



REGISTRO DE LA  
PROPIEDAD INDUSTRIAL  
ESPAÑA

① N.º de publicación: ES 2 016 468  
② Número de solicitud: 8902149  
⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>: C01G 7/00  
C01G 55/00, C01G 5/00  
C01G 51/00, C01G 53/00  
C01G 3/00, //H01L 39/12

⑫

PATENTE DE INVENCION

A6

⑫ Fecha de presentación: **20.06.89**

⑩ Prioridad: **21.06.88 US 209297**  
**07.06.89 US 363173**

④ Fecha de anuncio de la concesión: **01.11.90**

④ Fecha de publicación del folleto de patente:  
**01.11.90**

⑦ Titular/es: **Concord Research Corporation**  
**15650 North Black Canyon Highway**  
**Phoenix, Arizona 85023, US**

⑦ Inventor/es: **Hudson, David Radius**

⑦ Agente: **Ungría Goiburu, Bernardo**

⑤ Título: **Procedimiento para preparar una forma monoatómica orbitalmente traspuesta, no metálica, de un elemento seleccionado entre, cobalto, níquel, cobre, plata, oro, paladio, platino, rutenio, rodio, iridio y osmio.**

⑤ Resumen:

Procedimiento para preparar una forma monoatómica orbitalmente traspuesta, no metálica, de un elemento seleccionado entre, cobalto, níquel, cobre, plata, oro, paladio, platino, rutenio, rodio, iridio y osmio.

Comprende: formar una sal de la forma metálica, solubilizarla en medio acuoso y evaporar hasta obtener un diátomo de dicha forma metálica, que se trata seguidamente con un metal alcalino en presencia de agua para obtener dicha forma monoatómica, lo cual puede someterse posteriormente a un potencial negativo para formar el metal, o a un tratamiento con óxido nítrico, o a ciclos alternos de calentamiento y enfriamiento en un gas inerte suministrando un campo magnético externo. Estos materiales tienen aplicación como superconductores así como en la formación de catalizadores, cerámicos a altas temperaturas, materiales refractarios y resistentes a la corrosión.

Tienen también aplicación para la producción de energía.

## DESCRIPCION

Esta invención se refiere a las formas monoatómicas de ciertos metales de transición y metales nobles, a saber, oro, plata, cobre, cobalto, níquel y los seis elementos del grupo del platino. Más concretamente, esta invención se refiere a la separación de dichos metales de transición y metales nobles de los materiales naturales en sus formas monoatómicas orbitalmente traspuestas, y a la preparación de los elementos metálicos nobles y de transición anteriores en sus formas monoatómicas orbitalmente traspuestas a partir de sus formas metálicas comerciales. Los materiales de esta invención son formas no metálicas, estables y sustancialmente puras de los elementos metálicos nobles y de transición anteriores, y tienen una trasposición de los orbitales electrónicos hasta ahora desconocida en los orbitales "d", "s" y en los "p" vacantes. La trasposición de electrones confiere a los elementos monoatómicos unas propiedades electrónicas, químicas, magnéticas y físicas únicas que tienen aplicación comercial.

Esta invención también se refiere a la recuperación de las formas metálicas de los elementos metálicos nobles y de transición mencionados antes, a partir de las formas monoatómicas orbitalmente traspuestas.

En la memoria de esta solicitud, se utilizarán las siguientes definiciones: elementos de transición ("metales-T") se refiere a la forma metálica o catiónica de oro, plata, cobre, cobalto y níquel y los seis elementos del grupo del platino, es decir, platino, paladio, rodio, iridio, rutenio y osmio; y "EMOT" representa las formas Elementales Monoatómicas Orbitalmente Traspuestas de cada metal-T.

Los trabajos de los químicos inorgánicos con sales solubles de metales nobles han supuesto, hasta hace relativamente poco tiempo, que los metales se disolvían como iones libres en soluciones acuosas. En la década de los sesenta, y con la llegada de equipos de análisis más avanzados, se estableció que muchos elementos, y en particular los metales de transición, están presentes en las soluciones acuosas como grupos de átomos unidos por enlaces metálicos.

