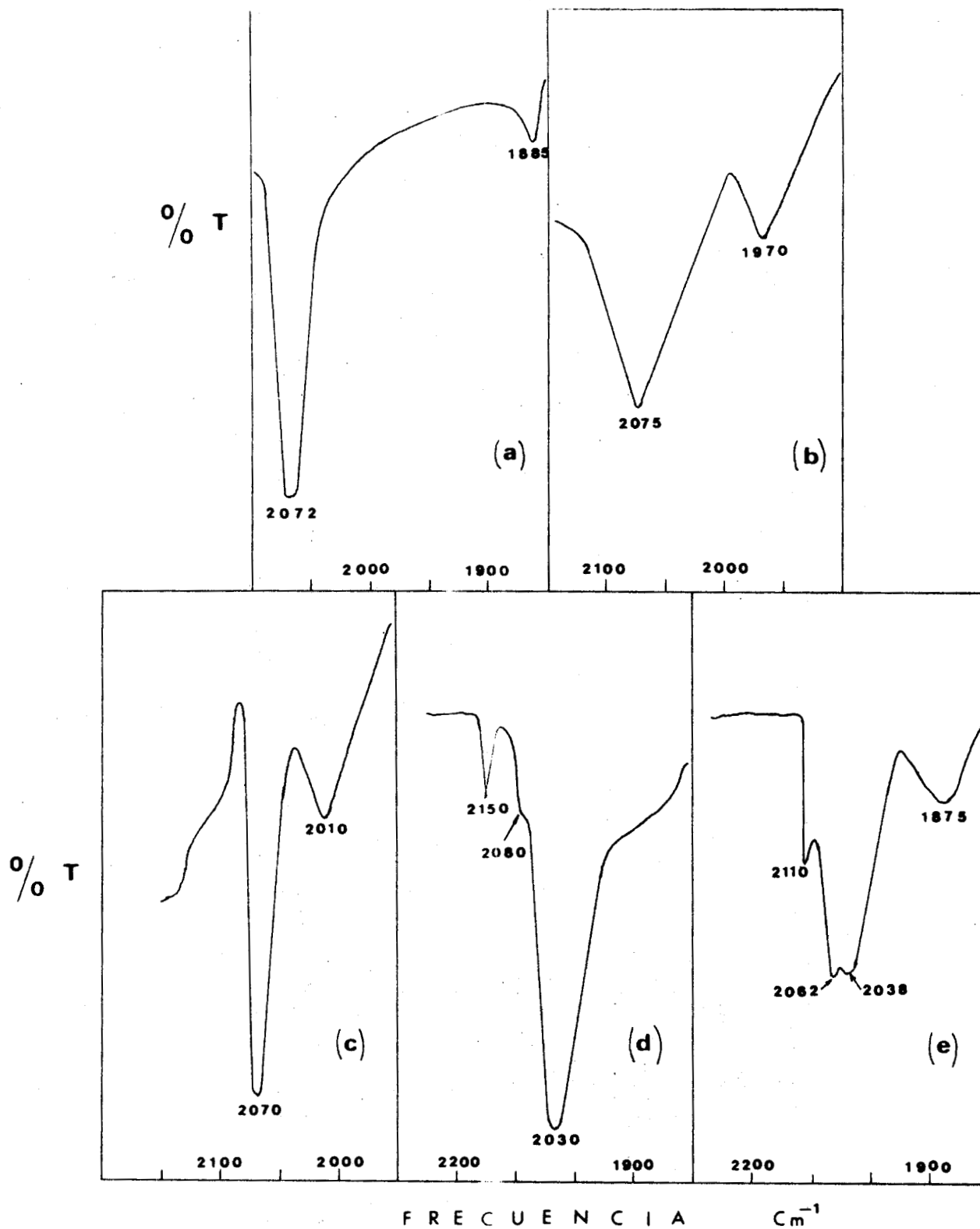


Fig. II-6. Espectro infrarrojo del CO adsorbido sobre varios metales soportados. (a) Pt; (b) Pd; (c) Ir; (d) Ru; (e) Rh. Todos excepto (d) fueron soportados en alúmina. (d) Ru soportado en sílice.

1. Monóxido de Carbono sobre Platino.

Eischens y Plinskin (9) fueron los primeros en reportar un estudio por espectrometría infrarroja de la adsorción de CO sobre platino soportado y no soportado. La banda correspondiente a la vibración de estiramiento $\nu(\text{CO})$ de la especie Pt-CO fue observada alrededor de 2060 cm^{-1} - aunque cabe hacer notar que el número de onda se incrementa al aumentar la cobertura de la superficie metálica. Usando moléculas de C^{12}O y C^{13}O estos autores concluyeron que la variación de la frecuencia con el grado de cobertura era debida a interacciones de acoplamiento dipolo-dipolo. Heyne y Tompkins (35) observaron también un incremento en la frecuencia y, además, un incremento en el coeficiente de extinción cuando el grado de cobertura se incrementa. Estudiando la interacción de las bases de Lewis con CO preadsorbido sobre películas de platino, Queau y Poilblanc (36) observaron un desplazamiento de la frecuencia $\nu(\text{CO})$ hacia números de onda menores. Eischens y Plinskin (9) mencionan un desplazamiento hacia números de onda mayor de la misma frecuencia $\nu(\text{CO})$ cuando el HCl se pone en contacto con el CO preadsorbido sobre platino, aunque no ofrecen ninguna explicación posterior.

Aparentemente, por lo tanto, la vibración $\nu(\text{CO})$ es modificada cuando diferentes gases interaccionan con el metal. Si la dirección y extensión del desplazamiento está determinada por parámetros simples tales como las propiedades electrodonantes o aceptoras del adsorbato, es posible predecir, por determinación de la frecuencia, la naturaleza del enlace entre las especies adsorbidas y el metal, o las propiedades electrónicas colectivas del metal.

En un estudio más reciente, Primet y colaboradores (28) discuten ampliamente los efectos producidos en la frecuencia $\nu(\text{CO})$ cuando diferentes gases con propiedades electrodonantes o electroaceptoras se adsorben sobre platino previamente cubierto por CO. En ese trabajo los autores argumentan que cuando se adsorben bases de Lewis sobre platino, el efecto de la adsorción de la base es incrementar la densidad electrónica de los cristallitos de platino y la retrodonación hacia el grupo carbonilo, originando como resultado un desplazamiento de la frecuencia $\nu(\text{CO})$ hacia números de onda menores. Esta clase de interacción involucra las propiedades colectivas del metal.

Cuando átomos con propiedades electroceptoras, tales - como cloro u oxígeno, se fijan sobre platino, la retro-donación disminuye ocasionando un desplazamiento de la frecuencia ν (CO) hacia números de onda mayores. Esta clase de interacción solamente es perceptible cuando el CO y el átomo electroceptor están soportados sobre el mismo átomo de platino.

Los resultados obtenidos por Primet y colaboradores - (28) en este campo muestran las enormes posibilidades de aplicación de las técnicas de desplazamiento en la frecuencia ν (CO) al estudio de varias reacciones catalíticas sobre metales.

2. Monóxido de Carbono sobre Paladio.

El espectro del monóxido de carbono quimisorbido a 25°C sobre paladio soportado en sílice fue obtenido por primera vez por Eischens y colaboradores (9). El resultado es muy similar al que se observa para el sistema Ni-Co, distinguiéndose igualmente dos tipos de bandas distintos; las bandas a alta frecuencia, que aparecen alrededor de 2085 cm^{-1} , son atribuidas a las especies lineales del tipo Pd-CO y las bandas a bajas frecuencias, por debajo de 2000 cm^{-1} , son asignadas a especies puenteadas del tipo $\text{Pd} \begin{smallmatrix} \text{Pd} \\ \text{Pd} \end{smallmatrix} > \text{CC}$. En general, las bandas de absorción a bajas frecuencias aparecen primero y aumentan rápidamente en intensidad conforme aumenta la cobertura de la superficie. A mayores grados de cobertura las bandas de alta frecuencia se presentan, siendo por lo general de menor intensidad. Bajo vacío las bandas se van eliminando en el orden inverso de su aparición. Este hecho revela que las moléculas responsables de las bandas de alta frecuencia fueron débilmente enlazadas y pueden ser eliminadas de la superficie antes que aquellas que producen las bandas a baja frecuencia. El efecto observado ha sido interpretado por Eischens y colaboradores en términos de la heterogeneidad de la superficie, asociada posiblemente con las diferentes zonas cristalográficas expuestas del metal. Garland y

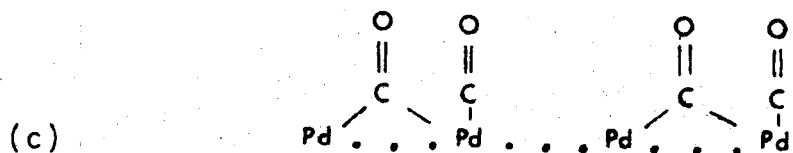
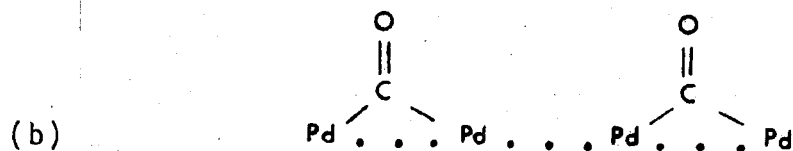
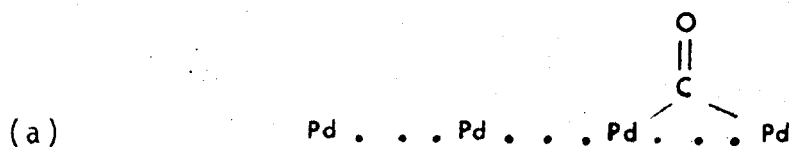
colaboradores (36) han observado un espectro similar, utilizando como muestras películas de paladio, con bandas en 2085, 1970 y 1840 cm^{-1} .

En un estudio exhaustivo realizado por Figueras y colaboradores (22) acerca de la determinación de algunas propiedades catalíticas del paladio depositado sobre diferentes soportes amorfos y zeolíticos, se reportaron bandas infrarrojas del CO quimisorbido cuya posición y número depende del soporte utilizado. La adsorción de CO a temperatura ambiente, en todos los casos, dió origen - a una banda por encima de 2000 cm^{-1} y a una o más bandas de baja intensidad entre 2000 y 1800 cm^{-1} . La posición de estas bandas no depende de la presión de equilibrio del CO ente 50 y 5 torr. Bajo condiciones de vacío - para la muestra a 25°C, la banda arriba de 2000 cm^{-1} desaparece mientras que las restantes decrecen fuertemente en intensidad y son desplazadas hacia frecuencias menores. Las bandas registradas son similares a aquellas reportadas para la quimisorción de CO sobre paladio soportado en película (9, 37). De esta forma estas bandas caracterizan la interacción del CO con la fase metálica. La observación más importante de este trabajo - es que cuando se cambia el soporte, el desplazamiento -

de la banda ν (CO) por encima de 2000 cm^{-1} puede ser directamente relacionado con la variación en la densidad electrónica del átomo metálico. Esta densidad es mucho menor para paladio sobre sílice-alúmina (ν CO = 2100 cm^{-1}) que para paladio sobre MgO (ν CO = 2065 cm^{-1}). Estos investigadores interpretan sus resultados en términos de la existencia de una interacción entre el metal y los sitios oxidantes dando como consecuencia una modificación del estado electrónico del paladio.

En un trabajo más reciente, Palazov y colaboradores (31) han presentado evidencias de que algunas de las bandas asignadas a especies puenteadas provienen de una interacción, en diferente grado, de éstas mismas especies con moléculas de monóxido de carbono vecinas. Estimaciones basadas en la cantidad adsorbida de CO, les sugieren que estas especies puenteadas tienen un coeficiente de extinción que es un orden de magnitud mayor que las especies lineales enlazadas libremente (sin interacción con especies vecinas) tienen un coeficiente de extinción comparable al de las especies puenteadas (31). Estos resultados los conducen a sugerir -

un modelo para la adsorción de CO en el que suponen que ambas especies, lineal y puenteada, se enlazan al mismo átomo metálico. Desde este punto de vista, las especies adsorbidas pueden ser representadas como sigue:



en donde (a) representa las especies puenteadas aisladas (frecuentemente por debajo de 1900 cm^{-1}), (b) representa la saturación con especies puenteadas (a 1900 cm^{-1}) y (c) representa la saturación de la superficie con especies puenteadas y lineales interaccionando entre sí.

3. Monóxido de Carbono Sobre Rutenio.

El Ru es considerado como uno de los metales de transición nobles de la Tabla Periódica, así como el Pt, Pd y demás elementos del grupo VII. Se ha encontrado que es te metal presenta propiedades catalíticas únicas en com paración con sus congéneres, tales como el ser un catalizador excelente para la reducción selectiva de NO a N_2 y su alta actividad catalítica estando soportado y - sobre todo en forma oxidada. Sin embargo, no se ha - logrado dilucidar completamente su comportamiento dual como en el caso del Pt o Pd. Esto ha originado que - los estudios desarrollados con el fin de explicar su - comportamiento catalítico se refuercen mediante el uso de la espectroscopía infrarroja.

De entre todos los estudios realizados por espectroscopía infrarroja que conciernen a la adsorción de monóxido de carbono sobre Ru soportado el de mayor interés, desde el punto de vista de la asignación de bandas, es el desa rrollo por Brown y González (38).

Estos autores reportan espectros infrarrojos para la quimisorción de CO tanto en muestras en forma reducida como oxidada del Ru soportado en sílice. En ambos casos se observan tres bandas en el espectro infrarrojo cuando el CO es adsorbido; sin embargo, se encontró que la intensidad relativa de estas bandas varía con el pretratamiento. Para el CO adsorbido sobre muestras en forma reducida se observan una banda fuerte en 2030 cm^{-1} y dos bandas débiles en 2150 cm^{-1} y 2080 cm^{-1} , mientras que para el CO adsorbido sobre muestras en la forma oxidada, se observa una banda fuerte en 2080 cm^{-1} y bandas de mediana intensidad en 2135 y 2030 cm^{-1} . La banda en 2030 cm^{-1} es asignada a la vibración de estiramiento, $\nu(\text{CO})$, del CO adsorbido linealmente sobre la superficie de rutenio, Ru-CO.

Las bandas de alta frecuencia en 2135 y 2080 cm^{-1} son asignadas a la vibración de estiramiento, $\nu(\text{CO})$, del CO adsorbido sobre un óxido superficial y CO adsorbido sobre átomos de Ru perturbados por un átomo de oxígeno vecino, respectivamente.

Aunque no fue posible determinar la naturaleza exacta de estas especies oxigenadas, la aparición de estas bandas de alta frecuencia en 2150 y 2080 cm^{-1} en muestras de

Ru/SiO₂ reducidas, indica la presencia de trazas de oxígeno fuertemente enlazadas al Ru superficial, que no pudieron ser eliminadas ni por largos períodos de reducción ni por repetidas reducciones. El hecho de que el Ru a altas temperaturas se sinteriza (350°C), imposibilita el uso de mayores temperaturas de reducción.

Los experimentos sobre desorción muestran que mientras la banda en 2150 cm⁻¹ decrece a medida que el proceso transcurre, las restantes permanecen invariables. Se observan efectos similares cuando las muestras de Ru/SiO₂ oxidadas se someten a evacuación. La sensibilidad de la banda en 2150 cm⁻¹ a la evacuación indica que esta especie está débilmente adsorbida en la superficie.

Los estudios realizados por estos investigadores muestran que el CO es adsorbido de manera diferente sobre las formas oxidadas y reducidas del Ru. La diferencia espectral observada para la adsorción de CO en ambos tipos de muestras de Ru puede ser justificada por las diferentes reactividades que han sido reportadas para las dos formas de catalizadores de Ru.

Dalla Betta (39) ha sugerido que la aparición de varias bandas en la adsorción de CO está relacionada con el tamaño de las partículas. Este autor reporta tres bandas de absorción de CO cuando el CO es adsorbido sobre muestras de Ru, que se dispersa finalmente sobre alúmina con tamaños de partícula menores que $60 \text{ \AA}$; sin embargo, para la adsorción de CO sobre muestras con tamaño de partícula mayor que $90 \text{ \AA}$, sólo se observa una banda.

Los resultados obtenidos por Dalla Betta han sido fuertemente rebatidos por Brown y González (38), quienes sugieren que las bandas observadas para la absorción de CO sobre estas muestras altamente dispersas son consecuencia de una reducción incompleta. Debe hacerse notar que se ha observado que metales soportados altamente dispersos son más difíciles de reducir que las muestras con tamaño de partícula mayor (40, 41).

4. Monóxido de Carbono sobre Iridio.

Es poca la información concerniente al estudio por espectroscopía infrarroja de la adsorción de monóxido de carbono sobre catalizadores de iridio soportado. Los estudios realizados por medio de esta técnica han mostrado que sólo se observa una banda para la adsorción de CO sobre iridio (42, 43). Esta ocurre en 2070 cm^{-1} cuando el soporte utilizado es alúmina y en 2074 cm^{-1} cuando la muestra está soportada en sílice.

5. Monóxido de Carbono sobre Rodio.

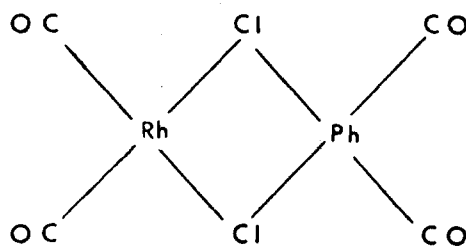
El espectro infrarrojo del monóxido de carbono adsorbido sobre rodio metálico ha sido estudiado por Garland y colaboradores (37). El espectro obtenido sigue el mismo patrón revelado por investigaciones sobre la adsorción de CO sobre otros metales, en las que se observan dos tipos distintos de bandas. La banda principal aparece alrededor de 2058 cm^{-1} junto con una banda ancha en la región de $1850\text{-}1900\text{ cm}^{-1}$. De nuevo, las intensidades relativas de estas bandas son muy sensibles al método de preparación de la muestra y, aparentemente, a la cantidad de la superficie cubierta. En algunos espectros se observa una banda de baja intensidad en 2111 cm^{-1} mientras que la banda ancha en la región de 1900 cm^{-1} está resuelta en tres absorciones a 1905 , 1852 y 1817 cm^{-1} . En la región de deformación del espectro se ve la presencia de una banda débil entre 575 y 400 cm^{-1} , pero no ha podido efectuarse una asignación definitiva.

