

MOLIBDENITA Y SULFUROS DE MOLIBDENO DOTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA

Por JACQUES MERING y ANDREA LEVIALDI

En el presente trabajo nos hemos propuesto ver :

a) en qué medida la estructura del MoS_2 natural (molibdenita) se conserva en los sulfuros dotados de actividad catalítica ;

b) si la hipótesis de una estructura lagunar sugerida por la composición variable de estos sulfuros, pueden verificarse como en el caso de la pirofina (FeS).

ESTRUCTURA DE LA MOLIBDENITA

Recordemos que la molibdenita (Dickinson y L. Pouling, *Journal Americ. Chem. Soc.* XLV, 1466, 1923), cristaliza en el sistema hexagonal. El eje ternario es perpendicular al plano de clivaje.

La malla elemental contiene dos moléculas MoS_2 y tiene por dimensiones :

$$a = 3,15 \text{ \AA} \quad c = 12,30 \text{ \AA}$$

El grupo de simetría es $D_{6h}^4 = C 6/mmc$.

Las coordenadas de los átomos son :

$$\begin{array}{l} \text{M}_0 \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4}; \\ \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{4} \end{array} \right. \\ \text{S} \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{3} \frac{2}{3} u; \\ \frac{2}{3} \frac{1}{3} u + \frac{1}{2}; \\ \frac{2}{3} \frac{1}{3} u \end{array} \right. \\ \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2} - u \end{array}$$

u tiene un valor aproximado de 0,62.

Es una estructura en hojas. Cada hoja está formada por una capa de átomos de Mo. comprendida entre dos pisos de átomos de S. La equidistancia de las hojas es de 6,15 Å.

El plano de las hojas (0001) es el de clivaje.

SULFUROS DE MOLIBDENO DOTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA

Los sulfuros de molibdeno, utilizados como catalizadores en la hidrogenación, provienen de la descomposición, en caliente y en un medio privado de aire, del sulfomolibdato de amonio cristalizado. Los cuerpos así obtenidos tienen como característica común la de contener azufre en exceso más o menos grande con relación al MoS_2 .

Sin embargo, los diagramas obtenidos con los rayos X no autorizan a considerarlo como una mezcla de MoS_2 y MoS_3 .

CATALIZADORES EXAMINADOS

Hemos examinado con rayos X dos sulfuros preparados por SNRIC: el sulfuro que más abajo indicamos con el n° 41 provenía de un calentamiento a 400° C. y tenía una composición MoS_2 , 47. El sulfuro indicado con el n° 42, proveniente de un calentamiento a 800° C. tenía una composición MoS_2 , 03.

Los análisis fueron hechos por el señor Perperot, profesor en la École de Physique et Chimie de París.

El sulfuro n° 41 parece ser mejor catalizador que el n° 42.

Los diagramas fueron hechos para los dos catalizadores, para la molibdenita natural y para la molibdenita artificial, preparada por el profesor Perperot.

El presente estudio trata de la comparación entre estas cuatro substancias.

FUENTE DE RAYOS X UTILIZADA

Hemos utilizado como fuente un tubo « Baudoin » desmontable (fig. 1) en vidrio que permite utilizar anticátodos de hierro, cromo, níquel, cobre, plata, molibdeno, etc., a voluntad. Se trabaja con tensión variable de 20.000 a 70.000 volts.

Este tubo se compone : de una parte metálica, enfriada por una corriente de agua, que soporta el anticátodo B, el cual se ajusta en