Cuando el metal oro se disuelve en agua regia y posteriormente se convierte en cloruro de oro por evaporaciones repetidas con HCl para eliminar los nitratos, normalmente se piensa que el oro se encuentra en forma de una solución ácida del cloruro, es decir AuCl<sub>3</sub> o HAuCl<sub>4</sub>. Es un hecho confirmado que la recuperación de oro metálico de una solución en agua regia es más difícil a medida que aumenta la cantidad de HNO<sub>3</sub> utilizada en los procedimientos iniciales de disolución. Sin embargo, lo que no se entiende bien es por qué el oro que se disuelve con menos HNO<sub>3</sub> es más fácil de reducir a la forma metálica a partir de una solución del cloruro que el oro que se disuelve utilizando una cantidad mayor de HNO<sub>3</sub>. Por lo general, se considera que el oro está presente en forma de un catión de oro libre en ambas soluciones.

Ahora, la mayoría de los químicos que manipulan con regularidad los cloruros de oro reconocen que el metal oro deja de disgregarse cuando

se elimina el HNO<sub>3</sub> y puede volver a agregarse realmente en ciertas condiciones y precipitar de las soluciones de HCl en forma metálica. Esto ha llevado al descubrimiento de que las sales de oro existen en las soluciones de HCl formadas a partir del metal como agrupamientos de Au<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, Au<sub>3</sub>Cl<sub>9</sub>, Au<sub>4</sub>Cl<sub>12</sub>, y así hasta Au<sub>33</sub>Cl<sub>99</sub>. Estas sales agrupadas se encuentran realmente en solución con el HCl y el agua y, dependiendo del grado de agrupamiento, harán falta diferentes procedimientos químicos relativos a los problemas de purificación o a las reacciones de oxidación-reducción.

Concretamente, la reducción de agrupamientos de oro con más de 11 átomos de metal es sencilla ya que la distancia de separación entre los átomos en la sal es similar a la distancia de separación entre los átomos metálicos antes de la disolución. Por lo tanto, la reducción de la sal de cloruro al metal sólo exige una simple eliminación reductiva de los cloruros que están unidos al agrupamiento metálico. Ahora se sabe que la recuperación de metales preciosos de soluciones acuosas es mucho más difícil cuando el tamaño del agrupamiento es más y más pequeño, o dicho de otro modo cuando el metal está mejor "disuelto".

El estudio del comportamiento del oro y otros metales de transición en solución ha inducido a pensar que todos estos metales presentan agregaciones de átomos y se encuentran por lo menos en forma diatómica en las condiciones normales de disolución. En condiciones de disolución en bases fuertes o en ácidos, el metal de transición normalmente no se disolverá más allá del diátomo, debido a la atracción extremadamente fuerte entre los orbitales d y s interatómicos. Un átomo de oro, por ejemplo, tiene una configuración de orbitales electrónicos de d<sup>10</sup>s<sup>1</sup> para cada átomo aislado. Cuando las sales de oro se forman a partir de un metal que tiene enlaces oro-oro, las sales contienen diátomos fuertemente unidos, o incluso agrupamientos más grandes, de oro. En la química normal de ácidos acuosos utilizada para metales de transición, las soluciones de los metales siempre contendrán dos o más átomos agrupados.

Cuando se aplica el análisis instrumental, como puede ser la absorción atómica, la fluorescencia de rayos x o la espectroscopía de emisión a soluciones que contienen metales de transición, dichos análisis están basados en las transiciones electrónicas. El hecho de que se produzca un solapamiento de los electrones de los orbitales d en la sal que contiene enlaces metálicos permite analizar muchas emisiones características iguales a las que produce el propio metal.