Con anterioridad al trabajo de Garland y colaboradores, el espectro del CO adsorbido sobre rodio soportado en alúmina había sido obtenido por Yang y Garland (44). -

Los resultados sobre el metal soportado difieren notablemente con respecto a los que se reportan arriba para muestras evaporadas. La adsorción de CO a temperatura ambiente sobre muestras de Rh al 2% sobre alúmina da un espectro que muestra dos bandas en forma de un doblete en 2095 y 2027 cm^{-1} . La intensidad de estas bandas es casi igual. Algunas veces, a bajas coberturas, se observa una banda en 2045 cm^{-1} , que es sensible al método de preparación de muestra. Para muestras de Rh al 16%, esta banda intermedia (2062 cm^{-1}) fue la más intensa.

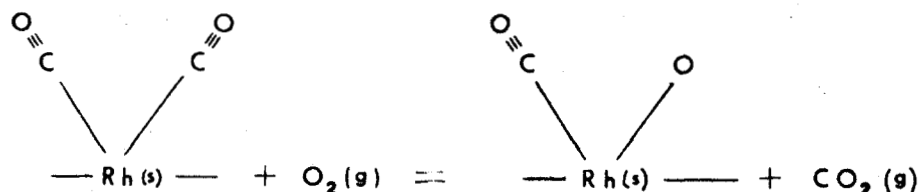
La sinterización de la muestra de Rh al 2%, o un incremento en la cantidad de rodio presente, causa que la banda en 2045 cm^{-1} sea más pronunciada y conduce a la observación de nuevas bandas entre 1905 y 1925 cm^{-1} . Se observó que estas últimas son sensibles a la cobertura de la superficie. Otro efecto del proceso de sinterización es causar que las bandas en 2095 y 2027 cm^{-1} se desplacen en 2108 y 2040 cm^{-1} . Se mostró, sin embargo, que este efecto se debe a la eliminación de agua adsorbida durante el proceso de sinterización y no a un cambio en el tamaño de las partículas del metal. Una readsorción de agua causa que las especies adsorbidas de CO vibren a su frecuencia original.

En un esfuerzo por identificar adecuadamente las especies superficiales que dan origen a estas absorciones, Yang y Garland (44) examinaron el espectro del dicloro carbonilo de rodio $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$. Este compuesto tiene probablemente la siguiente estructura:



en la cual cada átomo de rodio tiene dos ligandos CO. - Los modos vibracionales de estiramiento, tanto simétrico como asimétrico, puede ocurrir y son observados alrededor de 2030 y 2090 cm^{-1} respectivamente. De acuerdo con ésto, las bandas observadas en estas posiciones en el espectro del CO adsorbido sobre rodio son atribuidas a una especie en la cual dos grupos carbonilo están unidos a un sólo átomo de rodio. Alrededor de la parte media - del espectro, entre 2030 y 2090 cm^{-1} , se detectan bandas simples que son atribuibles a grupos CO lineales de acuerdo a explicaciones anteriores.

Cuando hay oxígeno presente en la superficie o bien éste se suministra a sistema, el cual se calienta a 170°C, - puede ocurrir una reacción del oxígeno con el monóxido de carbono quimisorbido sobre rodio. Las bandas en 2095 y 2027 cm^{-1} decrecen en intensidad durante la oxidación y son reemplazadas por una nueva banda en 2127 cm^{-1} . Esta última se atribuye al siguiente esquema de reacción:



La interacción del oxígeno sobre la superficie metálica causa que la vibración C-O ocurra a frecuencias mayores. Este resultado está en concordancia con las observaciones de Peri (45) sobre el sistema CO-Ni (SiO_2).

El vapor de agua también reacciona con el CO adsorbido en forma compleja. Así, mientras una muestra de Rh al 16% exhibe bandas originalmente en 2095, 2027, 2055 y 1900 cm^{-1} , la adición de agua a este sistema causa una desaparición completa de las bandas en 2095 y 2027 cm^{-1} y reemplaza la banda en 1900 cm^{-1} con una banda fuerte

alrededor de 1875 cm^{-1} . La reacción, sin embargo, casi no afecta la banda en 2055 cm^{-1} .

Primet (46), en un estudio reciente sobre la determinación de las propiedades quimisorbtivas del CO sobre rodio soportado en zeolita y alúmina, muestra que la discrepancia entre los resultados obtenidos utilizando catalizadores de rodio soportado o en muestras evaporadas puede ser discernible investigando la adsorción de CO sobre rodio soportado cuando hay una variación en la naturaleza del soporte, el tamaño de las partículas metálicas y la temperatura de los experimentos de adsorción. El uso de la zeolita como soporte facilita el examen espectral por debajo de 1200 cm^{-1} , región en la cual se puede obtener información concerniente a la estructura zeolítica y el efecto de la reducción sobre la misma red.

Cuando el Rh es soportado sobre la zeolita, se obtienen catalizadores altamente dispersos cuando la temperatura de reducción está entre 200 y $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (46). La microscopía electrónica muestra la existencia de partículas de tamaño entre 4 y $8\text{ \AA}$. La adsorción de monóxido de carbono en estos catalizadores da origen a un espectro

infrarrojo en el cual se observan dos bandas principales alrededor de 2100 y 2040 cm^{-1} . La intensidad de estas bandas se incrementa con el tiempo, pero la relación de intensidades se mantiene constante. Estas bandas se resuelven en dos componentes cada una, en 2115-2100 y 2050-2025 cm^{-1} . Adicionalmente, se observa una banda ancha centrada entre 1920 y 1750 cm^{-1} ; esta banda se resuelve en bandas componentes localizadas en 1870-1830 y 1760 - cm^{-1} . En la región de 1000-500 cm^{-1} , se detecta una banda en 910 cm^{-1} , la cual aumenta en intensidad con el tiempo de exposición. Un tratamiento con oxígeno a temperatura ambiente ocasiona la total desaparición de las bandas entre 1920 y 1750 cm^{-1} , mientras que las bandas alrededor de 2100 y 2040 cm^{-1} así como la de 910 cm^{-1} no se ven afectadas.

Una variación interesante se observa cuando el CO se adsorbe sobre Rh que está soportado en alúmina y ha sido reducido a 1000°C. En este caso la microscopía electrónica muestra que hay un 85% de partículas con tamaños entre 5-20 Å con algunos cristallitos de 50 Å. En el espectro IR se observa una banda simple en 2065 cm^{-1} con un pequeño hombro en 2100 cm^{-1} y una absorción en 1935 cm^{-1} . Por un tratamiento con oxígeno a tempera-

tura ambiente, las dos bandas a baja frecuencia desaparecen y el espectro muestra nuevas bandas en 2128, 2100 y 2038 cm^{-1} .

La adsorción de CO sobre Rh soportado en alúmina y reducido a 500°C (70% de partículas entre $20\text{-}40\text{ \AA}$ y algunos cristallitos entre $100\text{-}140\text{ \AA}$, no se detectan partículas de diámetro menor que $10\text{ \AA}$), de un espectro intermedio entre los dos precedentes; aparecen bandas en $2110\text{-}2062\text{-}2038\text{ cm}^{-1}$ con intensidades comparables y una banda ancha en 1875 cm^{-1} . Un tratamiento posterior con oxígeno causa la desaparición de las bandas en 2062 y 1875 cm^{-1} mientras que las bandas en 2110 y 2038 cm^{-1} sólo se ven afectadas en su intensidad.

En comparación con otros resultados obtenidos anteriormente concernientes a la adsorción de CO sobre rodio, - la banda en $2060\text{-}2070\text{ cm}^{-1}$ se atribuye a especies lineales del tipo Rh-CO. Las bandas situadas en el intervalo de $1920\text{-}1760\text{ cm}^{-1}$ se asignan a especies multicentradas (puenteadas). La banda en 2128 cm^{-1} la cual es desarrollada después del tratamiento con oxígeno a temperatura ambiente es debida a complejos superficiales del tipo $\text{Ru} \leq_{\text{CO}}^{\text{O}}$. De acuerdo con los trabajos de Garland y colaboradores, las dos bandas centradas en 2100 y 2040

cm^{-1} deben atribuirse respectivamente a los modos de vibración asimétrico y simétrico de complejos dicarboxílicos de rodio metálico con estructura del tipo $\text{Rh} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$.

En base a estas asignaciones parece que las partículas de diámetro menor que $10 \text{ \AA}$ son las más susceptibles de formar las especies $\text{Rh}(\text{CO})_2$, ya que estos complejos superficiales son observados principalmente sobre las muestras zeolíticas del tipo RhNaY . Cuando el tamaño de partícula es mayor que $20 \text{ \AA}$ ($\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ reducido a 1000°C), este complejo no se observa sólo las formas lineales y multicéntricas (puenteadas) son detectadas.

Estos resultados muestran y concluyen que la naturaleza de la adsorción de CO sobre Rh soportado depende fuertemente del tamaño de la partícula metálica y por consiguiente, es mucho más compleja que sobre platino o níquel soportados.

D. Quimisorción de Monóxido de Carbono sobre
Catalizadores Bimetálicos Soportados.

Existe actualmente un gran interés en el estudio de catalizadores soportados en los que la parte metálica se encuentra constituida por dos metales diferentes. En este caso el catalizador no presenta las propiedades catalíticas de ambos metales por separado, sino que al estar presentes ambos metales se produce una interacción entre ellos (47).

El interés actual por los sistemas bimetálicos se debe, entre otras, a las siguientes razones:

- a) la confirmación de que los sistemas bimetálicos exhiben efectos de selectividad notable, o sea, comportamiento marcadamente diferentes frente a diversas reacciones, y
- b) el desarrollo de sistemas bimetálicos altamente dispersos con aplicaciones industriales (48).

Los catalizadores bimetálicos han sido objeto de muchos estudios con el fin de aclarar el factor electrónico de los metales en la catálisis heterogénea. Es sabido que los metales del grupo VIII tienen los orbitales "d" parcialmente llenos, mientras que los del grupo IB están totalmente llenos, de modo que la banda "d" de la aleación, se encuentra enriquecida por la presencia del metal del grupo IB. En el caso de la aleación Ni-Cu, Sinfeld y colaboradores (49), y Swift y colaboradores (50), mostraron que la sustitución de los átomos de Ni por los de Cu, en la red metálica, agrega electrones adicionales a la red. Estos electrones entran en la banda "d", hasta que ésta está llena. Variando la composición de la aleación, se puede alterar el grado de ocupación de la banda "d" por los electrones y observar el efecto en la actividad catalítica.

En el modelo de la estructura electrónica descrito para las aleaciones, que se conoce como el modelo de "banda rígida", hay una banda "d" única para la aleación como un todo, sin diferenciación entre los diferentes tipos de átomos en la aleación con respecto a las propiedades en sus enlaces químicos.

Recientemente (51) se ha encontrado que existen bandas "d" separadas, características de cada componente en la aleación. En cualquier caso, los datos experimentales de quimisorción y catálisis, indican que los diferentes tipos de átomos en la superficie de la aleación, conservan sus diferencias químicas, a pesar de que las propiedades de enlace están probablemente alteradas de alguna manera.

En 1968 se presentó un gran cambio en los catalizadores de reformación al intervenir una mezcla de dos metales: platino y renio soportados en alúmina (52).

La naturaleza de estas entidades metálicas o "clusters" es el punto de interés. ¿Son los clusters unidades monometálicas separadas o existe una mezcla de diferentes metales para formar un agregado bimetálico? Los sistemas investigados por Sinfelt (53), muestran una marcada disminución de la actividad catalítica, lo que supone que los componentes metálicos no se encuentran aislados uno del otro en el soporte. Sin embargo, dicho efecto se ve minimizado en reacciones de hidrogenación-deshidrogenación en las cuales el efecto del segundo metal sólo es observable a muy altas concentraciones.

Es de esperar que el factor electrónico influya tanto la actividad como en la selectividad catalítica de los sistemas bimetálicos. Sin embargo, trabajos recientes indican que factores puramente geométricos juegan un papel de crucial importancia en la selectividad. Así, una reacción que requiere de un sitio superficial constituido de cierto número de átomos metálicos activos es más sensible a la inclusión de átomos metálicos extraños en la superficie que otra que requiere de un sitio constituido únicamente de un átomo metálico activo.

Lo anterior no excluye la interacción metal-metal. Esta puede producir una alteración en el grado de ocupación de los orbitales, en la posición de los niveles de energía y en la forma de los orbitales. Como ambos metales presentan diferentes potenciales electrónicos, al estar juntos se induce en ambos una variación en la densidad de carga y, como al estar adsorbido el reactivo en la superficie metálica se va a formar un complejo, la energía de enlace va a ser alterada debido a la densidad de carga presente, produciendo como consecuencia una alteración en la actividad catalítica.

Tomando en cuenta lo anterior, Sachtler (54) ha llamado a este efecto "efecto ligando" y éste naturalmente va a ser producido solamente por átomos vecinos y va a disminuir su intensidad al ir aumentando la distancia entre ellos.

En cuanto a la estructura de la superficie bimetálica se observa que la superficie se encuentra enriquecida en algunos de los dos metales componentes del sistema. Burton (55) aplica la teoría de las soluciones, y da como justificación el que la teoría incluye únicamente a los átomos más cercanos y por lo tanto puede ser aplicada a los sistemas bimetálicos. El componente que enriquece la superficie es el de menor calor de vaporización, en primer lugar porque es el de mayor movilidad, y segundo, porque la energía del sistema disminuye cuando este metal se encuentra en la superficie por ser éste un estado energéticamente más estable.

Es posible que no todo par metálico sea completamente miscible. Burton (56) establece que cuando los metales son completamente miscibles, el interior del cristal se encuentra formado de una mezcla homogénea de -

ambos metales, a la vez que su superficie se muestra enriquecida del metal con menor calor de vaporización. Cuando el sistema bimetálico se encuentra formado por dos metales completamente inmiscibles, Burton propone utilizar el modelo de Sachtler (57).

La migración no es homogénea a todos los átomos superficiales, sino que va a ser preferencial a aquellos que se encuentren coordinados a un menor número de átomos vecinos. Por lo que el arreglo cristalográfico juega un papel importante ya que determina la variación de arreglos que pueden presentar los átomos entre sí.

El enriquecimiento de la superficie es notorio aún cuando el segundo metal se encuentra en concentraciones muy pequeñas. Esto es explicable en cuanto a que es el arreglo más favorecido energéticamente. Cuando el reactivo se adsorbe en la superficie metálica, ésta sufre un rearreglo, quedando la superficie enriquecida en el componente que forme el enlace más fuerte con la molécula quimisorbida (54).

En base a lo anterior, la actividad catalítica de un sistema bimetálico depende de los efectos: uno electrónico

y otro geométrico; pero también se debe tomar en cuenta que aún en ausencia de un enriquecimiento superficial, la actividad se ve modificada, ya que si se tiene un metal activo y otro inactivo, la presencia del metal inactivo entre átomos de metal activo inhibe el acomodamiento de los átomos activos requeridos para la adsorción del reactivo, y también al estar presente un átomo inactivo la distancia interatómica entre los átomos activos se altera y por lo tanto se inhibe también la adsorción de la molécula, por consiguiente, la actividad catalítica del metal se modifica. A este efecto geométrico Sachtler (54) le da el nombre de "efecto de ensamble" que no es más que un efecto de dilución y surge de la idea de que algunas moléculas requieren un acomodamiento y distancia interatómica determinados, para que se absorban.

Aún cuando la existencia de estos dos fenómenos, y su influencia sobre la selectividad catalítica en sistemas bimetálicos, parecen ser generalmente aceptados, hay muy pocas evidencias acerca de la importancia cuantitativa relativa de cada uno de los efectos. Debido a ésto, surgen las siguientes preguntas:

1. ¿ Es posible determinar experimentalmente hasta que grado una molécula, la cual es diadsorbida sobre un cierto metal, llega a ser monoadsorbida sobre un sistema bimetálico cuando el metal es deluído con un elemento no adsortivo ?
2. ¿ Puede el cambio en la naturaleza de un enlace quimisorbtivo causado por interacción metal-metal en el sistema bimetálico, ser identificado estudiando el espectro infrarrojo de una adsorción compleja sobre un catalizador monometálico y el correspondiente bimetálico ?

Obviamente, que para contestar estas preguntas, es deseable estudiar ambos problemas simultáneamente - sobre el mismo sistema de adsorción.

El primer trabajo realizado con el fin de dar respuesta a estas interrogantes fue el realizado por Soma-Noto (58). Estos investigadores han mostrado que la espectroscopía infrarroja puede ser utilizada como una herramienta muy valiosa para dilucidar la composición superficial de catalizadores bimetálicos, estudiando la adsorción de monóxido de carbono sobre una serie de muestras bimetálicas

Pd-Ag. Puesto que es bien conocido que el paladio adsorbe fuertemente CO, mientras que la plata no lo adsorbe, ellos estudiaron el efecto de aleación del Pd con Ag, siguiendo los cambios en las intensidades de las diferentes bandas de absorción del CO cuando éste es adsorbido sobre muestras bimetálicas de diferente composición.

Tres bandas de absorción de CO fueron observadas sobre Pd y sobre las muestras bimetálicas a alrededor de 2060, 1960 y 1920 cm^{-1} . El resultado más importante es que la frecuencia de estas bandas permanece casi constante para Pd y las muestras bimetálicas Pd-Ag, pero las intensidades relativas cambian de una manera muy drástica. La banda en 2060 cm^{-1} , adscrita al complejo lineal Pd-CO, es la más débil para el CO sobre Pd, llegando a ser la más notable del espectro de CO sobre las muestras bimetalicas Pd-Ag. En cambio las bandas características las especies puenteadas son las más débiles en las muestras bimetálicas.

Soma-Noto y Sachtler (58) concluyen que estos resultados proporcionan una evidencia directa de la importancia relativa de los fenómenos fundamentales responsables de las propiedades catalíticas peculiares de los sistemas

bimetálicos, el "efecto de ensamble" y el "efecto ligando". Para el sistema bimetálico estudiado por estos autores, el espectro infrarrojo muestra que el efecto de ensamble es muy marcado mientras que el efecto ligando es de menor importancia. Concluyen además, que las asignaciones de bandas del CO quimisorbido por el método de Eischens (9) sobre metales de transición son correctas.

