

# ESTUDIO ROENTGENOGRAFICO Y TERMODINAMICO DE LA EXISTENCIA DE CRISTALES MIXTOS EN LOS SISTEMAS $LaC_2$ - $YC_2$

Vladimír Kohout\*  
Bohumil Hájek\*  
Vratislav Jemr\*

## RESUMEN

Se obtienen los calores de reacción para la formación de cristales mixtos en el sistema  $LaC_2$ - $YC_2$  de las mediciones de las presiones de equilibrio durante la carborreducción. Los valores positivos de los calores de reacción son consistentes con los estudios de difracción de rayos X de los productos de reducción carbotérmica de los óxidos, donde la formación de los cristales mixtos de dicarburos  $(La,Y)C_2$  fue solamente observada alrededor de las dos regiones por encima del 25 % mol de cada uno de los componentes minoritarios. La composición de los productos gaseosos de la hidrólisis de los cristales mixtos  $(La,Y)C_2$  corresponde a los productos de la hidrólisis de los dicarburos. No se detectó metano en muestras con bajo contenido de Yttrio.

## INTRODUCCION

Los dicarburos de tierras raras  $MC_2$  son todos dimórficos; las modificaciones tetragonales de baja temperatura del tipo  $CaC_2$  se transforman en modificaciones cúbicas a temperaturas más altas. Las temperaturas de transformación se incrementan con el decrecimiento del tamaño atómico del metal. Mientras más pequeño sea el tamaño atómico (1) más grandes serán los esfuerzos esperados en una estructura cúbica que contiene los grupos  $C_2$  apretujados. Para  $LaC_2$  y  $YC_2$  las temperaturas de transformación son 1060 y 1300 °C respectivamente (2).

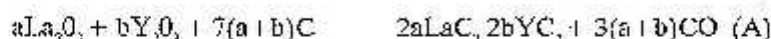
\* Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Tecnología Química de Praga, 16 628 Praha 6 Checoslovaquia.

\*\* Traducción por: Ing. M. So Arriésulo Centeno H.

## EXPERIMENTAL

Primero se prepararon mezclas de óxidos para carboreducción. Mezclas de  $Y_2O_3$  y  $La_2O_3$  de alta pureza (99.9 %) fueron disueltas en cantidades mínimas de ácido nítrico, y diluidas. Los hidróxidos se precipitaron con amoníaco al 10 %, se filtraron y posteriormente se calentaron en un crisol de platino a  $1000^\circ C$  por 10 horas. Los productos fueron analizados para La y Y y caracterizados con sus patrones por difracción de rayos X.

En el sistema  $La_2O_3$ - $Y_2O_3$ , los cristales mixtos se forman solamente alrededor de las regiones por encima del 30% mol de cada componente minoritario; los cristales mixtos basados en el  $Y_2O_3$  son cúbicos y los basados en el  $La_2O_3$  son hexagonales. Por ejemplo a una relación molar 1:1 se forma una fase PEROVSKITA rómbrica de  $LaYO_2$ . Las mezclas reactivas para la carboreducción fueron preparadas por mezclado de cristales mixtos de óxidos con carbón granulado negro de 99.99% de pureza en una relación tal que cumpla con la siguiente reacción:



y después de homogenizar, las partículas fueron prensadas en una prensa manual.

La carboreducción fue llevada a cabo en un horno de vacío adaptado de un instrumento Exhalógrafo EA-1. La temperatura fue suavemente incrementada hasta valores preseleccionadas tal que la presión dentro del horno fuera constantemente  $1.3332 \cdot 10^{-2}$  Pa. La carboreducción se llevó a cabo a temperatura de  $1880^\circ C$ , y el tiempo de calentamiento fué de 6 horas. Los cristales mixtos obtenidos tenían un color dorado y un lustre metálico.

Se usó un difractorógrafo Gcigerflex (trabajando con radiación de  $CoK\alpha$ ) para mediciones de difracción de rayos X.

Sufriendo una hidrólisis rápida, los carburos tuvieron un crecimiento veloz en un matraz con bálsamo de Canadá, e inmediatamente se efectuaron mediciones de difracción de rayos X.

En el sistema  $LaC_2$ - $YC_2$ , se forman cristales de dicarburos mixtos alrededor de las dos regiones por encima de un mínimo de 25 mol % del componente minoritario (3), (9). En las regiones medias, siembargo, se observó una mezcla de los dos cristales mixtos tetragonales, Figura 1.