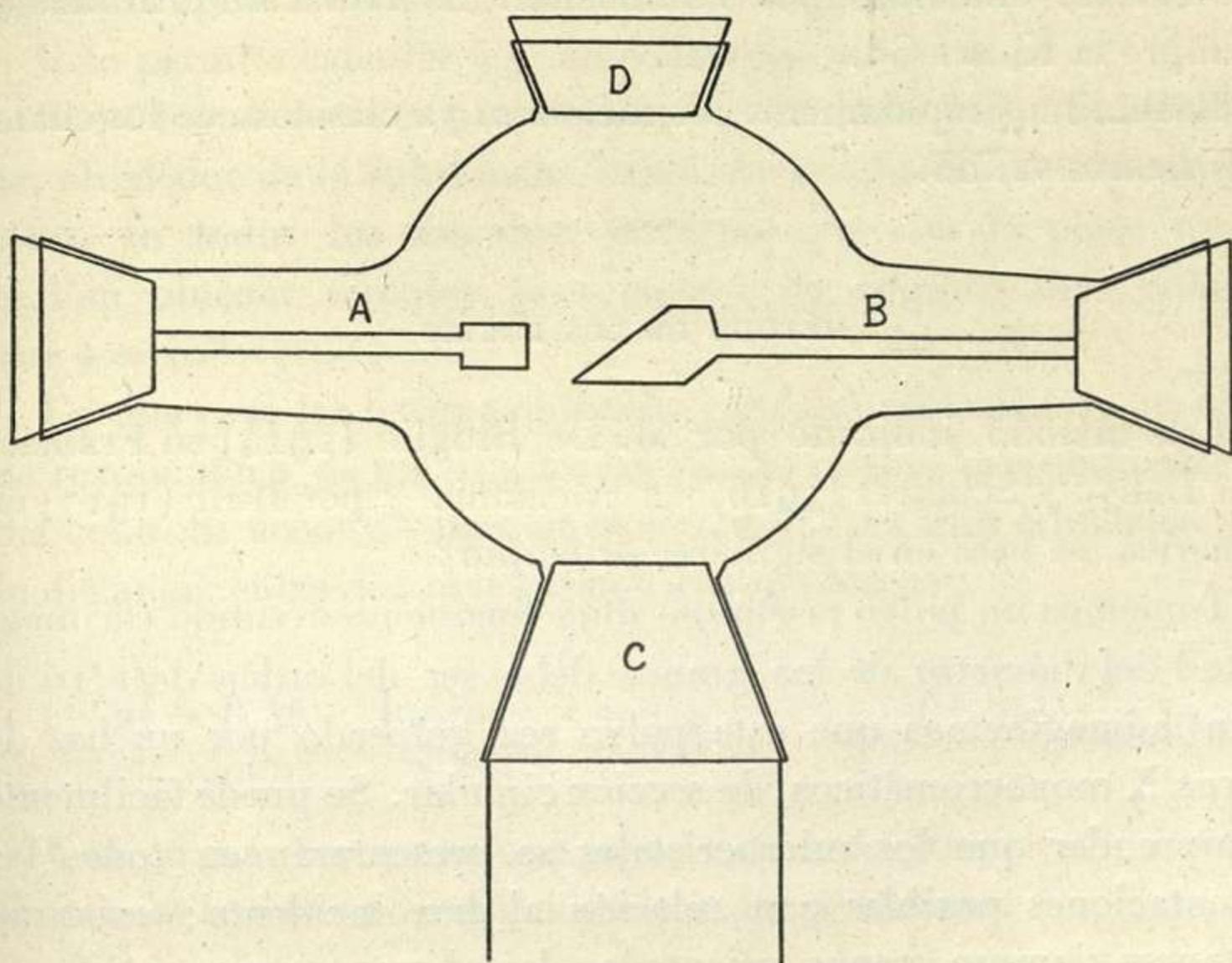


Fig. 1. — El tubo « Baudoin » desmontable

una de las extremidades del tubo que a ese efecto termina en forma cónica y está esmerilado ; de una parte metálica que soporta el filamento A mediante una varilla aislada, que constituye el cátodo ; el cual se ajusta en la otra extremidad ; de una ampolla de vidrio que posee cuatro aberturas, dos de las cuales en sus extremidades llevan el cátodo y el anticátodo y las otras dos se encuentran en la parte central : una, C, sirve para insertarla directamente en una bomba Hollweck y la otra soporta una ventanilla de mica o de aluminio.

DIAGRAMAS UTILIZADOS

De las cuatro substancias hemos hechos dos clases de diagramas:

1° Diagramas de Debye-Scherrer ordinarios, obtenidos mediante la radiación K_{α} del Cu. Los polvos examinados estaban encerrados en tubos de Mark.

2° Diagramas conseguidos mediante la oscilación de placas orientadas, obtenidas por laminación. La radiación utilizada es siempre la K_{α} del Cu.