Brown y González (59), basados en estudios infrarrojos anteriores acerca de la adsorción de CO y NO sobre catalizadores monometálicos de Ru y Pt soportados sobre sílice, han estudiado exhaustivamente la adsorción de CO y NO sobre catalizadores bimetálicos de Ru-Pt, con el fin de elucidar la composición superficial de estos catalizadores. Además han determinado la estabilidad relativa de adsorción del CO y NO adsorbidos sobre estas superficies. Los resultados obtenidos en este trabajo pueden resumirse de la siguiente manera: para el CO adsorbido sobre las muestras Ru-Pt se observan una banda ancha asimétrica en 2055 cm^{-1} y un hombro componente sobre el lado de las altas frecuencias en 2145 cm^{-1} ; la banda asimétrica en 2055 cm^{-1} está constituida por dos componentes,

una banda aguda en 2055 cm^{-1} asignada a la vibración ν (CO) para la especie Pt-CO y por el lado de bajas frecuencias de ésta misma, una banda ancha asignada a la vibración ν (CO) para la especie Ru-CO. La banda en 2145 cm^{-1} fue asignada a la vibración ν (CO) del CO adsorbido sobre un sitio superficial del tipo Ru-O. Para el NO adsorbido sobre las muestras bimetálicas Ru-Pt, dos bandas han sido observadas en el espectro infrarrojo, una banda fuerte en 1805 cm^{-1} asignada a la vibración $\nu(\text{NO})$ para la especie $\text{Ru}^{(-)}-\text{NO}^{(+)}$ y una banda de mediana intensidad en 1590 cm^{-1} a la vibración ν (NO) para la especie $\text{Ru}^{(+)}-\text{NO}^{(-)}$. Este estudio infrarrojo de la adsorción de CO y NO sobre catalizadores bimetálicos Ru-Pt soportados en sílice ha mostrado la existencia de ambos sitios, de Pt y Ru sobre la superficie de las muestras bimetálicas.

Uno de los estudios infrarrojos más recientes acerca de adsorción de monóxido de carbono sobre catalizadores bimetalicos, es el desarrollado por J.B. Peri (60) en catalizadores típicos de reformación Pt-Re. Estos catalizadores son durables y pueden ser regenerados y rejuvenecidos varias veces, aparentemente sin un cambio significativo en el grado de dispersión o naturaleza quími

ca de los metales soportados. Aún cuando el área metálica es menor cuando el catalizador es calentado a temperaturas elevadas en presencia de oxígeno, puede ser restaurada por tratamientos con Cl_2 + aire o bien con CCl_4 + aire. Ninguna pérdida significativa de Re parece ocurrir bajo condiciones parecidas a las encontradas en los procesos comerciales. Ninguna evidencia fue encontrada acerca de la formación de "aleaciones" o clusters metálicos de Pt y Re (o de átomos de Pt con iones Re) en donde las propiedades electrónicas de uno de los metales sea alterada por la presencia del otro. Los metales a su vez, exhiben aparentemente las propiedades adsorptivas esperadas para cada metal aislado soportado en alúmina. Sin embargo, esto no es una regla y por tanto no se descarta la posibilidad de que una pequeña fracción del metal pueda ser involucrada en la formación de una aleación o un cluster.

CAPITULO III.

PARTE EXPERIMENTAL.

III.1 Espectrómetro infrarrojo.

Los espectrómetros para la región infrarroja están compuestos de los mismos componentes básicos que los instrumentos para los intervalos ultravioleta y visible, aunque las fuentes, los detectores, y los materiales empleados en la construcción de los componentes ópticos (excepto en los espectrómetros para estudiar la región del infrarrojo cercano) son diferentes.

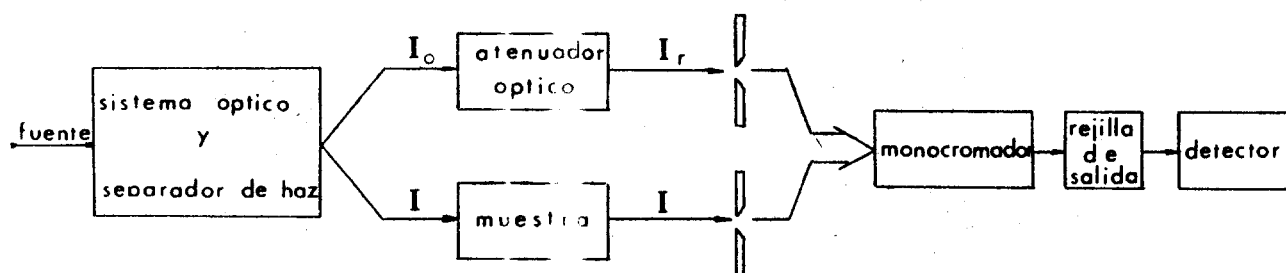


Fig. III-1. Diagrama esquemático de un espectrómetro de doble haz.

La radiación procedente de una fuente (Fig. III-1), que emite en la región infrarroja, pasa alternativamente a

través de la muestra y de la referencia antes de entrar al monocromador. Este a reglo minimiza el efecto de la radiación dispersa, un problema serio en la mayoría de la región infrarroja. El haz transmitido es dispersado al pasar a través de un prisma a reflexión de una rejilla. La luz dispersa se enfoca a un espectro en el plano de la rejilla vertical de salida. Esta última selecciona un intervalo angosto de longitud de onda, que se enfoca sobre un detector. Los aparatos giratorios de dispersión causan que el espectro pase a través de la cara de la rejilla de salida y, finalmente, al detector. Se emplean universalmente espejos ópticos con la superficie frontal generalmente recubierta con aluminio. La complejidad inherente del espectro infrarrojo hace obligatorios los instrumentos de registro, ya que el trazo de la gráfica de punto a punto lleva bastante tiempo.

Se debe controlar la temperatura y humedad en el lugar de almacenamiento del instrumento. La humedad relativa por encima del 50% es perjudicial a las caras del prisma y ventanas de los haluros de álcali. Los cambios de temperatura de unos cuantos grados afectan seriamente la exactitud de la calibración de la longitud de onda. La presencia de bióxido de carbono y vapor de agua en el -

trayecto óptico, ambos absorbedores fuertes, tienden a enmascarar el espectro de la muestra a menos que se -- usen instrumentos de doble haz.

Varios accesorios de instrumentación ayudan en la operación. Un control automático de la rejilla mantiene la energía radiante en el haz de referencia a un nivel proporcional al 100% de transmitancia deseado. La escala de longitud de onda está programada por medio de levas especialmente cortadas, de tal manera que la carta de registro puede ser lineal con respecto a la longitud de onda o el número de onda, según se desee. Un control automático de ganancia provee de una ganancia constante sobre un intervalo de transmitancia de 10 a 100%, y asegura así una pluma "viva" sobre condiciones mínimas de energía. Una escala ordenada de expansión permite una expansión hasta 20 veces más de cualquier porción de la ordenada aunque sin embargo, con cierta pérdida mínima en resolución. La velocidad automática de análisis permite que sean examinadas rápidamente regiones transparentes a velocidades prefijadas. Sin embargo, cuando se detecta una banda de absorción, la velocidad de revisión se reduce automáticamente en proporción a la intensidad de la absorción. Después de haber sido examinada la banda, se vuelve a la velocidad seleccionada.

Las dos fuentes de radiación infrarroja más comunes son el cuerpo incandescente de Nernst y el Globar. La primera es una mezcla de óxidos de zirconio e ytrio que se forma dentro de una pequeña varilla hueca, aproximadamente de 2 mm. de diámetro y 30 mm. de longitud. Los extremos están cementados a cortos tubos de cerámica para facilitar el montaje del incandescente; cortos alambres de plomo proveen las conexiones de potencia. El incandescente se calienta a temperatura de superficie entre 1500° y 2000°C. Proporciona la radiación máxima aproximadamente a 7100 cm^{-1} ($1.4\text{ }\mu$). La fuente de Globar es una varilla de carburo de silicio sintetizado, aproximadamente de 50 mm. de longitud y 4 mm. de diámetro. Es de arranque automático, y se calienta de 1300° a 1700°C. La radiación máxima tiene lugar aproximadamente a 5200 cm^{-1} ($1.9\text{ }\mu$). Aunque es una fuente menos intensa que el incandescente de Nernst, el Globar es -- más satisfactorio para trabajar a longitudes de onda más largas que 15 (650 cm^{-1}) debido a que su rendimiento de energía radiante decrece menos rápidamente.

Excepto en el infrarrojo cercano, en donde puede aplicarse una celda fotoconductiva, no hay nada mejor que detectores térmicos. Estos tienen esencialmente res-

puestas uniformes para todas las frecuencias medidas en términos de señal de detector por watt de poder incidente. Dentro de los receptores térmicos, el termopar es el más ampliamente empleado. Se utilizan fibras de cuarzo para soportar la lámina de oro ennegrecida receptora (lámina de 0.2×0.2 mm., prensada a menos de un espesor de una micra), a la cual está amarrada la unión "caliente" hecha soldando juntos, en sus extremos, alambres de dos materiales semiconductores diferentes de alta eficiencia termoeléctrica. La correspondiente unión "fría" se mantiene oscurecida y una pequeña corriente fluye siempre que una unión o cruce esté a una temperatura más alta que la otra. El par está guardado en una caja de acero evacuado con una ventana de KBr (o CsI) para evitar pérdidas de energía por convección.

Resolución. La eficiencia de un espectrómetro está dada por la habilidad para distinguir entre bandas cercanamente espaciadas en el espectro. Es esta habilidad del instrumento la que determina si dos bandas vecinas en el espectro aparecerán como entidades separadas o como una banda simple. Para una banda extremadamente tenue, la resolución de los prismas y rejillas está dada por la teoría óptica clásica y es dependiente del espaciamiento lineal, en el caso de las rejillas.

llas, y/o del ángulo y el índice de refracción del prisma. El valor obtenido es conocido como poder resolvente teórico. En la práctica, sin embargo, la banda de luz incidente cubre un intervalo de longitud de onda que depende de la amplitud de la ranura de entrada. El efecto de este parámetro es reducir el poder resolvente teórico del instrumento obteniéndose, por tanto, una resolución práctica. Los métodos para la determinación de la resolución espectral están basados en la medida de la estructura fina rotacional de los gases, tales como el amoníaco, cuyo espectro ha sido determinado exactamente en instrumentos de alta precisión.

Amplitud de las ranuras. La amplitud efectiva de las ranuras es conocida como la amplitud finita o (mecánica) de la ranura, mientras que la pequeña región de energía aislada por la ranura de salida se conoce como la amplitud espectral de la ranura. La distribución de energía como una función de la longitud de onda emitida desde la ranura de salida es conocida como el desempeño de la ranura, y puede ser usualmente considerada triangular con el extremo en la longitud de onda que está siendo monitoriada. La resolución del instrumento depende de la amplitud espectral y es propor

cional a la amplitud mecánica. Mejores resoluciones son obtenidas cuando ranuras estrechas son usadas. Sin embargo, la energía recibida por el detector es proporcional al cuadrado de la amplitud mecánica, y de este modo, reduciendo esta amplitud, mejora la resolución pero también decrece la eficiencia del instrumento.

Aspecto de la banda. Aunque la teoría clásica indica que la absorción de energía debida a una transición vibracional-rotacional toma lugar entre niveles discretos de energía, se ha encontrado en la práctica que todas las bandas de absorción tienen una amplitud finita. Esto es debido parcialmente al principio de incertidumbre y a la inhabilidad para definir exactamente los niveles de energía, pero, en la práctica, esto es debido en su mayor parte a insuficiencias instrumentales ya discutidas. Si estas últimas son ignoradas, un gráfico de la densidad óptica en función del número de onda para una banda de absorción puede ser usualmente representado por una curva del tipo Lorentz de la forma

$$\ln \frac{I_0}{I} = \frac{a}{[\nu - \nu_0]^2 + b^2} \quad (\text{III-1})$$

La densidad óptica máxima es, por tanto,

$$L n \left(\frac{I_o}{I} \right)_{\nu_o} = \frac{a}{b^2} \quad (III-2)$$

y la amplitud media de la banda, siendo definida como - la amplitud de la banda de absorción a la parte media del máximo de coeficiente de extinción, está dada por

$$\Delta \nu_{\frac{1}{2}} = 2 b \quad (III-3)$$

en donde a y b son constantes.

La introducción de una función de ranura en la ecuación (III-1) conduce a resultados que muestran considerables desviaciones de los valores teóricos. Como se anota - previamente, el efecto es incrementar la amplitud media de la banda y decrecer el coeficiente de extinción máximo. Bajo condiciones de estandarización la amplitud - media de una banda puede ser tan útil como lo es el coeficiente de extinción en la identificación molecular.

Absorción integrada. Resulta claro de la discusión anterior que el coeficiente de extinción máximo no es un buen parámetro a usar en la discusión de los datos de intensidad. El problema de reproducibilidad y eliminación de las deficiencias del espectrómetro puede ser resuelto por integración del coeficiente de extinción sobre el intervalo de longitud de onda observado de la banda, ésto es;

$$A = \int_{-\infty}^{+\infty} E_{\nu} d\nu = \frac{1}{cd} \int_{-\infty}^{+\infty} \text{Ln} \left(\frac{I_0}{I} \right) d\nu \quad (\text{III-4})$$

en donde A se conoce como el coeficiente de absorción integral y es el área bajo la curva de la densidad óptica después de haber substraído la absorción de fondo. Sus unidades están dadas en centímetros por mol. En la práctica, la ecuación (III-4) no se integra entre los límites $-\infty$ y $+\infty$ sino más bien entre dos valores arbitrarios ν_1 y ν_2 o bien a partir de ν_0 . Si la curva es simétrica,

$$\nu_0 = \left(\frac{1}{2} \right) (\nu_1 + \nu_2) \quad (\text{III-5})$$

Esta aproximación conduce a ciertos errores pequeños, - conocidos como errores de costado, que usualmente son ignorados.

El concepto de absorción integral ha funcionado muy bien y se ha encontrado que es una unidad segura para ser usada en el análisis cuantitativo. Mientras que el coeficiente de extinción puede variar ampliamente bajo diferentes condiciones experimentales, la absorción integral permanece notablemente uniforme.

Aunque muchos de los trabajos espectroscópicos han involucrado datos solamente de frecuencia de vibración de las bandas, el uso de datos de intensidad está siendo - actualmente de gran conveniencia. La intensidad de una banda es un parámetro muy útil pues da información fundamental en cuanto a la naturaleza del enlace entre dos átomos. Teóricamente, está relacionada directamente - con el cambio en el momento dipolar del enlace entre los átomos durante el proceso de vibración (2).

El momento dipolar p de una especie diatómica con cargas "e" separadas por una distancia r está dado por

$$P = e r$$

(III-6)

y la intensidad absoluta de la absorción está dada por

$$I_{abs} = a \left(\frac{\partial p}{\partial r} \right)^2$$

en donde "a" es una constante.

Algunos datos sobre las intensidades de la absorción integral pueden ser magníficamente utilizados para series de compuestos los cuales no pueden ser caracterizados en base a sus frecuencias de grupo (3, pág.57). La gran variedad de intensidades absolutas reportadas agrega un parámetro de gran valor en la identificación de moléculas, y la construcción de tablas de intensidades características similar a las tablas de frecuencia características puede ser esperada en un futuro cercano. Sin embargo, ya que la intensidad de una especie absorbida cambia con la cobertura de la superficie, resulta dudosa la aplicación de tales datos en la identificación de especies adsorbidas.

En este trabajo de investigación fue utilizado un espectrómetro infrarrojo Perkin-Elmer modelo 283 de doble haz, el cual fue acoplado a un sistema de alto vacío por medio de una celda especial de adsorción.

III.2 Sistema de Vacío.

El sistema de vacío está construido con vidrio Pyrex de acuerdo a la Fig. III-2, y consta de las siguientes partes:

- a, b, c, g, n) Válvula para alto vacío, selladas con grasa APIEZON tipo H.
- d) Medidor de vacío tipo McLeod, con capacidad de medición de hasta 10^{-6} mmHg.
- e) Entrada de gases.
- f) Trampas de nitrógeno líquido.
- h) Manómetro diferencial de mercurio para control de cantidades fijas de gas al sistema de adsorción.
- i) Celda de adsorción para estudio IR de especies adsorbidas (Detalles en la sección III.3).
- j) Celda de gases de Referencia.

- k) Sistema óptico del espectrómetro IR.
- l) Bomba mecánica de paletas con acoplamiento a una bomba de difusión de aceite marca Bendix enfriada por agua. Este equipo proporciona vacíos del orden de 10^{-6} mmHg.
- m) Recipiente almacenador de CO gaseoso, para alimentación de la celda de adsorción.

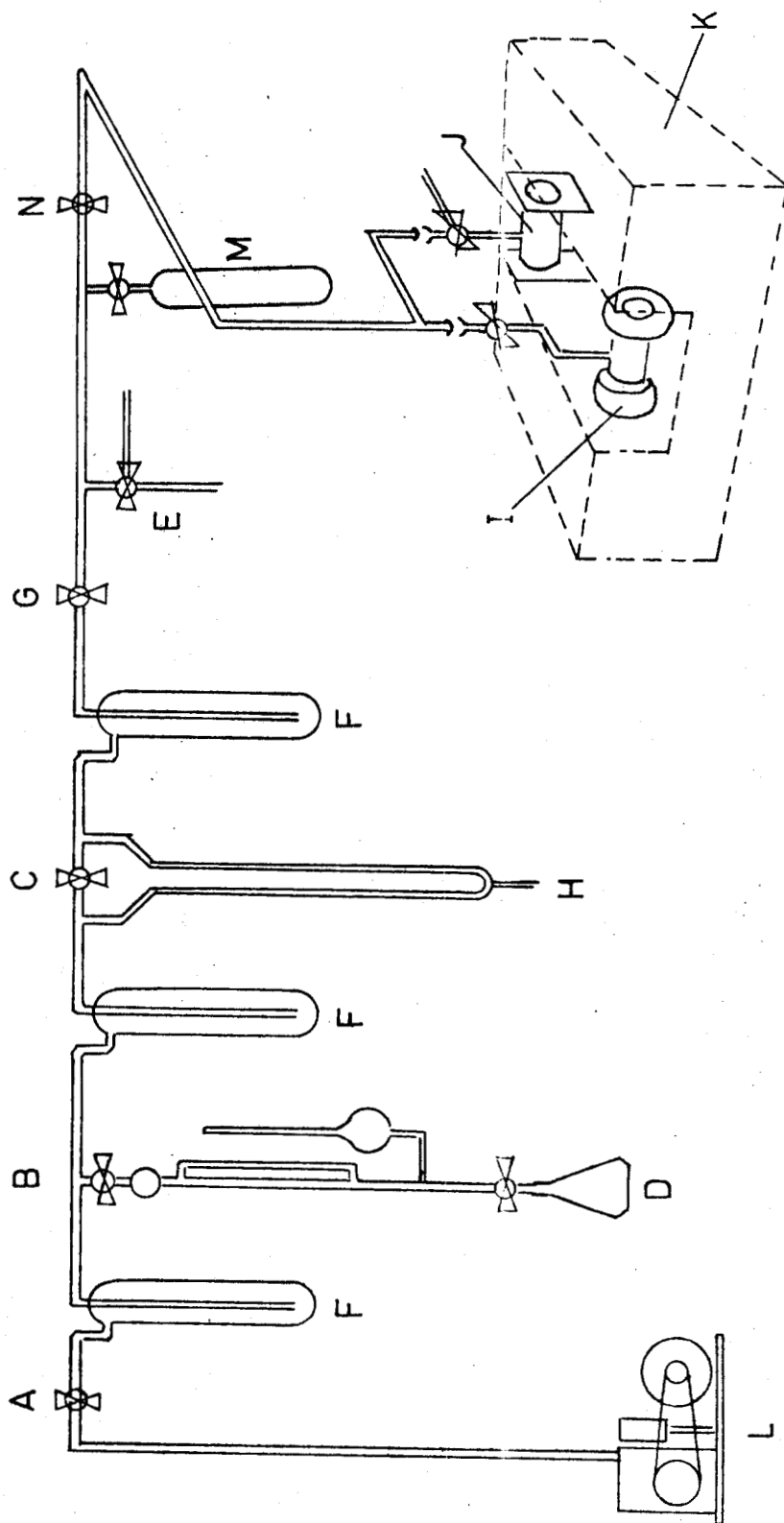


Fig. III-2 Sistema de Vacio

III.3 Celda de Adsorción.