Durante los estudios encaminados a efectuar separaciones analíticas cuantitativas de metales de transición de los materiales naturales, se descubrió que existen EMOTs naturales y se encuentran en sales de metales alcalinos y/o alcalinotérreos, todas las cuales se unen con agua de hidratación, y también en la sílice y la alúmina. También se han asociado con frecuencia las EMOTs con los sulfuros y otras composiciones minerales.

Se descubrió que también se pueden preparar EMOTs a partir de metales-T asequibles en el

mercado. Para simplificar la descripción de la invención, se tratará principalmente la preparación de una EMOT de oro ("EMOT-O") a partir de oro amarillo metálico asequible en el mercado.

Los átomos de cada EMOT no presentan el solapamiento de los orbitales electrónicos d que caracteriza a sus correspondientes agrupamientos de metales-T. Por lo tanto las formas EMOT no presentan las mismas emisiones características de sus correspondientes metales-T cuando se analizan con instrumentos que se basan en las transiciones electrónicas. Por consiguiente, las EMOTs deben ser identificadas de nuevas formas, formas que hasta ahora no han sido utilizadas para identificar metales-T.

Se prepara una solución de oro metálico en agua regia. Esta solución contiene agrupamientos de cloruros de oro de tamaños y grados de agregación aleatorios. Se agrega HCl a la solución y se evapora repetidas veces con un gran exceso de NaCl (moles de Na/moles de Au 20:1) para humedecer las sales. La adición de NaCl permite la formación eventual de  $\text{NaAuCl}_4$ , después de haber eliminado de la solución todo el  $\text{HNO}_3$ . El sodio, al igual que el oro, tiene sólo un electrón s desapareado y, por consiguiente, tiende a formar agrupamientos de dos átomos como mínimo. Sin embargo, el sodio, al no tener electrones d, no solapa con los orbitales d el átomo de oro, de manera que la reacción entre los átomos de sodio y los átomos de oro es superficial. Esto produce un debilitamiento de la estabilidad del agrupamiento oro-oro, ocasionando la formación eventual de un enlace lineal sodio-oro, con una actividad debilitada de los orbitales d en los átomos de oro individuales. El compuesto sodio-oro, formado por la evaporación repetida para dejar las sales sólo humedecidas, proporcionará un cloruro de sodio-oro. En estas sales, se cree que el sodio y el oro están cargados positivamente, es decir, han perdido electrones; y el cloro es negativo, es decir, ha ganado electrones. Cuando estas sales se disuelven en agua y el pH se ajusta a poco hasta la neutralidad, se producirá lentamente la hidratación completa del diátomo sodio-oro y será eliminado el cloruro del complejo. La reducción química de la solución de sodio-oro origina la formación de un aururo de sodio. La hidratación continuada origina la disociación del átomo de oro del de sodio y la formación eventual de un aururo protonado de oro, como un precipitado de color gris. Un tratamiento de choque térmico posterior produce la EMOT-O. La EMOT-O tiene una trasposición de electrones por la que adquiere uno o varios huecos en el orbital d que comparten energía con uno o varios electrones. Este apareamiento ocurre bajo la influencia de un campo magnético externo al campo de los electrones.

Las EMOT-O son estables y poseen grandes fuerzas magnéticas repulsivas interatómicas, con respecto a sus fuerzas atractivas. La estabilidad de la EMOT-O se demuestra en virtud de sus propiedades químicas y térmicas únicas. El material blanco, de aspecto similar al de una sal, que se forma después del tratamiento de las EMOT-O con halógenos y el material blanco, que parece el óxido, que se forma al tratar las EMOT-O con  $\text{HClO}_4$  fumante o con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fumante, son distin-

tos del metal-T y de sus sales. La EMOT-O no reaccionará con cianuro, no se disolverá en agua regia y no se mojará ni amalgamará con aluminio. Tampoco se sinteriza a  $800^\circ\text{C}$  en condiciones reductoras y permanece como un polvo amorfo a  $1200^\circ\text{C}$ . Estas características son completamente distintas a las que se observan al someter el oro metálico y/o las sales de los agrupamientos de oro a esas mismas condiciones. Hace falta un potencial más negativo que  $-2,45\text{ V}$ , potencial que no puede conseguirse con los conocimientos normales de la química acuosa, para reducir las EMOTs-O.