Muestras de dicarburos fueron hidrolizadas con agua a temperatura del laboratorio y los productos gaseosos de la hidrólisis fueron analizados por cromatografía de gases en un instrumento Chrom 41 equipado con un detector de ionización de llama para hidrocarburos y detector de conductividad térmica para hidrógeno.

Los componentes fueron identificados por los métodos internacionales standar y cuantificados por calibración con patrones (5). Los mayores productos de la hidrólisis son acetileno (60-70 % vol) e hidrocarburos  $C_2$  (20-25 % vol). Hidrocarburos mayores  $C_4$  saturados e insaturados e hidrógeno ( 2 % vol ), también están presentes, Tabla 1.

Los productos de la hidrólisis de muestras con mayores contenidos de Ytrio contienen también metano. Estos resultados concuerdan bien con aquellos para la hidrólisis de  $LaC_2$  (6), (10) y  $YC_2$  (6), (8) puros.

Además se midieron las presiones de los gases en equilibrio durante la reducción carbotérmica. Estas mediciones también se llevaron a cabo en el Exhalógrafo. Después de una degasificación completa del horno a  $600^\circ C$  las bombas para la rotación y difusión del aire fueron apagadas, el horno fué cerrado, la temperatura fué elevada, y cuando se estableció el equilibrio se leyó la presión interna en un manómetro de puntero. Cada medición fué repetida cinco veces y se usó el promedio.

La dependencia de la temperatura de la presión de equilibrio e las mezclas reactivas anteriores se puede evaluar