Una extensa variedad de celdas de adsorción han sido desarrolladas con el fin de soportar las pastillas de muestras sujetas a investigación por espectrometría infrarroja. (3, 19, 61). Estas celdas consisten esencialmente en dos tipos: aquellas en las que la muestra sujeta a investigación se calienta al mismo tiempo que el espectro infrarrojo es registrado y aquellas en las cuales la muestra se activa en una posición diferente del sistema espectroscópico. En estas últimas el espectro infrarrojo se registra solamente a temperatura ambiente.

La celda de adsorción acomodada al espectrómetro IR fue construida en vidrio Pyrex siguiendo un modelo similar al descrito por M. Mathieu (61). La celda fue enrollada con alambre de Nicrom y cubierta con pasta aislante de asbesto con el fin de reducir a lo máximo la disipación de calor, lo cual permite el calentamiento de la muestra hasta temperaturas cercanas a los 450°C (por encima de ésta, el vidrio Pyrex se reblandece). Las ventanas (NaCl) fueron protegidas mediante recirculación de agua a través de refrigerantes circulares incluidos en la misma celda (ver Fig. III-3). La temperatura de la muestra se mide mediante un termopar de Ni-Cr/Ni-Al insertado dentro de la celda.

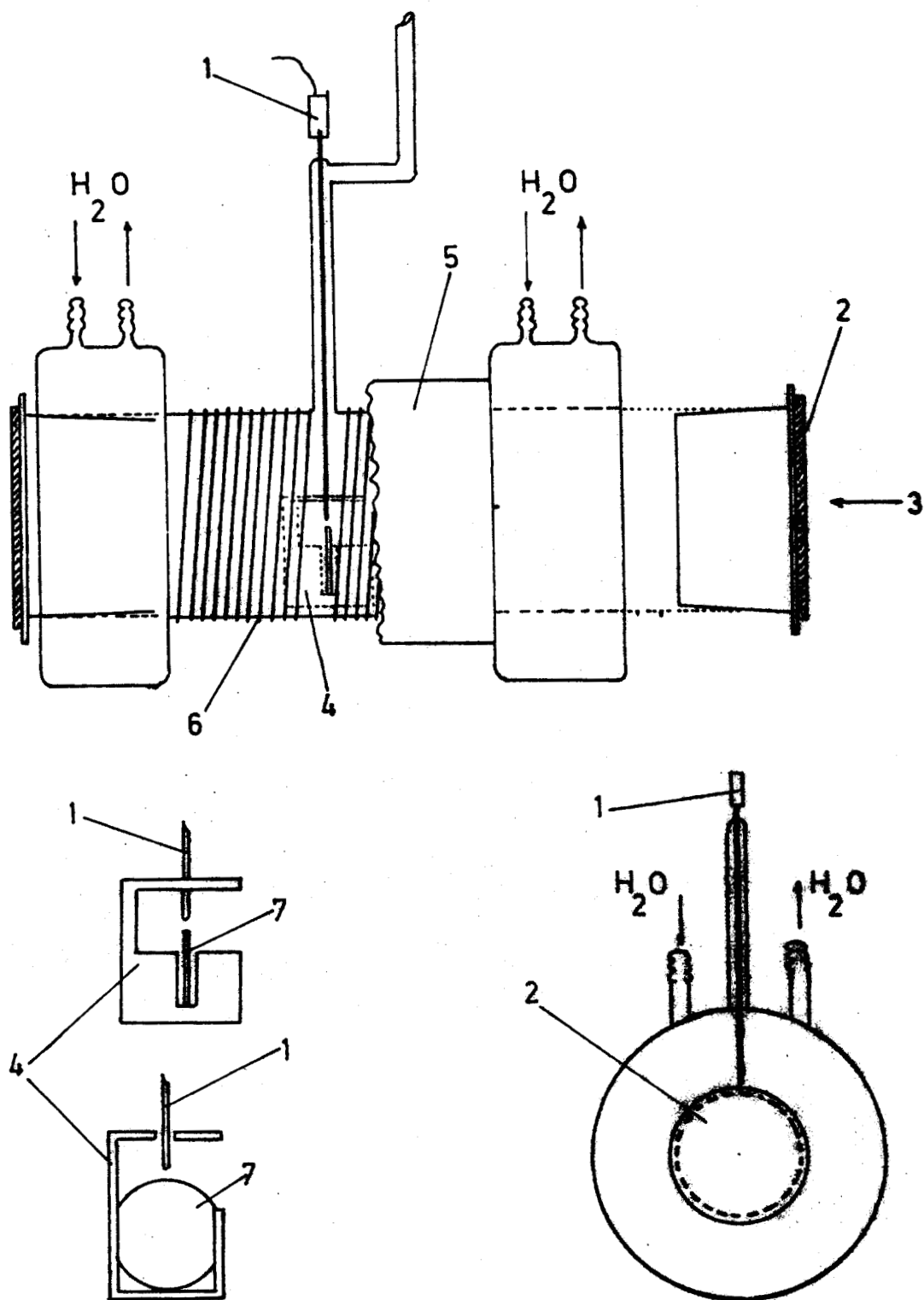


Fig. III - 3 Celda de Adsorción

1. Termopar
2. Ventanas de NaCl
3. Rayo IR
4. Portamuestra
5. Pasta de asbesto
6. Alambre de nicrom
7. Muestra

III.4 Registro de los Espectros en el IR.

Todos los espectros fueron registrados en un espectrómetro infrarrojo Perkin-Elmer modelo 283 de doble haz, usando una expansión de escala de 1 a 5 veces.

En el haz de referencia se colocó una celda de gases, - mientras que en el haz de la muestra solamente se usó la celda conteniendo la oblea catalítica.

Mediante el uso de un peine atenuador en el haz de referencia, como compensador de energía, fue posible obtener una línea base limpia entre 4000 y 1500 cm^{-1} . Por debajo de 1500 cm^{-1} la alúmina absorbe muy fuertemente la radiación infrarroja.

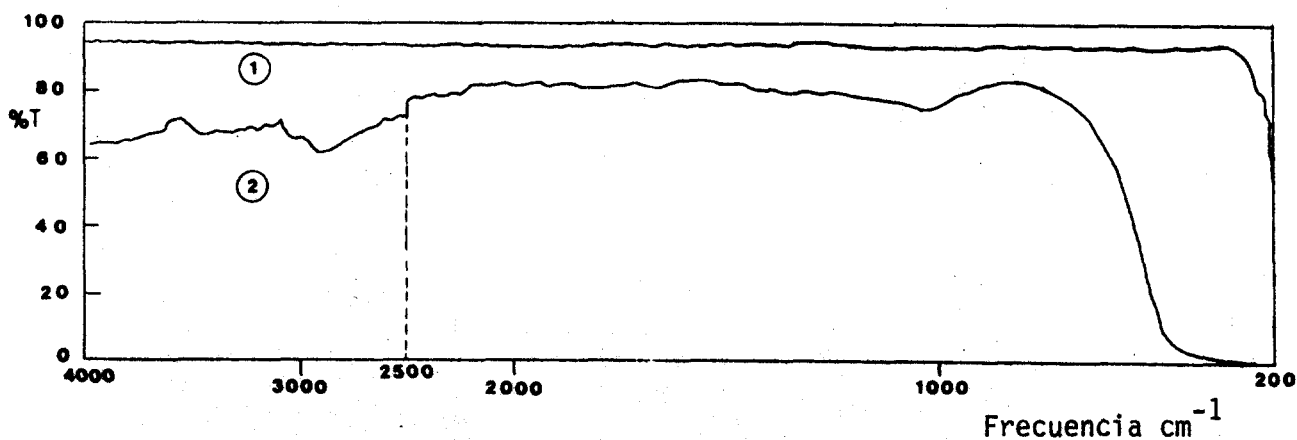
Los gases utilizados en este estudio fueron los siguientes:

1. CO . - Obtenido de Matheson Gas Products con grado U.H.P. (99.8% de pureza).
2. H_2 . - Suministrado por Infra de México, S. A., purificado primeramente a través de una unidad DEOXO

con el fin de convertir las impurezas de O_2 en H_2O , la cual es luego eliminada por medio de una trampa de N_2 líquido.

Con el fin de poder analizar los espectros infrarrojos - de las muestras catalíticas, se registraron los siguientes espectros como estándar:

- a) Celda de adsorción sin catalizador y evacuada a 10^{-5} Torr (haz de referencia: solamente peine atenuador)

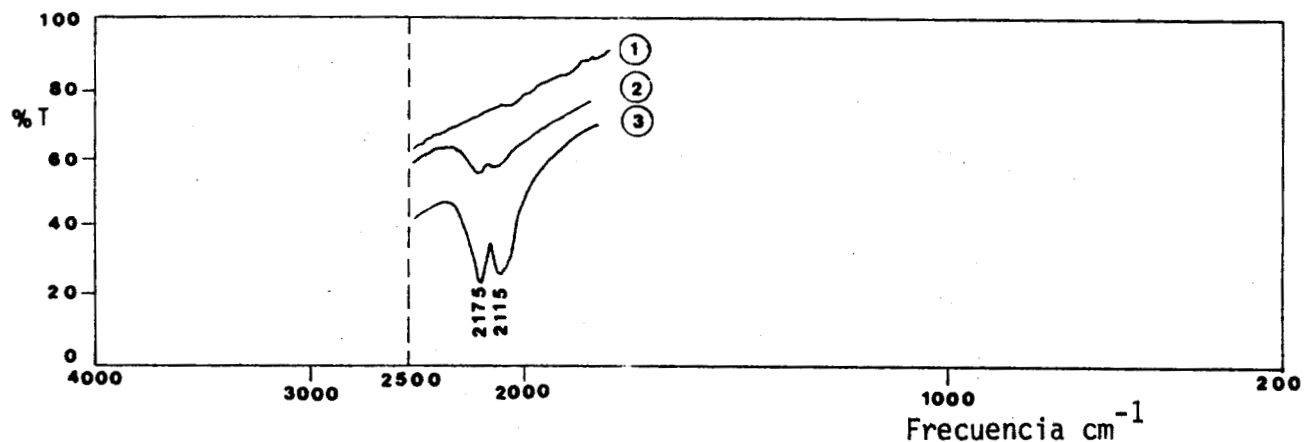


- ① Línea base
② Celda de adsorción evacuada

Condiciones espectrales:

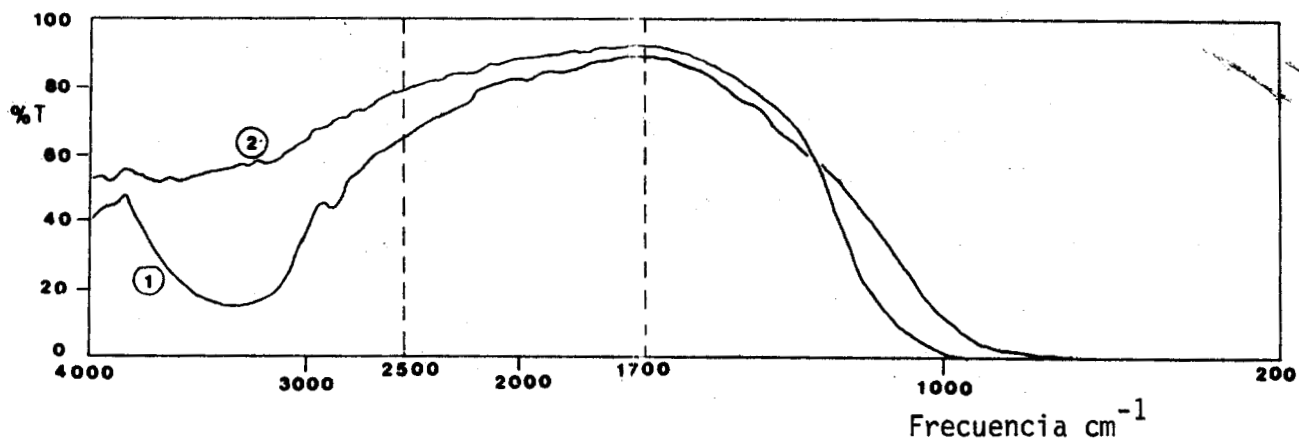
Exp. Abscisa X1
Scan min. 24
Response 2
Slit prog. 7
Exp. Ord. X1
Modo %T

b) Monóxido de Carbono gaseoso (con y sin celda de gases en el haz de referencia).



- ① Línea base
- ② CO (gas) con celda de gases en el haz de referencia
- ③ CO (gas) (50 Torr) sin celda de gases en el haz de referencia

c) Alúmina empastillada (con y sin tratamiento térmico de reducción).



- ① Alúmina sin tratamiento
- ② Alúmina tratada según esquema de reducción

III.5 Preparación de Catalizadores.

La preparación de sólidos catalíticos que presentan una fase metálica altamente dividida, y el conocimiento del valor de esta dispersión es imperativo, ya que la preparación de un catalizador sigue siendo el problema principal de estos estudios y no existen normas o métodos estandarizados catalíticos, siendo la habilidad del preparador un factor decisivo.

Entre las técnicas más empleadas para depositar un metal en la superficie de un sólido se encuentran:

- a) La impregnación. Este método consiste en el embebimiento del soporte con una solución de la sal metálica requerida, seguido de evaporación hasta secado.
- b) Intercambio Iónico. Consiste en un intercambio entre los grupos superficiales del soporte y la sal metálica correspondiente.
- c) Coprecipitación. Este método involucra la precipitación simultánea del soporte con el compo-

nente activo. Por ejemplo, los catalizadores de hierro, cobalto y níquel soportados en sílice se preparan tratando una solución que contiene un nitrato del metal y meta-silicato de sodio con hidróxido de potasio.

El empleo de soportes en la preparación de catalizadores tiene por objeto dispersar la fase activa sobre una sustancia relativamente inerte, y aumentar la superficie de contacto con la fase fluída.

Los soportes se eligen a menudo entre sólidos de gran área superficial, de los cuales los más comunmente usados son:

Arcillas naturales: Bauxita, bentonita, etc.

Carbones activados

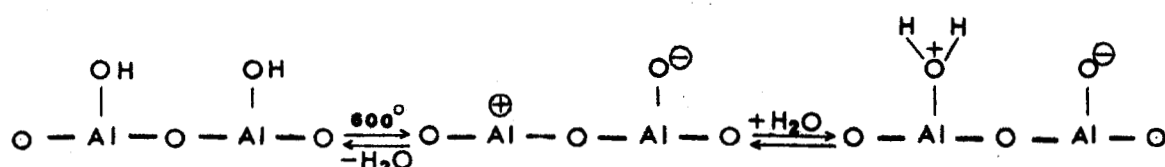
Geles Sintéticos: Sílice, alúmina, magnesia, sílice-alúmina, sílice-magnesia.

Zeolitas.

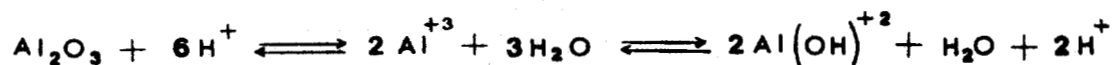
Sus áreas varían de algunos m^2/g , hasta valores por arriba de $1500 \text{ m}^2/\text{g}$.

El soporte no toma parte activa en las reacciones que son catalizadas. Aún cuando se da el caso de los llamados catalizadores bifuncionales, en los cuales el soporte actúa también como catalizador de la reacción.

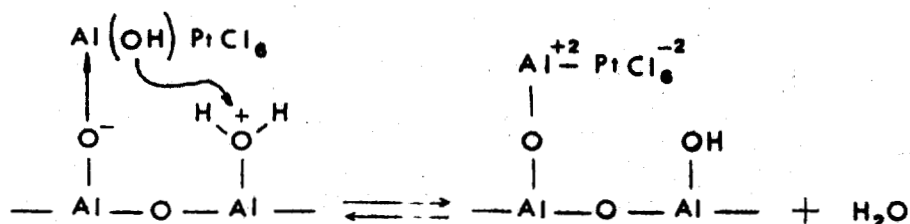
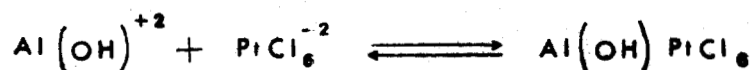
El soporte utilizado en este estudio fue alúmina. Se sabe que la alúmina presenta en su superficie radicales OH, lo cual hace que al ser tratada a 600°C sufra una -deshidratación, originándose centros ácidos de tipos Lewis. La alúmina al ser hidratada nuevamente, los -centros ácidos de tipo Lewis pasan a ser centros ácidos de tipo Bronsted (62).