Resumimos rápidamente los métodos, ya clásicos, de los cuales nos hemos valido.

MÉTODO DE LOS POLVOS

Este método, indicado por M. De Broglie (1914) en Francia, por Debye y Scherrer (1916) en Alemania y por Hull (1917) en América, se basa en el siguiente principio:

Tomemos un polvo cristalino muy finamente dividido (la magnitud del diámetro de los granos debe ser del orden de 1/10 de mm) e imaginemos que este polvo sea golpeado por un haz de rayos X monocromáticos, de sección circular. Se puede fácilmente comprender que los microcristales se presentarán en todas las orientaciones posibles con relación al haz incidente; existirán entonces siempre granos orientados de tal manera que satisfagan la relación fundamental de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

donde d indica la distancia entre los planos reticulares de los microcristales y θ el ángulo de reflexión.

Para esto basta que la distancia entre los planos reticulares de los microcristales sea por lo menos igual a $\frac{\lambda}{2}$.

Un plano reticular, que forma el ángulo θ con un haz incidente, lo refleja según una dirección que forma el ángulo 2θ con la direc-

ción incidente; entonces, como el fenómeno es de revolución, todos los haces elementales reflejados según el ángulo 2θ formarán un cono de revolución que tiene como abertura 4θ y por eje el haz incidente.

La *intersección* de este cono con la placa fotográfica da un círculo. Se comprende, entonces, que la imagen fotográfica estará formada por círculos concéntricos.

Si nosotros llamamos r al radio de uno de estos círculos y a la distancia entre la sustancia y la placa, tendremos $r = a \operatorname{tg} 2\theta$.

Esto permite calcular θ y, en consecuencia, λ o d .

Si en lugar de una placa plana se usa una película cilíndrica, alrededor de la sustancia irradiada se obtendrán rayos reflejados en todos los ángulos, mientras que con la placa no se podían obtener círculos provenientes de ángulos más grandes que $\theta = 45^\circ$.

En este caso las figuras obtenidas son la intersección de un cono de revolución y de un cilindro, el eje del cual es perpendicular al del cono. Si nosotros llamamos R al radio del film cilíndrico y $2l$ la distancia entre dos rayas simétricas se obtiene:

$$2l = R 4\theta \quad \text{luego} \quad \theta = \frac{l}{2R} \quad \therefore \quad d = n \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

Cuanto más cerca esté una raya, tanto más grande son las distancias reticulares correspondientes e inversamente.

MÉTODO DEL CRISTAL ROTATORIO

Este método, utilizado por M. De Broglie y por los Bragg, se basa en el principio siguiente: el cristal, en lugar de estar fijo, gira alrededor de un eje perpendicular al haz incidente, limitado por el colimador. Se hacen desfilar, por así decir, de esta manera las diferentes familias de planos reticulares. Cada vez que el ángulo θ y la distancia corresponden a la longitud de una onda empleada, se obtiene una reflexión que se manifiesta con una raya sobre la placa fotográfica. Las impresiones obtenidas son en realidad el

desplazamiento de una mancha de Laue : el espectro relativo a la cara de clivaje es la más intensa, pero las otras también son visibles.