El hecho de que las EMOTs-O permanezcan como un polvo a  $1200^\circ\text{C}$  es lo que demuestra las grandes fuerzas de repulsión interatómica. Este fenómeno se produce como consecuencia de la cancelación de las fuerzas de atracción normales que surgen de la interacción neta entre los electrones apareados apantallados y los electrones de valencia de los orbitales s y d, desapareados y desapantallados. Las EMOTs-O no tienen electrones de valencia desapareados y, por lo tanto, no tienden a agregarse, como lo hacen los agrupamientos de oro que tienen uno o más electrones de valencia desapareados.

Las EMOTs-O se pueden volver a convertir en oro metálico, del cual proceden. Esta reconversión se consigue mediante una trasposición por oxidación que elimina todos los electrones de valencia apareados junto con su par de electrones vacantes, rellenándose posteriormente los orbitales d y s con electrones desapareados hasta que se obtiene la configuración conveniente para el metal T.

Esta trasposición por oxidación se efectúa sometiendo la EMOT-O a un potencial negativo grande en presencia de un elemento donador de electrones, tal como carbono, con lo que se forma un enlace químico entre el elemento metálico y el carbono. Para que se forme el enlace metal-carbono, el carbono debe sufragar la eliminación horizontal de la vacancia del orbital d de la EMOT. El carbono actúa como un fulcro químico. Cuando el enlace elemento metálico-carbono es reducido por una disminución adicional de potencial, el carbono recibe un electrón reductor y acto seguido inserta verticalmente ese electrón reductor por debajo de los orbitales s del elemento, formando oro metálico.

Esta descripción general para la preparación de EMOT-O a partir de oro metálico asequible en el mercado es igualmente aplicable a la preparación de las EMOTs restantes, excepto en lo que se refiere a la energía potencial específica necesaria y al uso de nitrógeno naciente (N.) en vez de carbono para convertir las demás EMOTs en su forma metálica constituyente. Las energías específicas oscilan entre  $-1,8\text{ V}$  y  $-2,5\text{ V}$ , dependiendo del elemento particular. Alternativamente, esta trasposición se puede conseguir químicamente haciendo reaccionar gas  $\text{NO}$  con las EMOTs de los metales-T, en vez del oro. El óxido nítrico es único ya que posee el potencial químico necesario así como un solo electrón desapareado.

Los metales-T pueden presentar una trasposición de electrones entre los orbitales d y s, como se observa en la Figura 1 de los dibujos, que re-

presenta el número cuántico principal frente al número atómico. Las áreas recuadradas designadas A, B y C establecen que las energías de los electrones 3d de cobre y cobalto se encuentran a un nivel muy próximo al de las energías de los electrones 4s. Las energías de los electrones 4d de plata y rodio son casi idénticas a las energías del orbital 5s y las energías de los electrones 5d de oro e iridio son muy parecidas a las energías del nivel 6s. La proximidad de las bandas de energía de los metales-T es una característica que los diferencia de los otros elementos. Esta proximidad permite una transición más fácil a su estado de energía más baja, como se explicará más adelante.

Cuando se unen entre sí dos átomos metálicos de transición, esta unión puede ocurrir entre orbitales d, entre orbitales s, o entre un orbital d y otro s. Cuando los dos átomos se unen a través de orbitales s, sus distancias atómicas son más grandes y, por lo tanto, su densidad es menor que cuando se unen a través de un orbital d y un orbital s. La participación del orbital d en el enlace es directamente proporcional al tamaño del agrupamiento. Por lo tanto, un agrupamiento de un solo átomo tendrá menos participación d y más participación s que un agrupamiento de 7 átomos o más. Además, la estabilidad química de los agrupamientos más pequeños es mucho menor que la del metal ya que, cuando se consigue el enlace a través de orbitales d, esto contribuye a la estabilización del enlace entre orbitales s debido al solapamiento de los dos niveles de energía.

