



Avances de la Caracterización de Hexacianometalatos Porosos por Cromatografía Gaseosa Inversa.

A. Sainz¹, E. Reguera² y J. Balmaseda³

^{1,2} Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del Instituto Politécnico Nacional, Legaria 694, 11500 México D. F.

³ Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 México, D. F.

Resumen

En este trabajo se estudian los enrejados porosos de Hexacianometalatos de metales divalentes de transición, empleando la Cromatografía Gaseosa Inversa. Esta familia de compuestos microporosos presenta volúmenes de poro y ventanas comunicantes, apropiadas para la separación y almacenamiento de moléculas pequeñas. La determinación del coeficiente de difusión de los diferentes adsorbatos en cada material se realiza por medio del ajuste de un modelo no lineal a los resultados experimentales, el cuál permite la obtención de los coeficientes del virial que se utilizan para elaborar la isoterma de adsorción, así como en el análisis de las interacciones adsorbato-adsorbato y adsorbato-adsorbente presentes en cada sistema.

Introducción

Los hexacianometalatos porosos son sólidos cristalinos con un volumen libre relativamente alto y con entalpías de de adsorción que van de intermedias a bajas. Estos materiales están libres de centros polares fuertes en su estructura lo cual les brinda una alta estabilidad para adsorber moléculas por medio de interacciones electrostáticas. Tales interacciones huésped-hospedero de intensidad media son apropiadas para aplicaciones que requieren de ciclos repetidos de adsorción-desorción, como es el caso de tecnologías relacionadas con fuentes de energías renovables.

La familia de los Hexacianometalatos de Zinc $\text{Zn}_3\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ y $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ presenta diferentes valores en el gradiente de campo eléctrico, determinados por la presencia del catión de intercambio o de balance de carga ($\text{A} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$). En los hexacianocobaltatosIII mixtos de Zinc, $\text{Zn}_{3-x}\text{T}_x[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$, la diferencia en el gradiente de campo eléctrico está determinada por la relación entre los metales externos (Zn y T= Mn, Cd) los cuales se coordinan al N de los bloques vecinos.

El empleo de la Cromatografía inversa de gas en el estudio de estos materiales permite explorar la influencia del gradiente de campo eléctrico en el comportamiento de estos materiales desde una perspectiva dinámica.

Procedimiento Experimental

Se utiliza un cromatógrafo de gas con detector de llama de ionización y nitrógeno como gas acarreador. El material a estudiar se coloca dentro de la columna empacada y se inyectan como sondas a un grupo de *n*-alcanos.

Resultados y Análisis

Tabla 1. Coeficientes de partición K_1 , K_2 y D' (variable relacionada al coeficiente de difusión) para el HexacianocobaltatoIII de Zinc y el mixto de Zn-Cd, con los adsorbatos: *n*-pentano y *n*-hexano;

Obtenidos del ajuste realizado a los picos cromatográficos (Fig. 1) a través del modelo propuesto por Guiochon (Guiochon 1984).

Adsorbente	Adsorbato	K_1	K_2	D'
$\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$	C_5H_{12}	295.58	63.62	0.0286
	C_6H_{14}	4267.27	1138.47	0.0140
$\text{Zn}_{1.2}\text{Cd}_{1.8}[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$	C_5H_{12}	2095.53	356.95	0.0071
	C_6H_{14}	4900.17	1719.54	0.0034

El primer coeficiente de partición del virial K_1 tiene una correlación positiva con el número de carbonos de estos alcanos. Esto se debe a que al aumentar el número de átomos de carbono aumenta también el número de átomos de hidrógeno, incrementando la probabilidad de presencia de dipolos momentáneos responsables de las interacciones adsorbato-adsorbente. El segundo coeficiente de partición K_2 es positivo, lo que sugiere que la interacción adsorbato-adsorbato es mayor que la interacción adsorbato-adsorbente en la fase adsorbida, debido a los sitios energéticos donde ocurre la interacción.

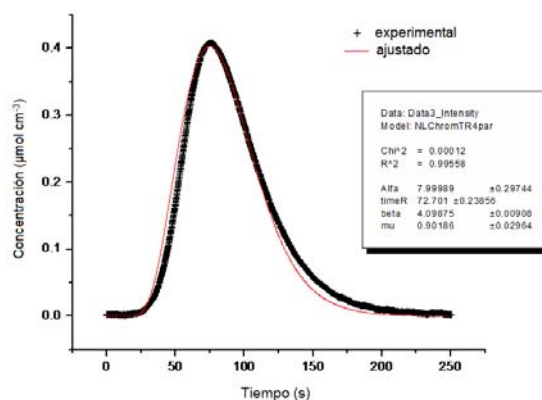


Figura 1. Perfil del Pico cromatográfico ajustado de *n*-hexano para $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$.

Agradecimientos

Agradecemos a los programas (PIFI) y (CONACYT) por su apoyo a este trabajo.

Referencias

- [1] E. Lima, J. Balmaseda and E. Reguera¹ J. Langmuir 2007, 23, 5752-5756.
- [2] Guiochon, G., Jaulmes, A., Vidal-Madjar, C. Ladurelli, A. (1984) J. Phys. Chem. 88:5379-5385
- [3] Kaye, S. S.; Long, J. R. J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 6506
- [4] J. Rodríguez, E. Reguera, E. Lima, L. Balmaseda, R. Martínez, H. Y-Madeira. J. Phys. Chem. Solids 68 (2007) 1630-1642.