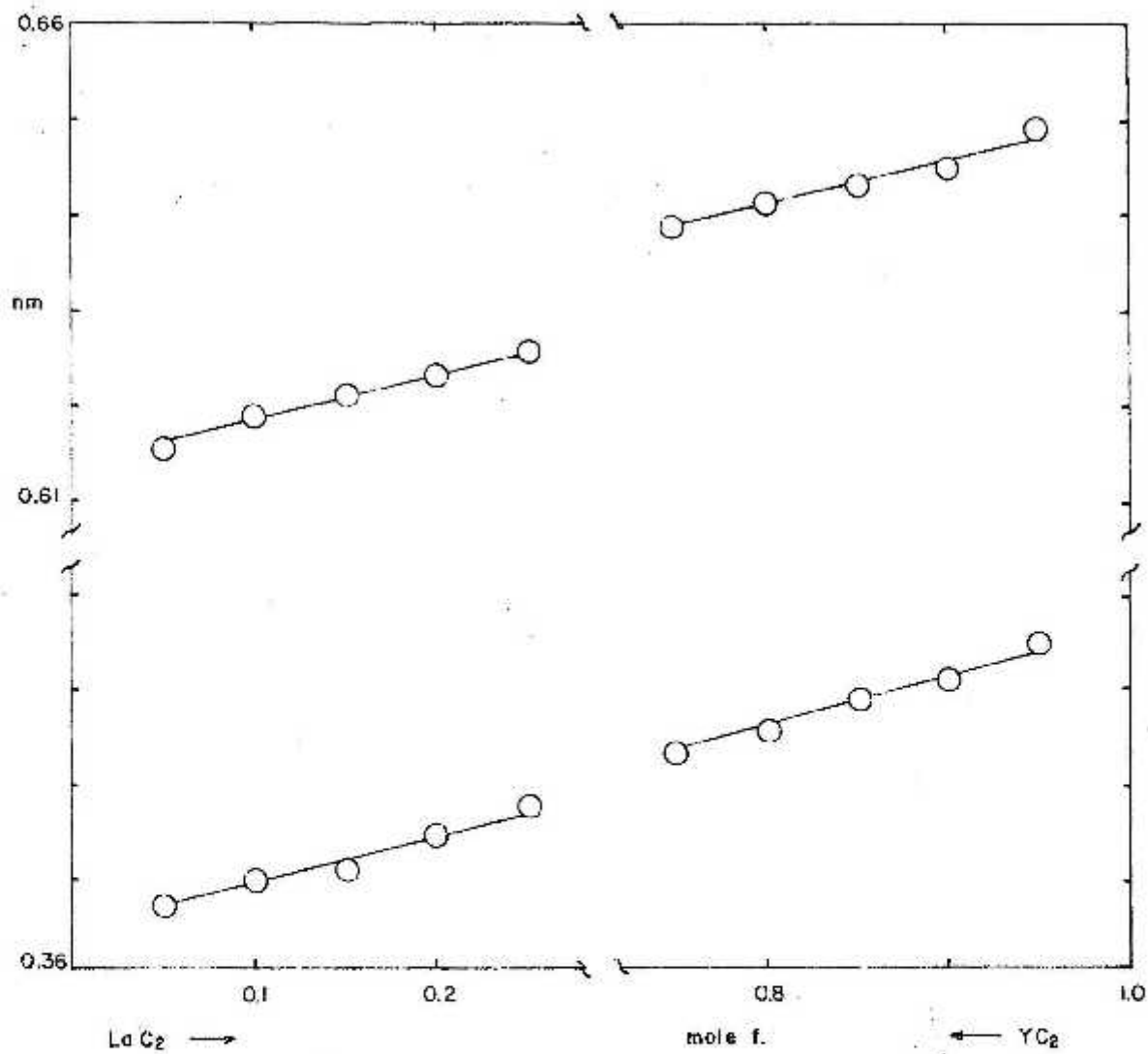


FIGURA 1. Dependencia de los parámetros del enrejado de dicarburos mixtos en los sistemas La-Y-C.

Tabla 1. Composición de productos obtenidos por hidrólisis de dicarburos mixtos de  $La_xY_{1-x}C_2$  con agua a 25 °C.

Producto	contenido % para valores de x					
	0.90	0.85	0.75	0.10	0.15	0.25
Hidrógeno	0.79	1.15	0.82	2.16	10.77	2.35
Metano	-	-	-	0.49	3.87	7.46
Etametileno	17.88	25.64	23.05	23.09	21.65	27.09
Etileno	46.17	67.83	72.02	68.90	60.07	57.31
n-Butano	0.23	0.31	0.26	0.07	0.39	0.12
n-Buteno	2.67	2.23	1.91	2.90	1.49	2.65
Trans-2-Buteno	0.62	0.62	0.64	0.72	0.37	0.70
Cis-2-Buteno	0.56	0.56	0.29	0.58	0.19	0.64
1,3-Butadieno	0.13	0.21	-	0.07	0.12	0.39
1,2-Butadieno	-	0.02	-	-	-	-
1-Butino	0.95	1.43	1.01	1.02	1.08	1.39

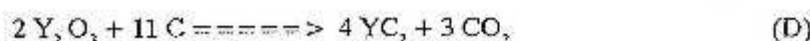
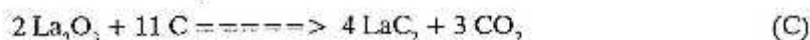
para obtener los calores de reacción para la carborreducción de los cristales mixtos o los dicarburos puros, y estos en conjunto con los calores de mezclado de los óxidos evaluados por análisis del diagrama de fases, pueden ser usados para estimar el calor de mezclado para la formación de cristales mixtos para los dos dicarburos y así evaluar la tendencia a la formación de nuevas fases en el sistema. En vista del hecho de que no están disponibles diagramas de fases ni otros datos de equilibrio para mezclas de los dos dicarburos en cuestión o para otros dicarburos mixtos, esta información es de importancia para estimar la estabilidad de la fase en el sistema  $LaC_2-YC_2$ .

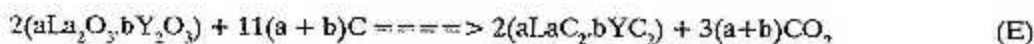
## RESULTADOS Y ANALISIS

Considerando el hecho de que el gas medido fué el dióxido de carbono (el óxido de carbono formado primeramente durante la reducción carbotérmica fué monóxido de carbono; sin embargo, puesto que entre la zona de reacción y el medidor de presión, el CO formado pasa a través de regiones de decrecimiento de temperatura donde está en contacto con grandes áreas que contienen componentes grafiticos de los aparatos, tiene lugar la reacción de desproporciónación :



con una alta conversión, y el gas se mide como dióxido de carbono, el proceso total de la reducción carbotérmica de los óxidos y sus cristales mixtos se escribirá como :