Santacesaria y colaboradores (63) hicieron el estudio cinético de la adsorción de H_2PtCl_6 , poniendo en contacto alúmina con una solución acuosa de H_2PtCl_6 , detectando la presencia de aluminio disuelto en la solución. En base a esta observación y a los datos obtenidos del estudio cinético, se propuso el siguiente mecanismo de adsorción:



Al estar en solución acuosa el H_2PtCl_6 se encuentra disociado, y los centros básicos de la alúmina son los predominantes:



una vez depositados el anión metálico en la superficie de la alúmina, mediante una reducción del metal, se logra que el metal quede en la superficie de la alúmina distribuido en forma de pequeños cristales.

Los catalizadores preparados fueron todos ellos metales soportados en alúmina, dos tipos de catalizadores se obtu

vieron: monometálicos y bimetálicos, en el caso de los catalizadores monometálicos los metales empleados fueron los siguientes: Pt, Pd, Ir, Ru, Rh y en el caso de los bimetálicos el par soportado fue: Pt-Pd, Pt-Ir, Pt-Ru, Pd-Ru y Pd-Ir. Por convención fueron usadas las siguientes formas abreviadas para los catalizadores mono y bimetálicos respectivamente:

a) $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ir/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Rh/Al}_2\text{O}_3$ y

b) $\text{Pt-Pd/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt-Ir/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt-Ru/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd-Ru/Al}_2\text{O}_3$, -

$\text{Pd-Ir/Al}_2\text{O}_3$

Las sales empleadas fueron:

- solución acuosa de H_2PtCl_6
- solución acuosa de H_2PdCl_6
- solución acuosa de H_2IrCl_6 o bien $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$
- solución acuosa de $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$
- solución acuosa de $\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl} \quad \text{Cl}_2$

La fase inerte utilizada como soporte fue:

- Alúmina Rhone-Poulenc Espheralite SCS-250 con una área superficial de $250 \text{ m}^2/\text{g}$.

La técnica empleada para la preparación de estos catalizadores fue la siguiente:

Para los catalizadores monometálicos de Pt y Pd se pesaron 2 g. de alúmina y se puso en contacto con los ml. necesarios de la solución conteniendo el metal para obtener el % en peso de metal deseado. La mezcla obtenida se agita continuamente en calentamiento hasta evaporación del H_2O , luego de lo cual, el catalizador se seca durante toda la noche a 90°C . Este mismo procedimiento se hace con los catalizadores de Ru y Rh, con la diferencia de que la cantidad de sal pesada para dar el % deseado es disuelto en H_2O (para el Ru) o en HCl (para el Rh); con esta solución se impregna la alúmina.

Para el caso particular de $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en lugar de hacer una impregnación se efectúa un intercambio iónico. Agitando una hora la mezcla de alúmina y solución acuosa de H_2IrCl_6 y filtrando luego, el sólido es lavado con agua destilada y secado durante 20 hrs., a una temperatura de 100°C .

Para los catalizadores bimetálicos, se tomó la cantidad requerida de cada una de las soluciones para obtener el % de cada metal y se mezclaron con 2 g. de alúmina, esta mezcla se agitó continuamente y se siguió la técnica de impregnación secando los catalizadores durante toda una noche a 100°C.

Todos los catalizadores monometálicos fueron preparados al 3% en peso de metal con respecto al peso de alúmina utilizada. En el caso de los catalizadores bimetálicos, todos fueron preparados a una relación 1.5 - 1.5% en peso de cada metal con respecto al peso de al alúmina.

III.6 Técnica de Activación de Catalizadores.

Previamente a los experimentos de adsorción, las muestras de catalizadores mono y bimetálicos fueron molidas a polvo fino (malla 250) y empastilladas en obleas de 2.5 cm. de diámetro con espesor menor de 0.05 cms. bajo una presión de 10-15 toneladas. La pastilla de catalizador sujeta a estudio se coloca en una celda de adsorción que se acopla al sistema de vacío ($\sim 10^{-5}$ torr) y al sistema óptico del espectrómetro IR. Posteriormente la muestra se somete a un proceso de reducción insitu con el siguiente tratamiento:

- Evacuación a temperatura ambiente por 1 hora a 10^{-5} Torr.
- Introducción de 400 Torr de H_2 y aislamiento de la celda de adsorción del sistema de vacío.
- Incremento de la temperatura ambiente a $400^\circ C$ en 1 hora, la celda se mantiene a $400^\circ C$ durante 2 horas (excepto para catalizadores de Pd, Ru y Ru-Pd los cuales se trataron a $325^\circ C$).

- Evacuación a la misma temperatura por espacio de 1 hora.
- Enfriamiento, en vacío, de la celda de la temperatura de reducción a la ambiente en un lapso de 1 hora.

CAPITULO IV.

RESULTADOS Y DISCUSION.

Los resultados del estudio por espectroscopía infrarroja de la quimisorción de monóxido de carbono sobre Pt, Pd, Ru, Ir, Rh, Pt-Pd, Pt-Ru, Pd-Ru, Pt-Ir y Pd-Ir, todos ellos soportados en alúmina con un contenido metálico total del 3%, son presentados y discutidos a continuación:

A. Adsorción de CO sobre $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$.

En la Fig. IV-1 se muestra el espectro infrarrojo de la quimisorción de CO sobre $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ como una función de la cobertura de la superficie.

La adsorción de CO sobre $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ a temperatura ambiente, da dos bandas en 2072 cm^{-1} y 1868 cm^{-1} para superficies metálicas baja o altamente cubiertas. La banda en 2072 cm^{-1} es muy intensa y aguda, mientras que la banda en 1868 cm^{-1} es aguda pero de muy baja intensidad (Fig. IV-1). Usando una celda de gases como referencia conteniendo CO gas, las bandas usuales del CO gaseoso, en

2175 cm^{-1} y 2115 cm^{-1} , son eliminadas. De la misma - Fig. IV-1 puede observarse que la cobertura total de la superficie se obtiene a 25 Torr de CO. La evacuación del sólido no muestra cambios apreciables en la intensidad de las bandas de adsorción del CO, y sólo ligeros desplazamientos (2072-2070 cm^{-1}) son observados cuando la presión es variada de 25 a 150 Torr. Estas bandas a 2070 y 1868 cm^{-1} han sido ya reportadas ampliamente en la literatura por muchos autores, y han sido atribuidas a las formas lineal (2070 cm^{-1}) y puenteada (1868 cm^{-1}) del CO adsorbido (3, 28).

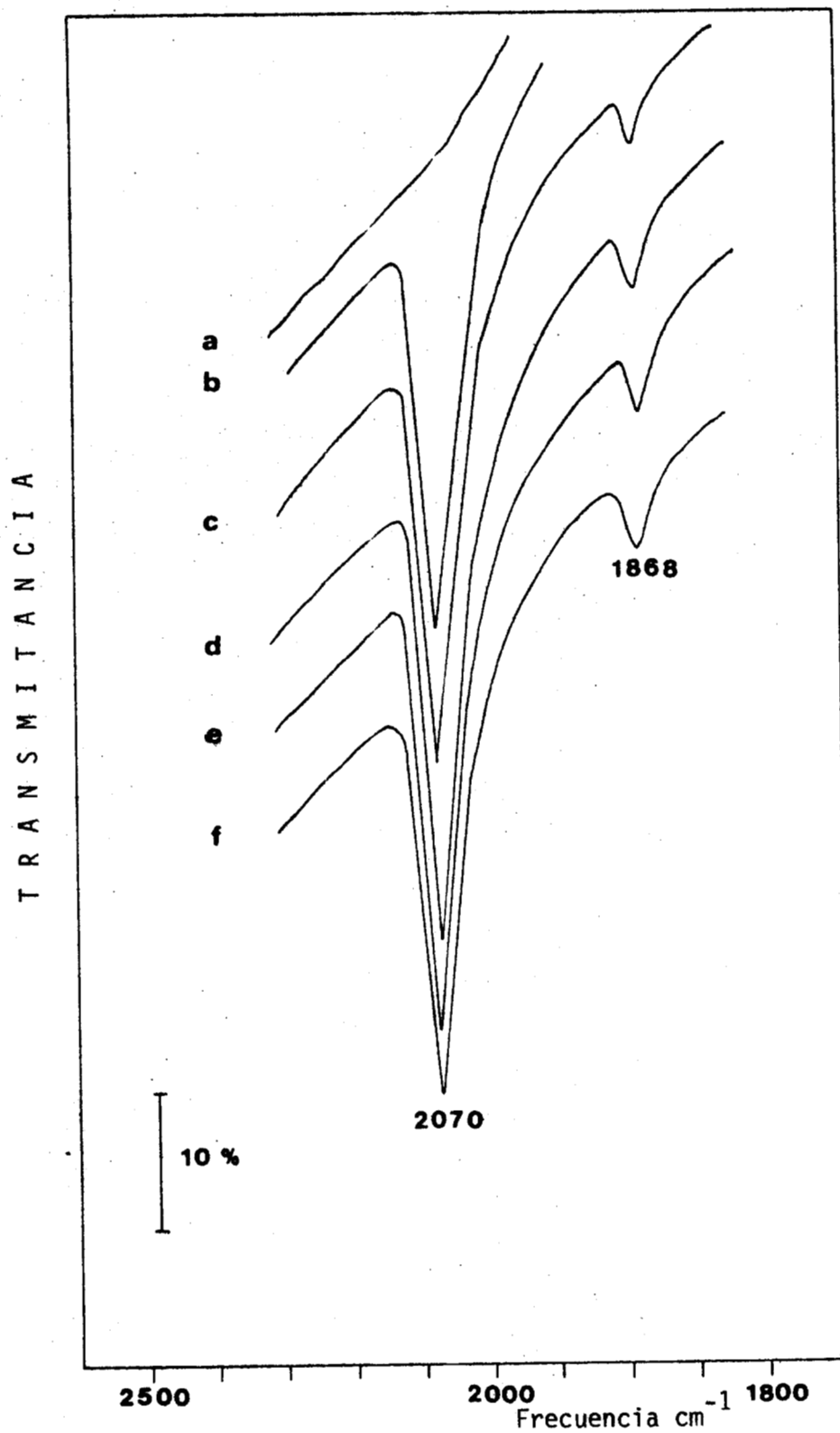


FIG. IV-1 Intensidad de la banda de absorción como una función de la presión de CO, para la adsorción de CO sobre Pt/Al₂O₃.
a) Línea base, b) 25 Torr, c) 50 Torr, d) 75 Torr, e) 100 Torr, f) 150 Torr.

B. Adsorción de CO sobre Pd/Al₂O₃.

La adsorción de CO sobre Pd/Al₂O₃ a temperatura ambiente y bajo presión de CO (Fig. IV-2) muestra dos bandas en 2085 cm⁻¹ y 1934 cm⁻¹. La primera banda es aguda y de mediana intensidad la cual es atribuida a la especie lineal (Pd-CO), la segunda banda es ancha y presenta un hombro pronunciado en 1975 cm⁻¹ el cual aumenta en intensidad a medida que la presión de CO aumenta, estas últimas corresponden al CO adsorbido en forma puenteada (3, 19, 31). Bajo vacío, la banda en 2085 cm⁻¹ desaparece y las correspondientes en 1975 y 1934 cm⁻¹ se forman en una ancha y de baja intensidad centrada en 1934 cm⁻¹. Al igual que con el platino, 25 Torr de CO fueron utilizados para una cobertura total de la superficie.

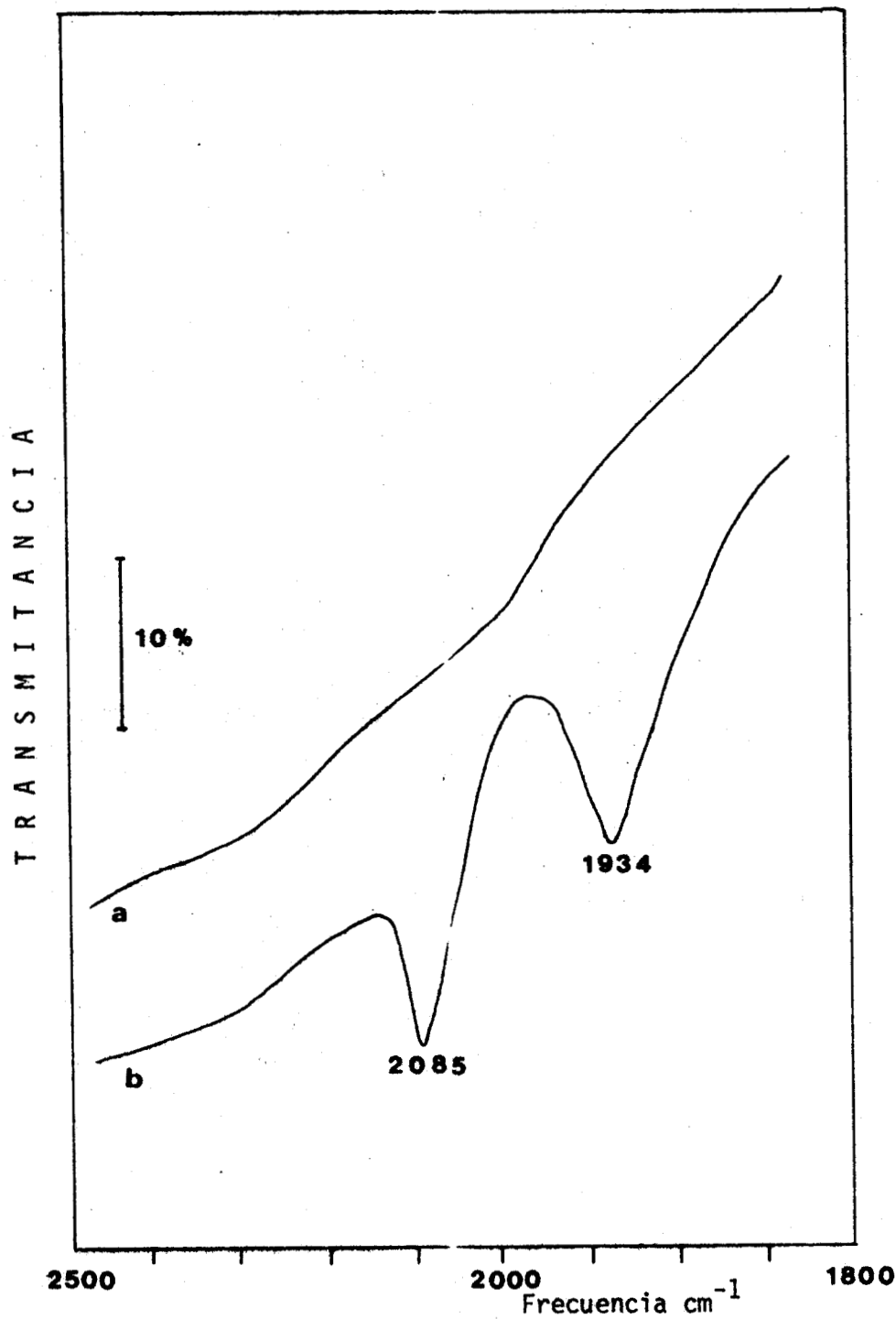


FIG. IV-2 Bandas de absorción para el sistema Pt/Al₂O₃. a) Línea base, b) Sistema bajo presión de CO (25 Torr).

C. Adsorción de CO sobre Ru/Al₂O₃.

Sobre catalizadores de Ru/Al₂O₃, la adsorción de CO muestra la aparición de una banda fuerte en 2072 cm⁻¹, una banda de mediana intensidad a altas frecuencias en 2137 cm⁻¹ y una banda débil hacia el lado de las bajas frecuencias centrada en 2011 cm⁻¹ (Fig. IV-3). Siguiendo los estudios descritos por Brown y González en un artículo previo (66), se ha hecho la siguiente asignación de bandas para el catalizador en cuestión: la banda en 2011 cm⁻¹ ha sido asignada a γ (CO) de CO adsorbido linealmente sobre un sitio superficial de Ru, la banda en 2072 cm⁻¹ se asigna a la γ (CO) para el CO adsorbido sobre un sitio superficial de Ru el cual se encuentra perturbado por átomos de oxígeno vecinos y la banda en 2137 cm⁻¹ es asignada a la γ (CO) para el CO adsorbido sobre un sitio superficial de RuO. La evacuación en este sistema monometálico, no cambia la intensidad ni la forma de las bandas aunque sí puede llegar a cambiar ligeramente la posición de las mismas no más de 3 cm⁻¹ (2072-2075 cm⁻¹, 2137-2140 cm⁻¹ y 2011-2014 cm⁻¹), a tiempos más o menos prolongados de evacuación.

TRANSMITANCIA

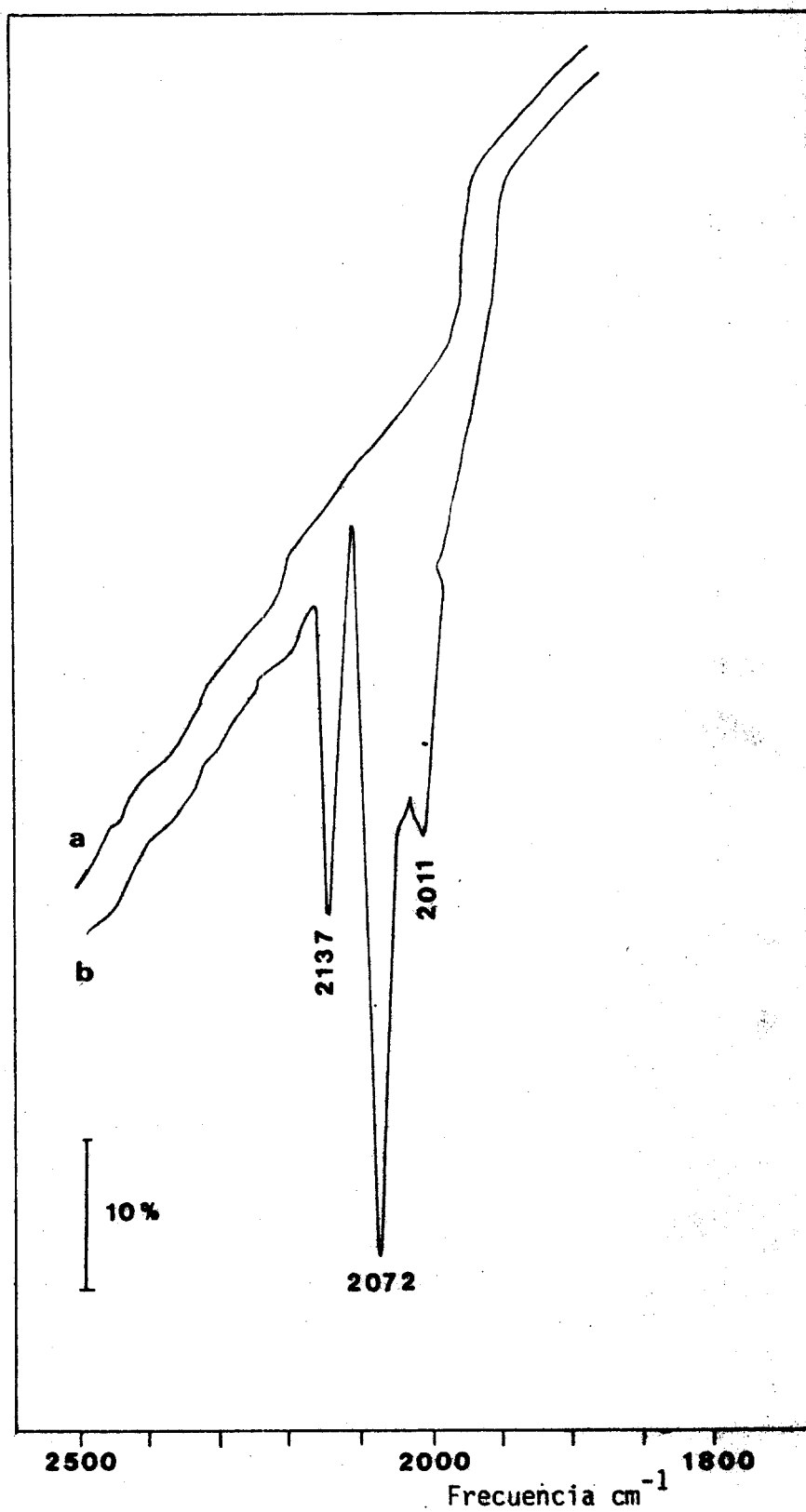


FIG. IV-3 Bandas de absorción para el sistema $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$. a) Línea base, b) Sistema después de 15 min. de evacuación (10^{-5} Torr).