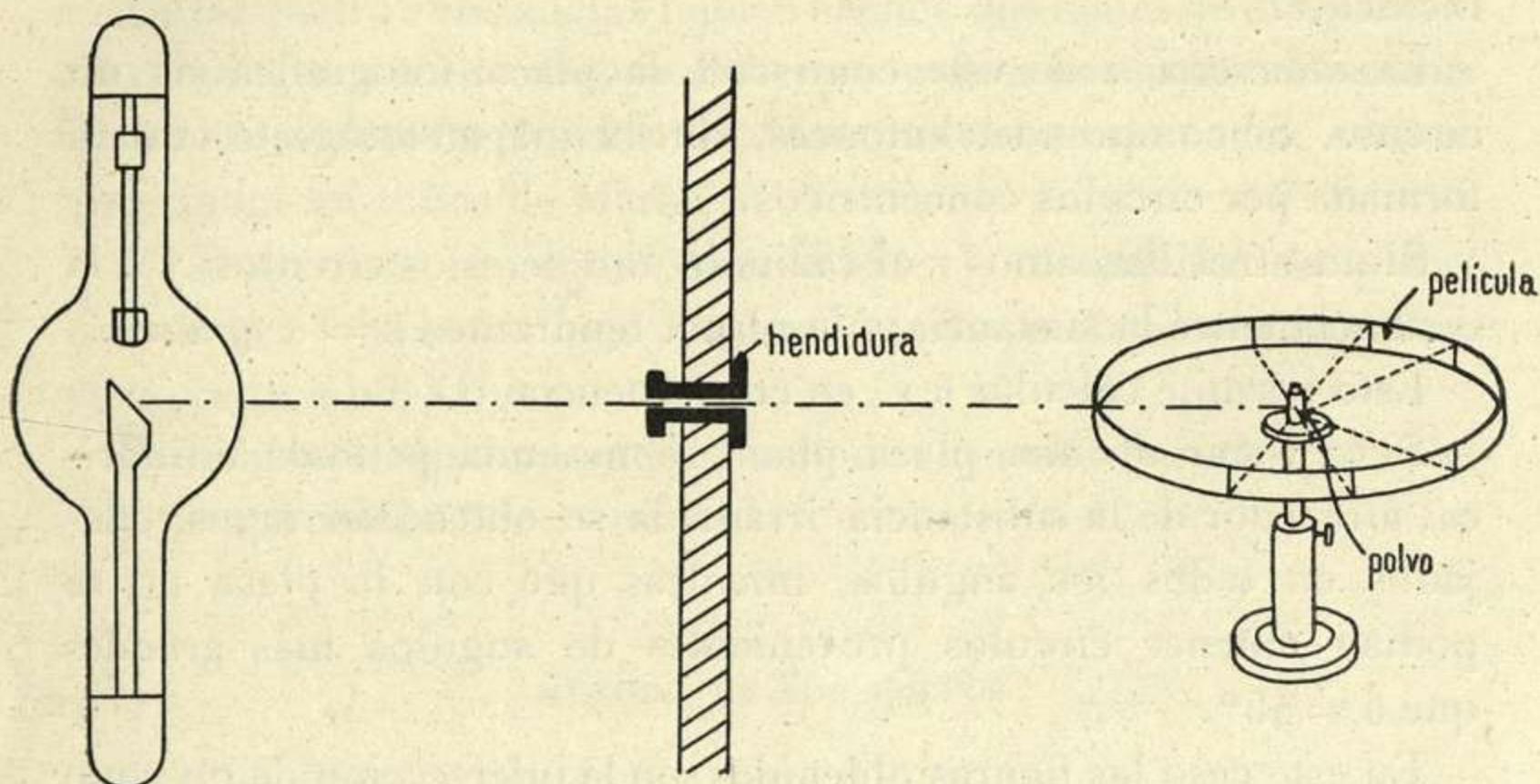


Fig. 2. — Método del cristal rotatorio

El mismo cálculo que permite interpretar los diagramas de Laue permite pasar de la distancia de las rayas a la distancia reticular correspondiente.

ESTRUCTURA DEL MoS_2 ARTIFICIAL Y DE LOS SULFUROS 41 Y 42

El diagrama Debye-Scherrer del MoS_2 artificial es casi idéntico al de la molibdenita natural. Las diferentes intensidades de las rayas son debidas a la orientación que toman los cristales de la molibdenita natural al contacto de las paredes del tubo de Mark.

Se consigue reducir esta diferencia mediante un tamizado cada vez más fino de la molibdenita. La tendencia a la orientación de los sulfuros artificiales es mucho más débil. Pero las fotografías muestran otra diferencia : mientras todas las rayas de la molibdenita natural son bastante definidas, algunas rayas del sulfuro artificial están ensanchadas.

Éstas son, por ejemplo, la (1013) y la (1015). Los órdenes superiores de la serie (0001) sufren un ensanchamiento mucho más débil. Las rayas de los planos (1010) y (1120), en las zonas que tienen eje ternario, conservan toda su estrechez.