Escogiendo los componentes puros a la temperatura del sistema y a la presión normal como el estado estándar, la constante de equilibrio de la carborreducción es:

$$K_{(C)}, K_{(D)} = P_{CO_2}^{-3}$$

$$K_{(E)} = P_{CO_2}^{-3}(a+b)$$

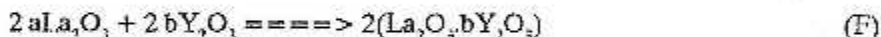
donde

$$P_{CO_2}^* = P_{CO_2}/P_{normal}$$

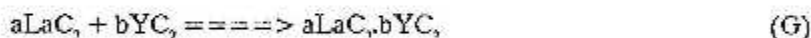
El calor de reacción de la carborreducción puede ser evaluado basado en la reacción isóbara de Van't Hoff para (i):

$$[\partial \ln K_f / T]_p = \Delta H_f / RT^2$$

Sustrayendo los calores de reacción (C) y (D) del calor de la reacción (E) y adicionando el calor de reacción de (F):



el calor de reacción de la formación del carburo:



se obtiene por lo tanto:

$$\Delta H_{(G)} = \Delta H_{(E)} + \Delta H_{(F)} - a\Delta H_{(C)} - b\Delta H_{(D)} \quad (1)$$

Un alto valor negativo de  $\Delta H_{(G)}$  indica una tendencia a la formación de nuevas fases, mientras que valores positivos son indicativos de la ocurrencia de soluciones sólidas en los dicarburos sobre una región limitada de concentraciones.

Los calores de mezclado para los óxidos, por ejemplo, el calor de reacción  $\Delta H_{(F)}$ , no están experimentalmente disponibles; sin embargo se pueden derivar valores aproximados de los diagramas de fases. Asumiendo el comportamiento termodinámico no-ideal más simple para el sistema  $La_2O_3-Y_2O_3$ , conocido como REGULAR, los potenciales químicos de los componentes se pueden expresar como:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i + ART(1-x_i)^2 \quad (2)$$

donde  $x_i$  es la fracción molar del componente  $i$  y  $A$  es una constante característica del sistema.

El diagrama de fases del sistema  $\text{La}_2\text{O}_3$  muestra que los dos componentes mutuamente son escasamente solubles. Para el componente  $i$  en la coexistencia de fases, tenemos:

$$\ln[x_i(\alpha)] + A[1-x_i(\alpha)]^2 = \ln[x_i(\beta)] + A[1-x_i(\beta)]^2 \quad (3)$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$  denotan las dos soluciones sólidas.

El parámetro  $A$  entonces puede ser evaluado por sustitución de las concentraciones de las dos fases coexistentes

$$A = [\ln x_i(\beta)/x_i(\alpha)] / [(1-x_i(\alpha))^2 - (1-x_i(\beta))^2] \quad (4)$$

El diagrama de fases para el sistema  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  (11) fue analizado y se encontró que el modelo REGULAR se acomoda bien sobre una amplia región de temperatura cerca a  $1500^\circ\text{C}$ ; el valor de  $A$  es cerca de 2.5. Por lo tanto el calor de mezclado en el sistema obedece a la relación:

$$\Delta H_{(T)} = 2.5 RT ab / (a+b)^2 \quad (5)$$

Los valores obtenidos por las mediciones de presión en el espacio reaccionante durante la reducción de  $\text{La}_2\text{O}_3$  y  $\text{Y}_2\text{O}_3$  están dadas en la Tabla 2., aquellas para la reducción de cristales de óxidos mixtos  $(\text{La}_x\text{Y}_{1-x})_2\text{O}_3$  están reportados en la Tabla 3. Esos fueron procesados por el método de los mínimos cuadrados para ajustarlos a la ecuación:

$$\ln P'_{\text{CO}_2} = A(1/T) + B \quad (6)$$

y se obtuvieron los valores de reacción de las carborreducciones (C) - (E).

Tabla 2. Presiones de dióxido de Carbono observadas durante la Carborreducción de  $\text{La}_2\text{O}_3$  y  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

T [K]	$P'_{\text{CO}_2}$ [P <sup>a</sup> ]	
	$\text{La}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3$
1800	$5.9 \times 10^{-4}$	$7.0 \times 10^{-5}$
1900	$2.6 \times 10^{-4}$	$6.5 \times 10^{-5}$
2000	$1.97 \times 10^{-3}$	$3.9 \times 10^{-4}$
2100	$5.26 \times 10^{-3}$	$1.97 \times 10^{-3}$
2200	$1.89 \times 10^{-2}$	$9.21 \times 10^{-3}$
2300	$6.97 \times 10^{-2}$	$3.36 \times 10^{-2}$
2400	$2.11 \times 10^{-1}$	$1.12 \times 10^{-1}$
2500	$5.26 \times 10^{-1}$	$4.47 \times 10^{-1}$

Tabla 3. Presión de Dióxido de Carbono observada durante la Carborreducción de óxidos mixtos de  $(La_x Y_{1-x})_2O_3$ .