D. Adsorción de CO sobre Ir/Al₂O₃.

Cuando el CO es adsorbido sobre muestras reducidas de Ir, es observada una banda ancha y de mediana intensidad centrada en 2058 cm⁻¹ con un hombro sobre el lado de las bajas frecuencias alrededor de 2006 cm⁻¹. La intensidad de la banda varía ligeramente con la presión de CO (10-20 Torr) mostrando a altas presiones de CO una posible componente en 2069 cm⁻¹ (Fig. IV-4).

La evacuación de la celda durante un lapso de 15 min. muestra variación ni en la posición ni en la intensidad de la banda: la exposición prolongada del catalizador en 15 Torr de CO (14 hrs.) origina una desplazamiento de la banda de 2058 cm⁻¹ a 2065 cm⁻¹ manteniendo un hombro pronunciado a 2006 cm⁻¹. La subsecuente evacuación por un lapso de 1:30 hrs., retorna la posición de la banda al hombro en 2058 cm⁻¹ y 2006 cm⁻¹ respectivamente. El trabajo desarrollado por Howe (42) sugiere, por comparación de las bandas correspondientes a la adsorción de carbonilos de Iridio del tipo Ir₄(CO)₁₂, una interacción fuerte del monóxido de carbono con átomos de Ir superficiales generando una especie lineal de tipo Ir-CO la cual debe vibrar por encima de los 2000 cm⁻¹ como se

ha sido mencionado. Este hecho ha sido corroborado - por Lynds (43) para la adsorción de CO sobre catalizadores convencionales de Iridio soportado. La frecuencia de vibración del CO quimisorbido es relativamente insensible a la variación en el tamaño del cristal (64).

La banda de baja frecuencia (2006 cm^{-1}) no es posible asignarla en función de una especie puenteada puesto que estas especies generalmente tienen frecuencia de vibración por debajo de 2000 cm^{-1} .

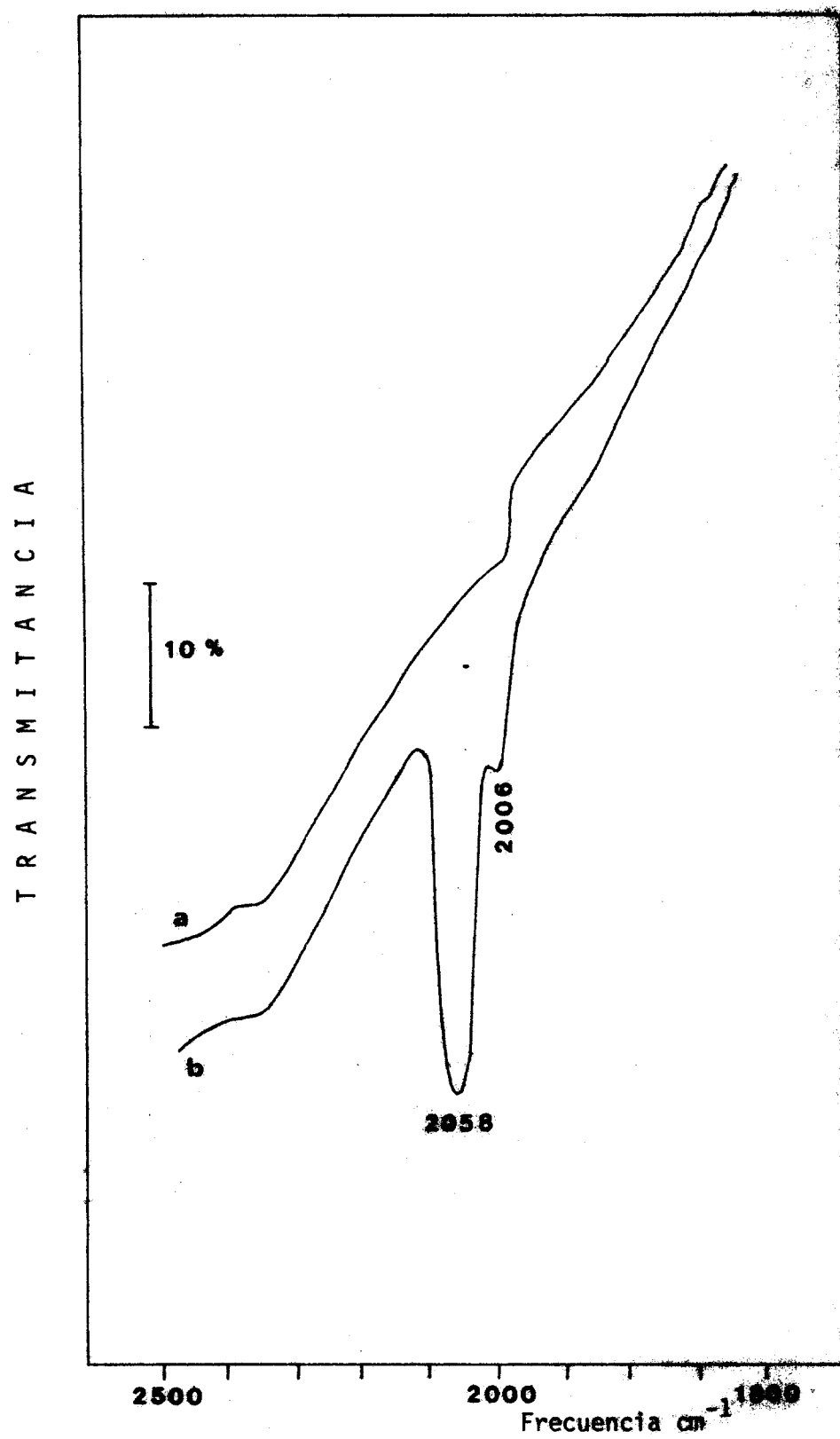


FIG. IV-4 Bandas de absorción para el sistema Ir/Al₂O₃. a) Línea base, b) Sistema después de 15 min. de evacuación (10⁻⁵ Torr).

E. Adsorción de CO sobre Rh/Al₂O₃.

El espectro infrarrojo del monóxido de carbono ~~adsorbi-~~do sobre Rh/Al₂O₃ (Fig. IV-5) muestra una banda intensa y aguda en 2103 cm⁻¹ con una banda componente en 2071 cm⁻¹, una banda de mediana intensidad centrada en 2048 cm⁻¹ y una banda ancha y de mediana intensidad en 1770 cm⁻¹. Por evacuación, se observa que mientras la banda en 2103 cm⁻¹ no cambia en ninguna forma, las bandas en 2071 cm⁻¹ y 2048 cm⁻¹ son desplazadas a frecuencias menores, esto es, en 2063 y 2032 cm⁻¹ respectivamente. La banda ancha centrada en 1770 cm⁻¹ se ve inafectada por el proceso de evacuación. Siguiendo los resultados reportados por Primet (46) tenemos la siguiente asignación de bandas: las dos bandas anchadas en 2103 cm⁻¹ y 2032 cm⁻¹ son atribuidas respectivamente a los modos de vibración asimétrica y simétrica de complejos dicarbonílicos de rodio metálico del tipo Rh $\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{Rh} \\ \diagup \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$. La banda en 2063 cm⁻¹ es atribuible a especies lineales Rh-CO, las bandas que se sitúan en el intervalo de 1920-1760 cm⁻¹ pueden ser asignadas a especies multicéntricas, luego entonces, la banda obtenida en bajas frecuencias en 1770 cm⁻¹ corresponde a la especie $\begin{smallmatrix} \text{Rh} \\ \diagup \\ \text{Rh} \end{smallmatrix} \text{CO}$.

Estas asignaciones pue-en ser hechas cuando el tamaño del cristal se encuentra entre 5 y 20 Å de diámetro ya que estos diámetros son altamente útiles de formar especies $\text{Rh}(\text{CO})_2$. Cuando el tamaño de partícula es 20 Å, estas especies no son observadas: sólo las formas lineales y multicéntrica son detectadas.

Esto pone de manifiesto que la adsorción de CO sobre Rh es más compleja que sobre platino o paladio soportados. Para el Rh es claro, que la naturaleza del CO adsorbido depende fuertemente del tamaño de partícula metálica.

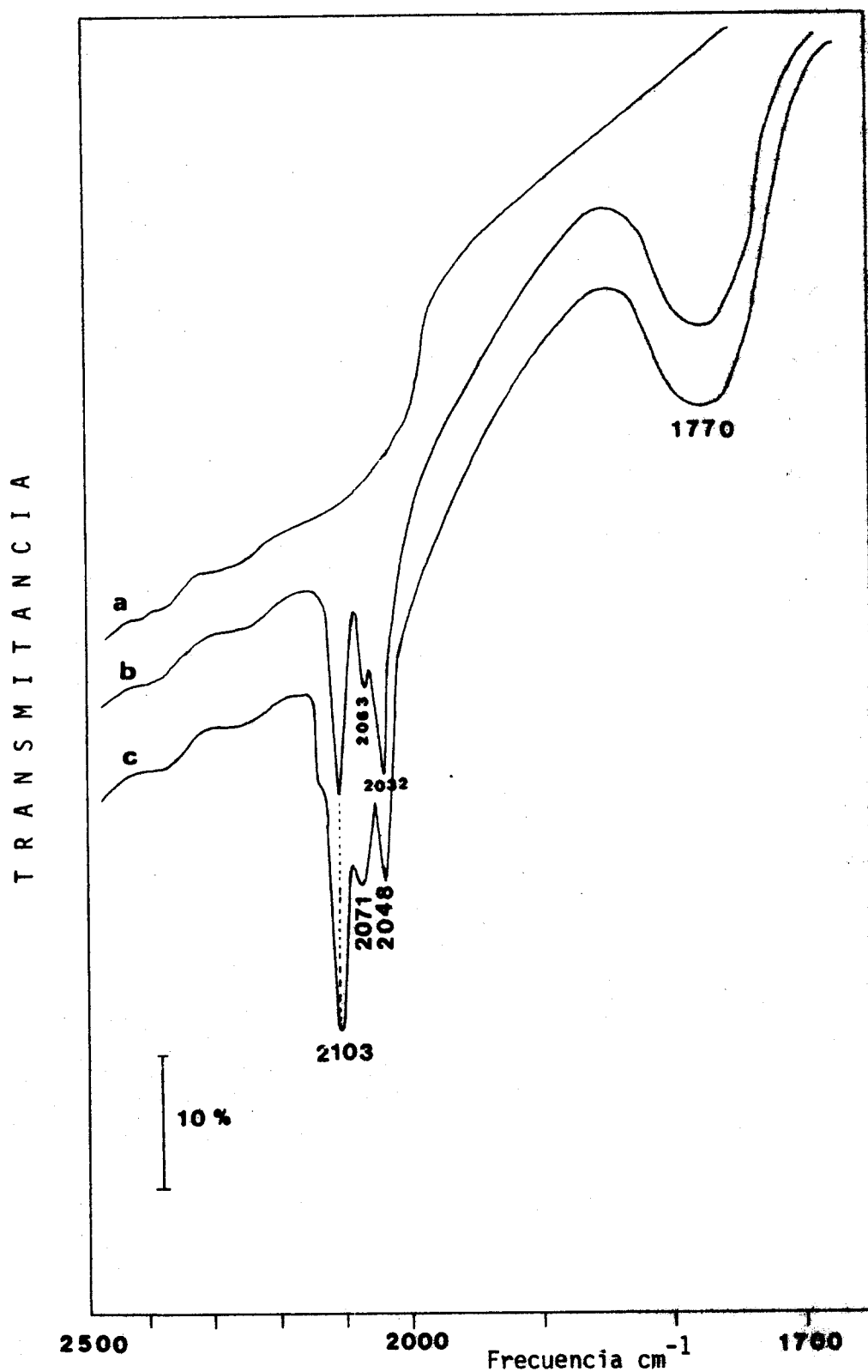


FIG. IV-5 Espectro infrarrojo de CO adsorbido sobre Rh/Al₂O₃. a) Línea base, b) Sistema después de 15 min. de evacuación (10⁻⁵ Torr), c) Sistema bajo presión de CO (10 Torr).

F. Adsorción de CO sobre Pt-Pd/Al₂O₃.

Para el catalizador bimetálico Pt-Pd/Al₂O₃, la adsorción de CO a temperatura ambiente y a 25 Torr de CO, se observaron dos bandas en 2095 y 1934 cm⁻¹. La primera banda es ancha y simétrica de mediana intensidad la cual presenta un hombro en 2063 cm⁻¹ (Fig. IV-6). La anchura de esta banda puede ser resultado de una sobreposición de dos bandas: La correspondiente al Pt y la del Pd. Bajo vacío, el mismo espectro infrarrojo (Fig. IV-7) muestra una banda simple en 2066 cm⁻¹.

La banda centrada en 1934 puede ser atribuida por comparación con el espectro del Pd/Al₂O₃ (parte B), a la especie puenteada del CO adsorbido sobre dos átomos de Pd.

De la Fig. IV-7 puede deducirse que la banda resistente al vacío (2066 cm⁻¹) puede ser atribuida a la adsorción de CO sobre átomos de platino y desplazada hacia bajas frecuencias. La banda de absorción de CO reportada en 2095 cm⁻¹, la cual no es persistente bajo vacío, puede ser atribuida al CO adsorbido sobre paladio, desplazada hacia altas frecuencias. El desplazamiento en la $\nu(\text{CO})$ de la banda correspondiente al Pd en los catalizadores

bimetálicos Pt-Pd hacia altas frecuencias (2085-2095 cm^{-1}) y la del Pt hacia bajas frecuencias (2070 - 2066 cm^{-1}) - puede ser relacionado con una variación en la densidad electrónica de los átomos metálicos. Esta densidad es - mucho menor para Pd y mayor para Pt en los catalizadores bimetálicos Pt-Pd, que para los catalizadores monometálicos de Pt y Pd.

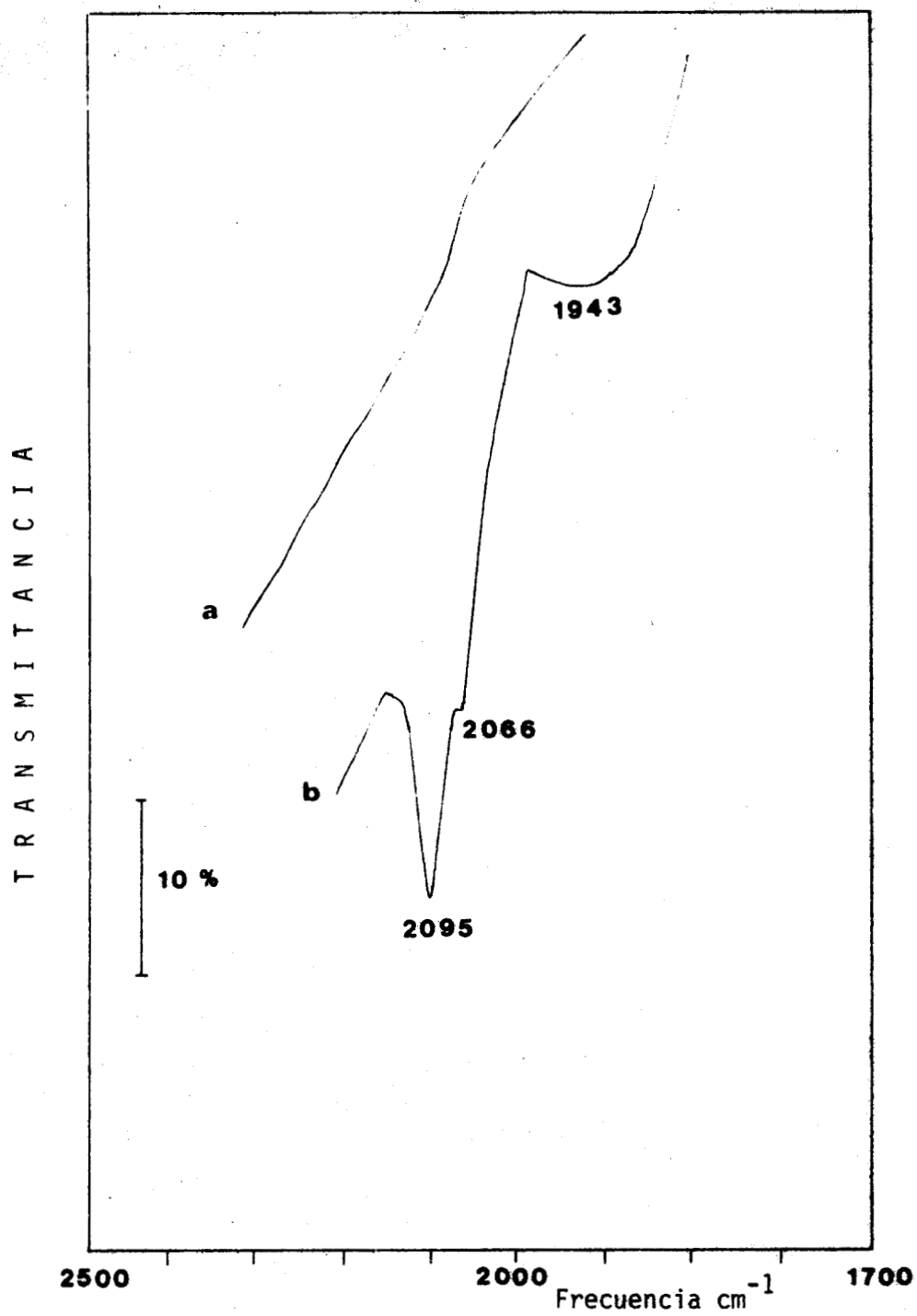


FIG. IV-6 Espectro infrarrojo de CO adsorbido sobre Pt-Pd/Al₂O₃.
a) Línea base, b) Sistema bajo presión de CO (25 Torr).