Estos caracteres se acentúan en los sulfuros 42 y 41: las rayas (1013) y (1015) se ensanchan más aún. Éstas son más difusas en el 41 que en el 42. Las rayas de la zona $(h, k, i, 0)$ se conservan casi intactas.

Los dos cuerpos dan un diagrama de MoS_2 de estructura fuertemente perturbada: el velo debido a la difusión general, se vuelve más intenso, sobre todo en el 41; las rayas marcan una fuerte caída de intensidad para los ángulos crecientes. Esta caída de intensidad no se manifiesta uniformemente; afecta especialmente las reflexiones de la serie (0001) y los planos de dirección vecina. En el 41 sólo la raya (0002) subsiste de la serie (0001). Es para hacer reaparecer esta serie en el 41 y 42 que hemos vuelto a tomar el conjunto de los diagramas en muestras orientadas.

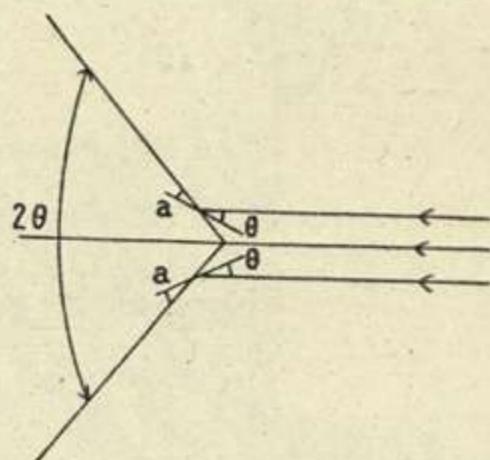


Fig. 3. — Método de Debye-Scherrer

Las fotografías orientadas muestran otras modificaciones: la raya (0008) se acerca a la (1120), hecho que corresponde a una ligera modificación de la malla.

Por otra parte, las intensidades relativas de la serie (0001) son sensiblemente modificadas, sobre todo por el sulfuro 41.

El conjunto de modificaciones que sufre la estructura del MoS_2 en el pasaje al 42 y del 42 al 41, puede resumirse así:

1° *Variación de la malla.* — La raya (0008) se aproxima a la (1120) y casi se confunde con ésta, en el 41. Esto corresponde a un aumento de la relación $\frac{c}{a}$.

Dicha relación, que es de 3,904 en la molibdenita natural, tiene el valor de 4.

Los diagramas del (41) y del (42) no se prestan a las medidas

precisas de los parámetros de la malla. En los límites de esta débil precisión se puede admitir que el parámetro a no cambia. El crecimiento de la relación $\frac{c}{a}$ representa el aumento del ancho entre los planos (0001).

2° *Intensidades relativas de la serie (0001)*. — El pasaje $\text{MoS}_2 \rightarrow (42) \rightarrow (41)$ va acompañado por un debilitamiento relativo de las reflexiones (0002) y (0006). La raya (0006) muy fuerte en el MoS_2 , desaparece casi por completo en el sulfuro (41).