T [K]	$P_{CO_2}^*$ [Pa]		
	x = 0.5	x = 0.25	x = 0.75
1800	$2.0 \times 10^{-5}$	$1.5 \times 10^{-5}$	$2.6 \times 10^{-5}$
1900	$1.3 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-4}$	$1.8 \times 10^{-4}$
2000	$7.4 \times 10^{-4}$	$5.9 \times 10^{-4}$	$9.5 \times 10^{-4}$
2100	$3.5 \times 10^{-3}$	$2.88 \times 10^{-3}$	$4.2 \times 10^{-3}$
2200	$1.4 \times 10^{-2}$	$1.22 \times 10^{-2}$	$1.64 \times 10^{-2}$
2300	$5.0 \times 10^{-2}$	$4.54 \times 10^{-2}$	$5.66 \times 10^{-2}$
2400	$1.62 \times 10^{-1}$	$1.52 \times 10^{-1}$	$1.76 \times 10^{-1}$
2500	$4.47 \times 10^{-1}$	$1.61 \times 10^{-1}$	$5.0 \times 10^{-1}$

Para  $La_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $(La_{0.75}Y_{0.25})_2O_3$ ,  $(La_{0.5}Y_{0.5})_2O_3$  y  $(La_{0.25}Y_{0.75})_2O_3$ , los calores de carborreducción son  $H_{red} = 1470$ , 1470, 1570, 1620 y 1670  $\text{kJ mol}^{-1}$ , respectivamente. Los calores de formación de los cristales mixtos de los dicarburos fueron calculados por sustitución en la ecuación (1); para el  $La_{0.75}Y_{0.25}C_2$ ,  $La_{0.5}Y_{0.5}C_2$  y  $La_{0.25}Y_{0.75}C_2$ . Los valores de  $H_{(G)}$  obtenidos fueron de 13.20 y 11  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

El hecho de que los valores de los calores  $H_{(G)}$  están en el rango de pequeños valores positivos indica que en el sistema  $LaC_2$ - $YC_2$  a temperaturas por encima de 1500 °C la ocurrencia de nuevas fases intermedias es improbable y la formación de cristales mixtos tendría lugar solamente en regiones cercanas. Esto es consistente con los datos de difracción de rayos X que dan evidencia de que en el rango de composición equimolar, ocurre una mezcla de los dos cristales mixtos de dicarburos a bajas temperaturas.

#### ABSTRACT

The reaction heats for the mixed crystal formation in the  $LaC_2$ - $YC_2$  system were obtained from the equilibrium gas pressures measured during the carborreduction. The low positive values of the reaction heats are consistent with the X-ray diffraction study of the carbothermal reduction products of the oxides, where the formation of the  $(La,Y)C_2$  dicarbide mixed crystals was only observed in the two side regions up to 25 mol % of each of the minority components. The composition of the gaseous hydrolysis products of the  $(La,Y)C_2$  mixed crystals corresponds to the hydrolysis products of the dicarbide. No methane was detected for samples with low yttrium contents.

#### BIBLIOGRAFIA

1. Mc. Colm T. J., Quigley T. A., Clark N. J. Inorg. Nucl. Chem. 35,1931 (1973)
2. Bowman A. L., Krikorian N. H., Arnold G. P., Wallace T. C., Nereson N. G., US ab. Energy Comm. La-DC-8451,CESTI (1967).
3. Adachi G., Kotoni H., Yoshida N., Shiokawa I.J. Less-Common Metals 22,517(1970)
4. Adachi G., Nishihata I., Shiokawa I.J. Less-Common Met. 32,301 (1973)
5. Onkichong L., Thesis Technical University, Eindhoven 1960

6. Kájek B., Brozek V., Mostecký J., Coll. of Czech. Chem. Commun. 36, 3236 (1971)
7. Kosolapova T.J., Makarenko G.N., Donatševič L.T.; Zh. Prikl. Khím. 44,953 (1971).
8. Pflard F.H., Nickless G., Evers S.; J. Chromatogr. 15,211 (1964)
9. Greenwood N.N., Ostern A.J., Chem. Soc. 2,1775 (1961).
10. Svec H.J., Capellen J., Saafeld F. H.; J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 721 (1964).
11. Cassedane J. Forestier H. C. R. Acad. Sci. 253,2953 (1961).