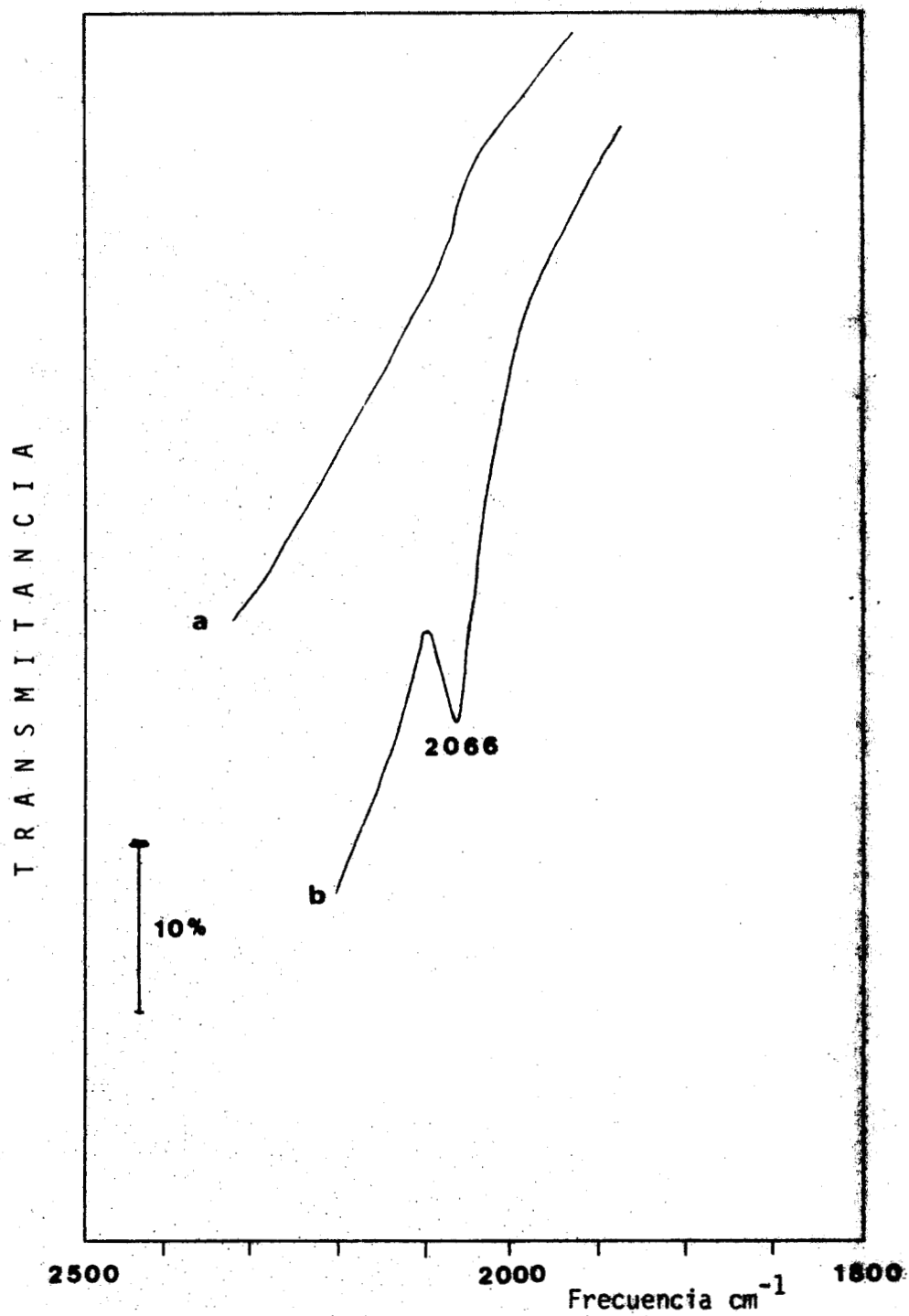


FIG. IV-7 Espectro infrarrojo de CO adsorbido sobre Pt-Pd/Al₂O₃.
a) Línea base, b) Sistema después de 15 min. de evacuación (10⁻⁵ Torr).

G. Adsorción de CO sobre Ru-Pt/ Al_2O_3 y
Ru-Pd/ Al_2O_3 .

En los catalizadores bimetálicos de Ru-Pt y Ru-Pd soportados, se observó la aparición de dos bandas de absorción de CO en cada uno de los sistemas bimetálicos: una de mediana intensidad en 2140 cm^{-1} y una muy intensa en 2074 cm^{-1} (Fig. IV-8 y IV-9). A bajo vacío no se observa ninguna modificación en las bandas.

En contraste con los resultados obtenidos para los catalizadores bimetálicos de Pt-Pd, ningún desplazamiento en la $\nu(\text{CO})$ de las bandas fue observado, de hecho, los espectros obtenidos resultan ser idénticos a los reportados para los catalizadores monometálicos de Ru, con la única diferencia que la banda situada en 2011 cm^{-1} para el sistema Ru/ Al_2O_3 no es observada en los catalizadores bimetálicos de Ru-Pt y Ru-Pd.

Por comparación con los resultados obtenidos para las mismas muestras bimetálicas de Ru en medidas de actividad y dispersión (47), hemos podido comprobar la existencia de un posible englobamiento por parte del Ru hacia el Pt

o Pd, generando cristales en donde el espesor de la cubierta de Ru es del orden de $50 \text{ \AA}$, motivo por el cual el efecto electrónico del Pt o Pd sobre el Ru no es observado en la superficie de estos cristales. Esta hipótesis es apoyada por la identidad de espectros entre las muestras bimetálicas de Ru-Pt y Ru-Pd con relación a las muestras monometálicas de Ru/ Al_2O_3 .

TRANSMITANCIA

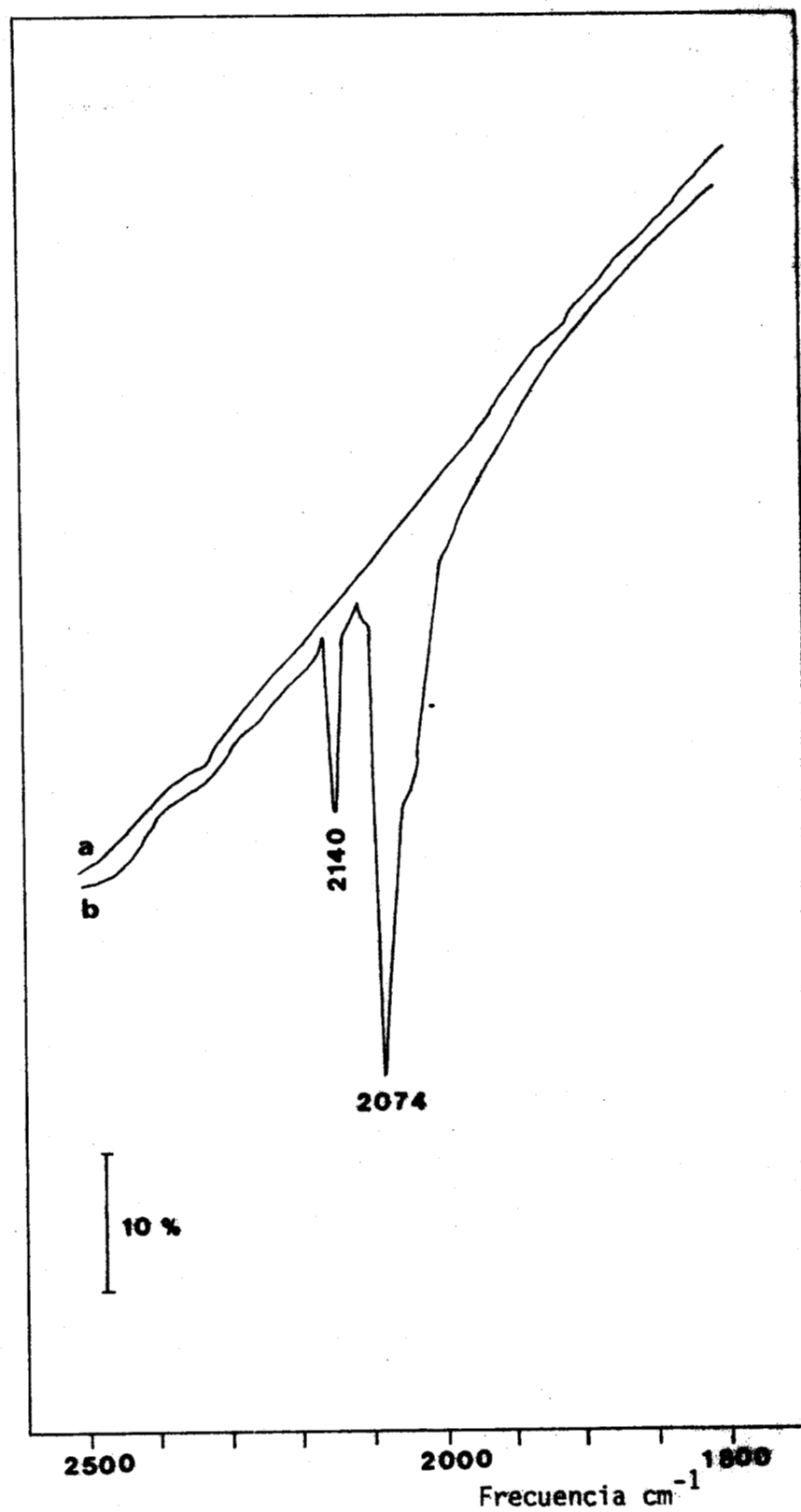


FIG. IV-8 Bandas de absorción para el sistema Ru-Pt/Al₂O₃. a) Línea - base, b) Sistema después de 15 min. de evacuación (10⁻⁵ Torr).

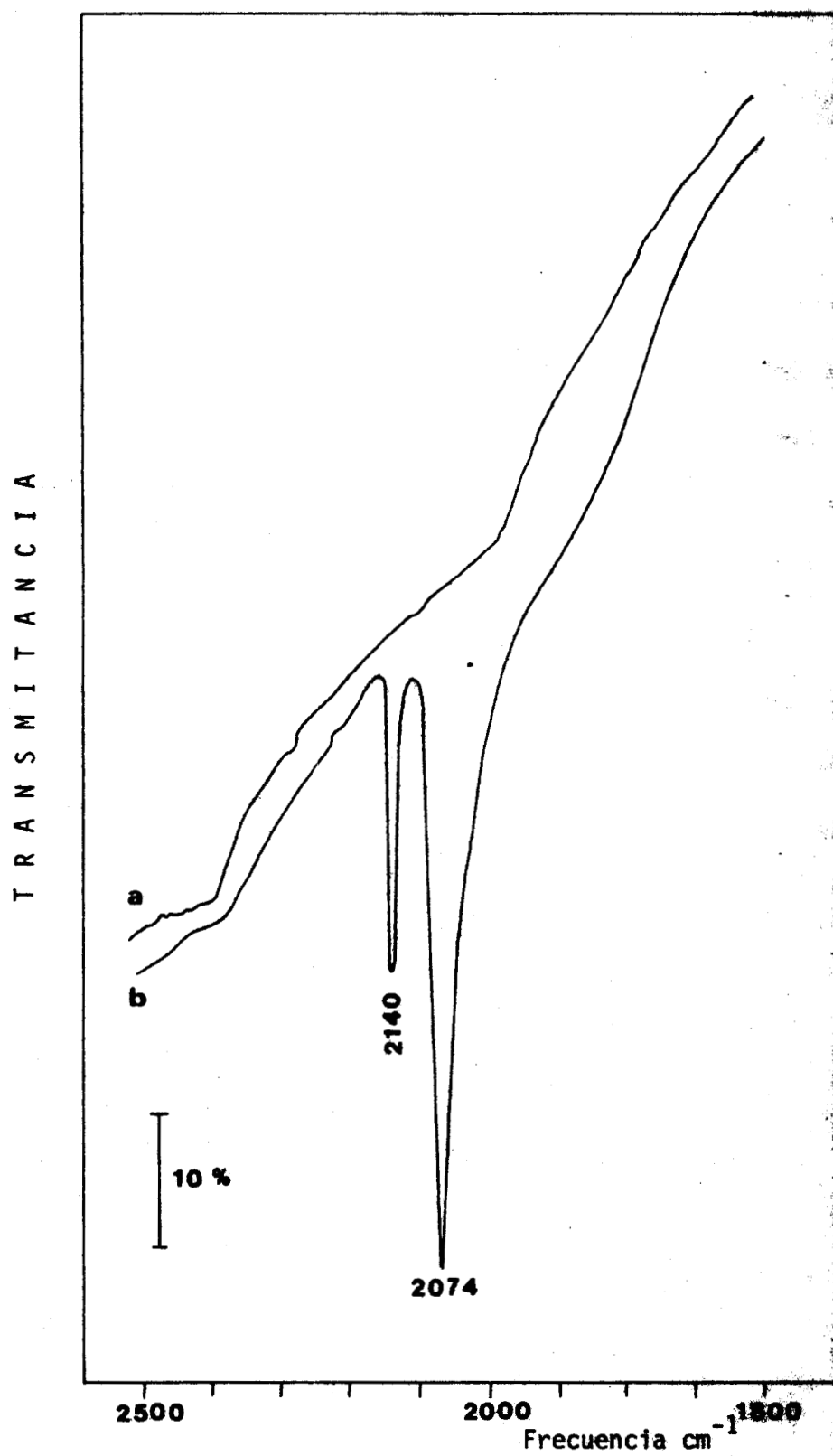


FIG. IV-9 Bandas de absorción para el sistema Ru-Pd/Al₂O₃. a) Línea base, b) Sistema después de 15 min. de evacuación (10^{-5} Torr).

H. Adsorción de CO sobre Ir-Pt/ Al_2O_3 e
Ir-Pd/ Al_2O_3 .

1. Ir-Pt/ Al_2O_3

En el espectro observado en estos catalizadores bimetálicos, se aprecia una sola banda ancha e intensa centrada en 2070 cm^{-1} con un hombro sobre el lado de las bajas frecuencias en 2058 cm^{-1} (Fig. IV-10). La intensidad de la banda varía ligeramente con el aumento de presión de CO (5-50 Torr) sin modificarse la posición y forma de la misma. La evacuación sobre la misma muestra desplaza la banda y el hombro hacia frecuencias menores, 2060 cm^{-1} y 2046 cm^{-1} respectivamente.

2. Ir-Pd/ Al_2O_3

El espectro infrarrojo obtenido para catalizadores bimetálicos de Ir-Pd, muestra una banda ancha e intensa centrada en 2087 cm^{-1} con un hombro situado a bajas frecuencias en 2061 cm^{-1} y, una banda de baja intensidad en 2021 cm^{-1} (Fig. IV-11). Las bandas no se ven modifi cadas en posición aunque sí en intensidad cuando la presión de CO es aumentada. La evacuación causa la dismi-

nución pronunciada en la intensidad de todas las bandas aunque no se observan efectos en la frecuencia.

Ambos sistemas están siendo todavía objeto de estudio, en este Laboratorio, con el fin de elucidar las especies presentes en la quimisorción de CO.

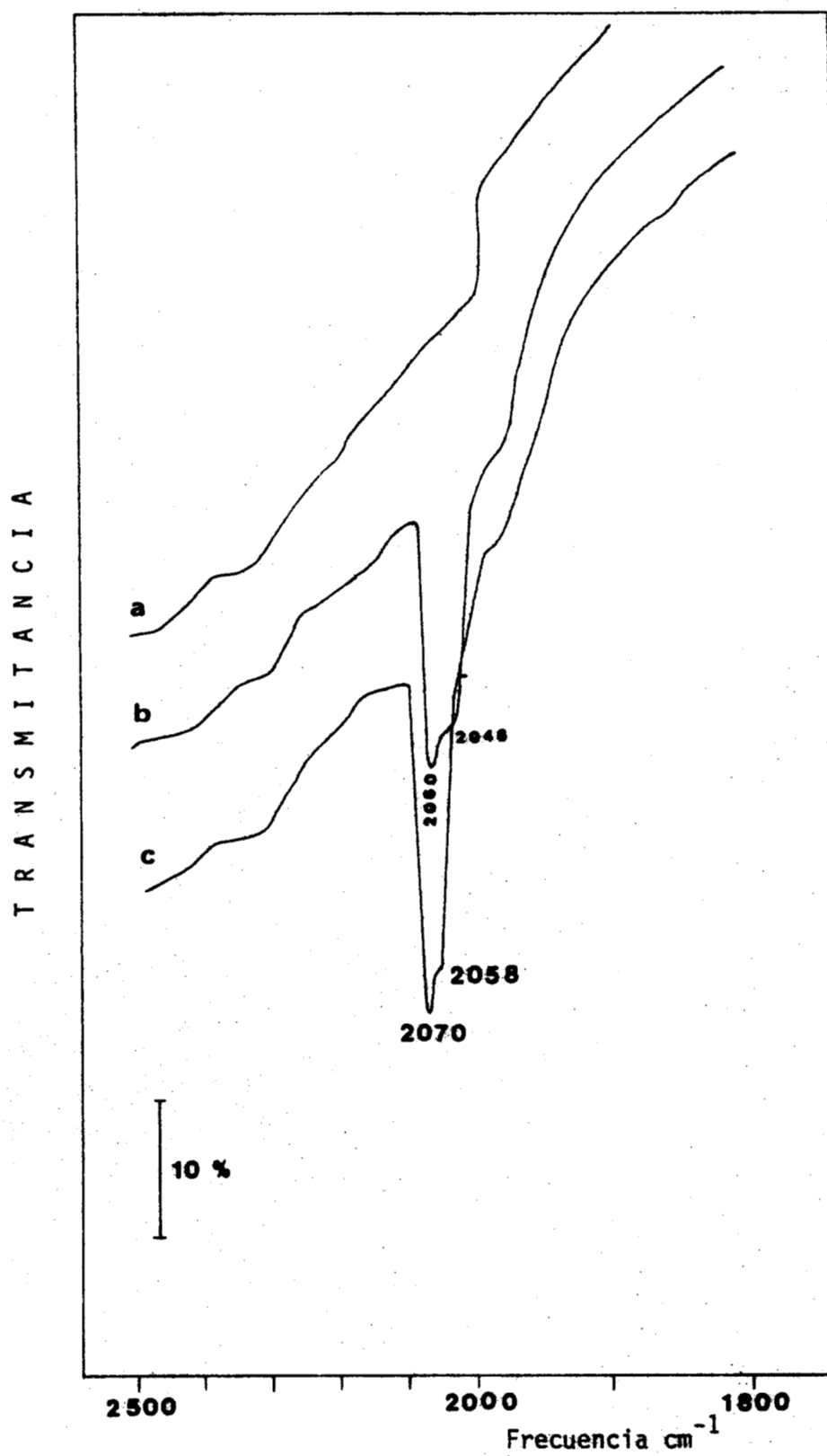


FIG. IV-10 Bandas de absorción para el sistema Ir-Pt/ Al_2O_3 . a) Línea base, b) Sistema después de 15 min. de evacuación (10^{-5} Torr), c) Sistema bajo presión de CO (25 Torr).