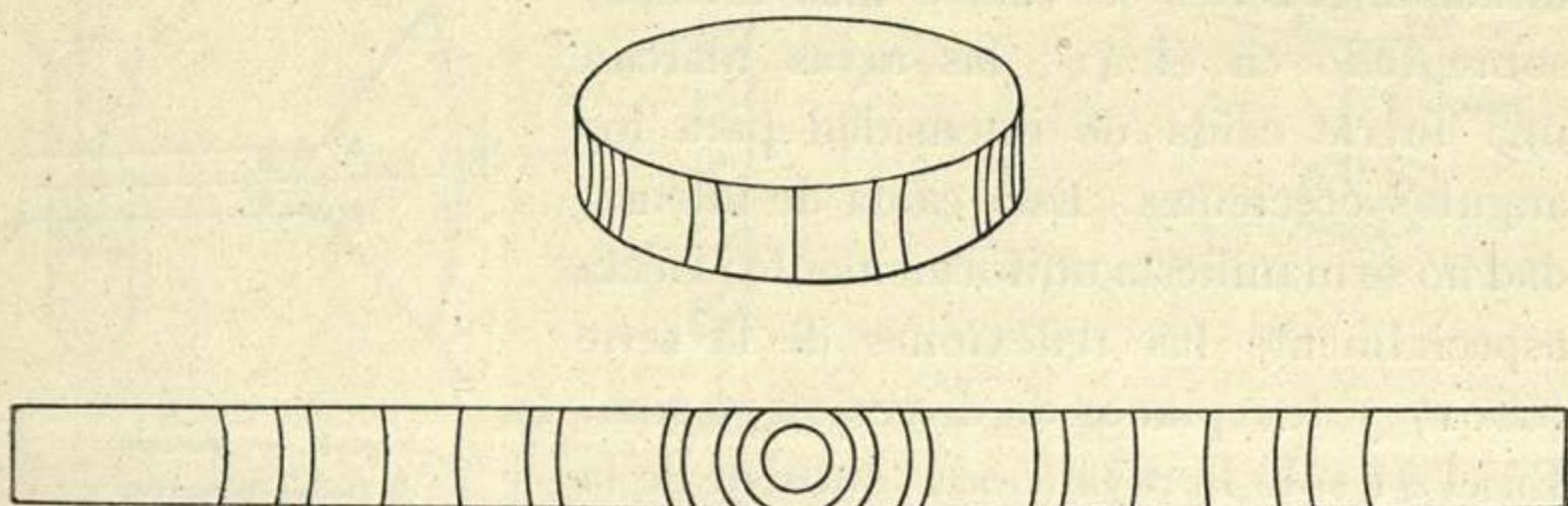


Fig. 4. — Diagrama Debye-Scherrer (caso de la película cilíndrica)

Estas reflexiones son originadas casi únicamente por los átomos del molibdeno; la contribución del azufre es despreciable, si se admite que el parámetro u permanece invariablemente próximo a 0,62.

El debilitamiento de estas reflexiones se podría explicar así mediante la aparición de lagunas en las capas cargadas de Mo. Es probable que u varíe también. Para explicar simultáneamente las lagunas y la variación posible de u (esto es: de la distancia Mo—S) y de la distorsión, es indispensable hacer medidas cuantitativas de las intensidades.

3° *Distorsión de la estructura*. — Esta distorsión se manifiesta:

- a) por una fuerte caída de intensidad de los planos (0001);
- b) por el aumento de la difusión que vela la película. La mayor

parte de esta difusión está seguramente ligada al estado de los planos (0001);

c) por el ensanchamiento de la rayas, que afecta sobre todo los planos (1013), (1015).

Parece imposible interpretar este ensanchamiento por la pequeñez de la región difractante o por falta de homogeneidad de las muestras, pues en ambos casos las rayas deberían estar ensanchadas más de lo que están.

Se trata de una distorsión de naturaleza diferente a la de los planos (0001). En relación a los planos (0001) los átomos están alejados de sus posiciones medias en una forma más o menos desordenada. La repartición de la materia normalmente a estos planos queda estadísticamente periódica [en el límite de la fineza de las rayas (0001)].

En cambio, para los planos (1013) o (1015) es la periodicidad de los planos en su conjunto que debe estar afectada. Estos planos pueden no ser más equidistantes. Ellos pueden ser también equidistantes, pero desigualmente cargados con átomos. En los dos casos las rayas se vuelven difusas, pero pueden conservar su intensidad.

Digamos por último que los planos paralelos al eje ternario, permanecen más o menos sin alteración.

El esquema de la figura 5 da una representación grosera de la red así distorcida.

Un esquema análogo puede construirse admitiendo que los planos (1013) sean equidistantes, pero desigualmente cargados con átomos.