TRANSMITANCIA

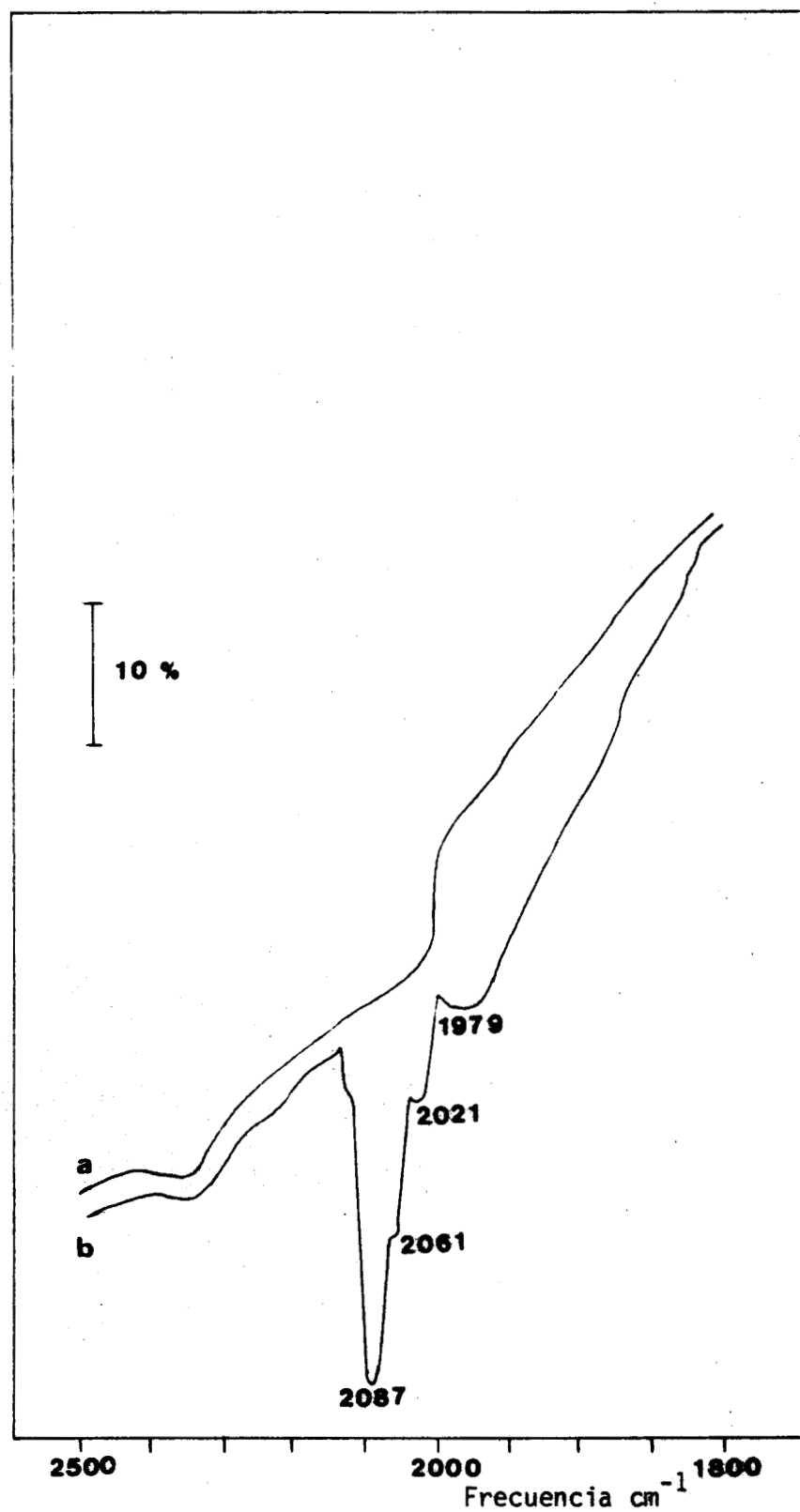


FIG. IV-11 Bandas de absorción para el sistema Ir-Pd/Al₂O₃. a) Línea base, b) Sistema después de 15 min. de evacuación (10^{-5} Torr).

CONCLUSIONES

Los resultados de este trabajo muestran que, mediante la técnica de espectroscopía infrarroja, es posible investigar más detalladamente la constitución microscópica de la superficie es los sistemas catalíticos tanto monometálicos como simetálicos, puesto que ni las técnicas de actividad dispersión o microscopía electrónica han podido dilucidar de una manera clara y certera la naturaleza íntima de las superficies catalíticas en cuestión. La espectroscopía de absorción en el infrarrojo ha dado al estudio de la química de superficies uno de los medios más directos para observar las interacciones y perturbaciones que ocurren en la superficie durante la adsorción. Una prueba de ello puede destacarse en la basta literatura concerniente a esta técnica (3, 19, 74). En el caso particular de nuestro estudio, su aplicación nos ha llevado a las siguientes conclusiones:

En el sistema bimetálico Pt-Pd, las variaciones de las bandas de absorción, con respecto a las muestras monometálicas, implican que en la superficie del sistema Pt-Pd, están presentes ambos metales. En un trabajo desarrolla-

do anteriormente en este laboratorio (68) concerniente a la actividad catalítica del catalizador Pt-Pd, se muestra que la velocidad de hidrogenación del benceno y alquilbencenos es menor para los catalizadores bimetálicos que para los catalizadores monometálicos. La disminución de la actividad para los primeros podría relacionarse a una modificación electrónica de los átomos de Pt y Pd, como se muestra en el estudio infrarrojo reportado en este trabajo. De esto se propone que el Pd ($E_i=192$ Kcal/g mol) puede formar con Pt ($E_i=207$ Kcal/g mol) un "complejo de transferencia de carga". El cambio en la actividad catalítica, puede ser el resultado de la formación de especies de Pd deficientes en electrones y de Pt ricas en electrones, adquiriendo el Pd una configuración electrónica similar a la del Rh y el Pt una similar a la del Au. El resultado neto para los catalizadores bimetálico Pt-Pd será una disminución de la actividad. Resultados experimentales obtenidos en este laboratorio, muestran que el Rh es más activo que el Pd y el Au es inactivo en reacciones de hidrogenación.

Por lo tanto, se concluye que en los catalizadores Pt-Pd se forman dos especies modificadas electrónicamente y posiblemente sean las responsables de la disminución de la actividad de hidrogenación.

Los resultados presentados para los sistemas bimetálicos Pt-Ru y Pd-Ru nos conducen a suponer, que si bien, la interacción metal-metal está presente, no puede ésta ser generalizada de la misma forma que el sistema tratado - anteriormente, pues se observa claramente que el espectro predominante en estos sistemas corresponde netamente al reportado para el catalizador monometálico de Ru.

Los datos reportados en un trabajo previo (67) afirman - que las variaciones en la actividad catalítica de los sistemas bimetálicos de Ru-Pt se deben fundamentalmente a que tanto el Pt como el Ru presentan un estado electrónico modificado.

Burton y colaboradores (55, 56) proponen que aún en pequeños conglomerados metálicos se puede hablar de segregación en la superficie en base a la consideración física de calor de sublimación de los metales en aleación, en la que establecen que el metal con el menor calor de sublimación es el que con mayor facilidad emigra a la superficie. - Los valores correspondientes al Pt y al Ru son 126.7 Kcal/mol y 141.8 Kcal/mol, respectivamente. Esto indica que en los "clusters bimetálicos", el Pt es el metal que debiera encontrarse en mayor proporción en la superficie;

sin embargo como se mostró en el trabajo de Díaz (67) y se corrobora en el presente estudio, el grado de enriquecimiento no depende exclusivamente del calor de sublimación, sino también, de la relación metálica entre ellos.

Esta afirmación podrá ser confirmada en un trabajo posterior, mediante el estudio por espectroscopía infrarroja del enriquecimiento superficial en sistemas catalíticos bimetálicos Pt-Ru y Pd-Ru.

En cuanto a los sistemas bimetálicos Pt-Ir y Pd-Ir, no se ha llegado aún a una conclusión definitiva, pues la falta de tiempo no permitió la obtención de datos suficientes que nos llevara a dilucidar las especies, formadas durante la quimisorción de CO. Esto se ha dejado para un trabajo posterior.

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

1. Wilson, E.B., Decuis, J.C., and Gross, P.C., "Molecular Vibrations", Mc Graw Hill, New York, 1955
2. Herzberg, G., "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", Van Nostrand, Princeton, N.J., 1945
3. Hair, M.L., "Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry", Marcel Dekker, Inc., New York, 1967
4. Buswell, A.M., Krebs, K., and Rodebush, W.H., J. Am. Chem. Soc., 59, 2603 (1937)
5. Yaroslavskii, N.G., and Terenin, A.N., Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 66, 885 (1949)
6. Yaroslavskii, N.G., Zh. Fiz. Khim., 24, 68 (1950)
7. Yaroslavskii, N.G., and Karyakin, A.V., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 85, 1103 (1952)
8. Kurbatov, L.N., and Newimin, G.G., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 68, 341 (1949)
9. Eischen, R.P., Plinskin, W.A., and Francis, S.A., J. Chem. Phys., 22, 1786 (1954); Eischens, R.P., and Plinskin, W.A., Advan. Catal. Relat. Subj., 10, 1 (1958); Eischens, R.P., Accounts. Chem. Res., 5, 74 (1972)

10. Mc Donald, R.S., J.Phys. Chem., 62, 1168 (1958);
Sheppard, N., and Yates, D.J.C., Proc.Roy.Soc.
(London), A 238, 69 (1956)
 11. Hene, H., and Tompkins, F.C., Proc.Roy.Soc.(London),
292, 460 (1966)
 12. Sucherland, G.B.B.M., and Tutte, W., Nature, 144,
707 (1939)
 13. Coulson, C.A., "Valence", 2nd Ed., p.222,159, Oxford
University Press, London, (1966)
 14. Jones, L.H., J. Chem. Phys., 28, 1215 (1958)
 15. Beck, W., and Nitzschmann, R.E., Z. Naturforsch.,
17b, 577 (1962)
 16. Dahl, L.F., Ishishi, E., and Rundle, R.E., J.Chem.-
Phys., 26, 1750 (1957)
 17. Sheline, R.K., and Pitzer, K.S., J. Amer.Chem.Soc.,
72, 1107 (1950)
 18. Abel, E.W., Quart.Rev., 17, 133 (1963)
 19. Little, L.H., "Infrared Spectra of Adsorbed Species",
Academic Press, London and New York, 1966
-

20. Ward, J.W., "Zeolite Chemistry and Catalysis", Edit., J.A.Rabo., ACS Monograph 171, ACS Washington D.C., - 1976
21. Dalla-Betta, R.A., Boudart, M., Int. Cong. Catal., 111 rd, 2, 1264 (1965)
22. Figueras, F., Gómez, R., Primet, M., Aduan. Chem.Ser., 121, 480 (1973)
23. Taylor, W.F., Yates, D.J.C., Sinfelt, J.H., J.Phys. Chem., 68, 2962 (1964)
24. Taylor, W.F., Yates, D.J.C., Sinfelt, J.H., J. of Catal., 4, 374 (1965)
25. Shuit, G.C.A., and Van Reijen, L.L., Aduan. Catalysis, 10, 242 (1956)
26. Hoang-Van, C., Michel, C., Teichner, S.J., and Bozon-Verduraz, F., Sump. Ibero Americano de Catal., Vith, pag.70, Ríó de Janeiro, (1978)
27. Germain, J.E., in "Catalytic Conversion of Hydrocarbons", Academic Press, New York, 1969
28. Primet, M., Basset, J.M., Mathieu, V., and Prettree, M., J. Catal., 29, 213 (1973)

29. Abel, E.W., Quart. Rev. Che. Soc., 11, 133 (1963)
30. Kautaradze, N.N., and Sokolova, N.P., Zh.Fiz.Khim., 40, 2957 (1966)
31. Palazov, A., Chang, C.C., and Kokes, R.J., J.Catal., 36, 338 (1975)
32. Primet, M., Dalmon, J.A., and Martin, G.A., J. Catal., 46, 25 (1977)
33. Blyholder, G., J.Phys.Chem. 68, 2772 (1964)
34. Blyholder, G., and Allen, M.C., J.Amer.Chem.Soc., - 91, 3158 (1969)
35. Heyne, H., and Tompkins, F.C., Trans. Faraday Soc., 63, 1274 (1967)
36. Queau R., and Poilblanc, R., C.R.Acad.Sci.Paris 274C, 337 (1972); Queau R., and Poilblanc, R., J.Catal. 27, 200 (1972)
37. Garland, C.W., Lord, R.C., and Troiano, P.F., J.Phys. Chem. 69, 1188 (1965)
38. Brown, M.F., and Gonzalez, R.D., J.Phys.Chem. 80, 1731 (1976); Brown, M.F., and Gonzalez, R.D., J.Catal. 44, 477 (1976); Brown, M.F., and Gonzalez, R.D., J.Catal. 47, 333 (1977)

39. Dalla-Betta, R.A., J.Phys.Chem., 79, 2519 (1975)
 40. Darensbourg, D.J., and Eischens, R.P., Proc. Int. Cong. Catal., 5 th, 1972, 1, 21-371 (1972)
 41. Jonhson, M.F.L., Catal., 39, 487 (1975)
 42. Russell, F.H., J. Catal., 50, 196 (1977)
 43. Lynds, L., Spectrochim. Acta 20, 1369 (1964)
 44. Yang, A.C., and Garland, C.W., J.Phys.Chem., 61, 1504 (1957)
 45. Peri, J.B., Discussions Faraday Soc., 41, 121 (1966)
 46. Primet, M., J.Chem.Soc. Faraday Trans. I, 74, 2570(1978)
 47. Maestas, S., and Flanagan, T.B., J.Phys.Chem. 77, 850 (1973)
 48. Sinfelt, J.H., Accounts of Chemical Research, 10, 15(1977)
 49. Sinfelt, J.H., Carter, J.L., and Yates, D.J.C., J.Catal. 29, 278 (1973); Sinfelt, J.H., Carter, J.L., and Yates, D.J.C., J.Catal. 24, 283 (1972)
 50. Swift, H., Lutins, F., and Kehl, W., J.Phys.Chem. 69, 3268 (1965)
-

51. Sachtler, W.M.H., Catal.Rev.Sci.Eng., 14(2), 193(1976)
52. Kluksdahl, H.E., U.S. Pat. 3415737 (1968)
53. Sinfelt, J.H., J.Catal. 29, 308 (1973)
54. Sachtler, W.M.H., Catal.Rev.Sci.Eng., 14(2), 193(1976)
55. Burton, J.J., Hayman, E., and Fedak, D.G., J.Catal. 37, 106 (1975)
56. Burton, J.J., and Hayman, E., J.Catal., 37, 114 (1976)
57. Sachtler, W.M.H., Vide (Paris), 28, 164 (1973)
58. Soma-Noto, Y., and Sachtler, W.M.H., J.Catal. 32, 315(1974)
59. Brown, M.F., and Gonzalez, R.D., J.Catal., 48, 292(1977)
60. Peri, J.B., J.Catal. 52, 144 (1978)
61. Mathieu, M.V., and Pichat, P., in "La Catalyse au Laboratoire et dans l'Industrie", p.319 Masson, Paris, 1967
62. Santacesaria, E., and Gelosa, E., Ind.Eng.Chem., Prod. Rev.Dev. 16, 45 (1977)
63. Santacesaria, E., Carra, S., and Adami, J., Ind.Eng.Chem., Prod.Rev.Dev. 16, 41 (1977)

64. Primet, M., Basset, J. M., Garbowski, E., and Mathieu, M. V., J. Amer. Chem. Soc. 97, 3655 (1975)
65. Nakamoto, K., "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Wiley, New York, 1970
66. Brown, M. F., and Gonzalez, R. D., J. Phys. Chem., 80, 1731 (1976)
67. Diaz, G. G. A., "Hidrogenación de Benceno e Hidrogenolisis de Ciclopentano en Catalizadores Bimetálicos Pt-Ru Soportados en Alúmina", Tesis de Maestría, U.A.M.-Izt. 1979
68. Gómez, R., Del Angél, G., y Corro, G., J. Catal. Submitted.
69. Dalmon, J. A., Primet, M., Martin, G. A., and Imelik, B., Surface Sci., 50, 95 (1975); Primet, M., Mathieu, M. V., and Sachtler, M. H., J. Catal. 44, 324 (1976)
70. Sinfelt, J. H., Platinum Metal Review, 20, 4 (1976)
71. Summers, J. C., Hedegus, L. L., J. Catal. 51, 185 (1978)
72. Vannice, M. A., Garten, R. L., J. Mol. Catal. 1, 201 (1975/76)
73. Betizean, C., Lederg, G., Mausel, R., Balivar, C., Charcosset, H., Frety, R., and Tourayan, L., J. Catal. 45, 179 (1976)