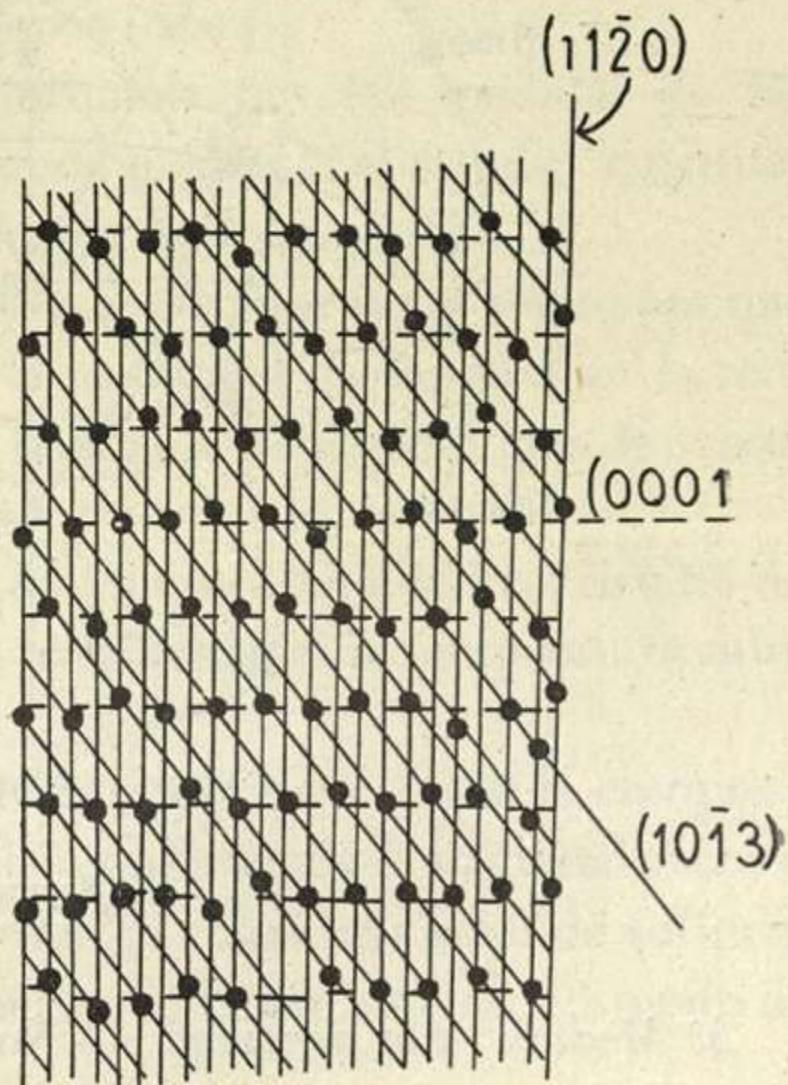


Fig. 5. — Esquema de la red distorcida

Hay que hacer notar que los planos (1013) y (1015) están próximos a la dirección normal del vector Mo-S, uniendo un átomo de Mo con el átomo de S, inmediato.

En la figura 6 se ve cómo los polos de los planos (1013) y (1015) encierran los puntos S, que representan los vectores Mo-S.

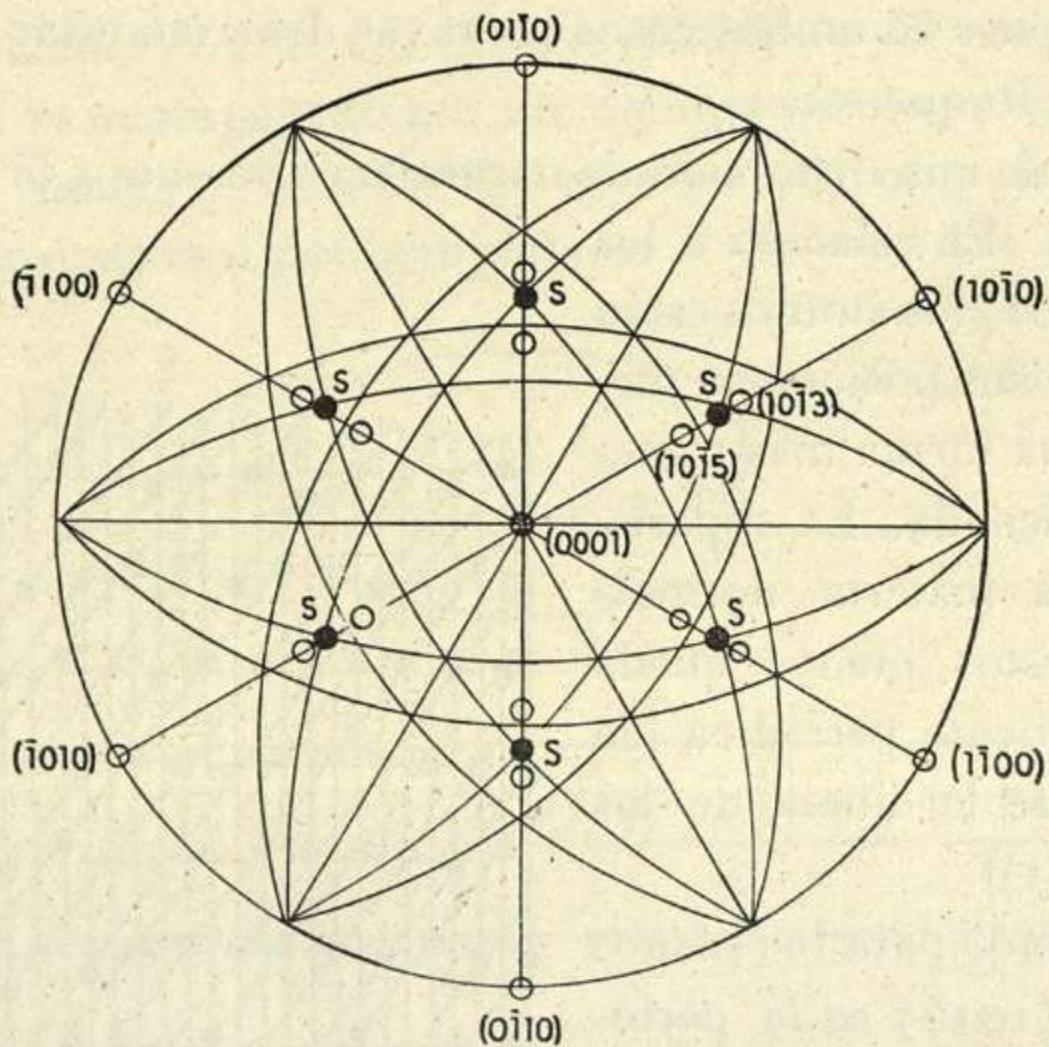


Fig. 6. — Representación polar

4º *Medida de la densidad.* — Nosotros hemos medido después la densidad con relación al toluol y a 17º obtuvimos los siguientes resultados.

Molibdenita	Substancia	
	C_7H_8	2,333 / 5,16
Nº 42		2,197 / 4,99
Nº 41		2,225 / 4,34

CONCLUSIÓN

Estos primeros ensayos han permitido relacionar la estructura de los catalizadores de sulfuro de molibdeno con la de la molibdenita natural.

Ellos explican el conjunto de perturbaciones que sufre el modelo de la molibdenita para llegar a una estructura como la del sulfuro n° 41.

La idea de una estructura lagunar está apoyada por las intensidades modificadas de las reflexiones (0001).

Esta estructura lagunar, confirmada por las medidas de las densidades, podría ser profundizada mediante el estudio cuantitativo de las intensidades de difracción de los rayos X.

Por el momento, no es posible relacionar las distorsiones que aparecen en los diagramas con la existencia de lagunas en la red. Estas distorsiones pueden estar ligadas a las condiciones de cristalización de los cuerpos y no a sus composiciones.

Los sulfuros (41) y (42) se forman en el seno de los cristales de sulfomolibdato de amonio, en condiciones de temperatura muy diferentes (400° y 800°).

Este método de preparación no permite hacer variar la composición de un sulfuro, sin cambiar las condiciones de su cristalización.

Sería interesante retomar el estudio sobre una serie de sulfuros con exceso de azufre variable, pero que hayan sufrido un modo de preparación uniforme.

Nota. — Los trabajos a que se refiere esta nota han sido realizados en París, en La Sorbonne, Laboratoire des Rayons X de la section Chimie C.

Quedamos muy agradecidos al profesor Job, director de la « Chimie C. », de la Sorbonne, así como también al doctor Mathieu, jefe del « Laboratoire des Rayons X », que nos permitieron llevar a buen término nuestras investigaciones, poniendo a nuestra disposición las instalaciones de sus respectivos laboratorios.