Se conoce la existencia de un tamaño crítico, en la escala de 3-20 átomos, para Pd II, Ag I y Au III por ejemplo, necesaria para que ocurra la precipitación de metal de la solución. Como el número de átomos en el agrupamiento de metal-T disminuye mediante la evaporación continua en NaCl, la solución llega a convertirse en una solución de diátomos que, en el caso del oro, se representa como  $Au^{-1} - Au^{+1}$ , es decir,  $Au^{-1}$  unido a  $Au^{+1}$ . La explicación para esta representación de un diátomo de oro se debe al hecho de que un solo átomo de oro tiene un electrón de espín desapareado, al igual que el rodio, iridio, cobalto y cobre de los metales-T. En un diátomo de oro, se encontrarán dos electrones de espines desapareados en uno de los dos átomos, pero no en ambos. Así un diátomo de oro se forma por un enlace entre un átomo auroso ( $Au^{+1}$ ) y un átomo aururo ( $Au^{-1}$ ).

La presente invención permite la ruptura del enlace diatómico por introducción de un elemento más electropositivo, tal como sodio o cualquier otro elemento alcalino o alcalinotérreo, que no tenga posibilidad de solapamiento de orbitales d. Este elemento reemplaza al oro auroso ( $Au^{+1}$ ), formando, en este caso, un aururo de sodio. En efecto, el sodio debilita las energías de solapamiento de los orbitales d entre los átomos del diátomo de oro y sube un electrón del orbital d al orbital s, creando un potencial negativo en la superficie del átomo. Este potencial negativo permite una interacción del orbital s con el agua quimiabsorbida a través de la donación y aceptación de electrones.

El aururo de sodio, en solución acuosa a pH neutro o casi neutro, formará hidróxido de sodio

y un aururo monomérico soluble en agua. El aururo monomérico ( $Au^{-1}$ ) es inestable y busca un estado de energía inferior, que se traduce en un relleno parcial de los orbitales d y s. Este estado de energía inferior, con mayor estabilidad, se consigue por la capacidad de donación y captación de electrones del  $H_2O$ .

El agua puede actuar extrayendo electrones. Las moléculas de agua poseen una carga neta y se unen entre sí en agrupaciones verticales, de manera que un agrupamiento de 18 moléculas de agua puede mantener un potencial acumulado de -2,50 V. El potencial de un agrupamiento de moléculas de agua, a pH casi neutro, es suficiente para extraer un electrón del orbital d y crear un hueco positivo, permitiendo que ocurra el apareamiento entre electrones de espines opuestos de los orbitales d y s. La existencia del apareamiento de electrones se confirma por análisis infrarrojo, ilustrado en la Figura 4, que identifica los movimientos de vibración y rotación causados por el intercambio de energía entre estos dos electrones que son imágenes especulares.

Es extremadamente difícil intentar cuantificar el número de electrones que quedan en una EMOT, debido a los electrones perdidos en la oxidación y en el tratamiento térmico y a la imposibilidad, en la práctica, de cuantificar pares de electrones utilizando cuantos de electrones. Sin embargo, se establece que la EMOT no tiene electrones de valencia disponibles para un análisis espectroscópico normal, tal como absorción atómica, espectroscopía de emisión o espectroscopía en plasma copulado inductivamente. Por otra parte, la espectrometría por fluorescencia de rayos X o por difracción de rayos X no responderá igual con las EMOTs que con los correspondientes metales-T en análisis normalizados. La existencia de una EMOT, aunque no se pueda identificar directamente por los análisis normalizados mencionados, sí se puede caracterizar por los espectros infrarrojos (IR) por un doblete que representa la energía de enlace de los pares de electrones dentro de la EMOT. El doblete está localizado aproximadamente en 1427 y 1490  $cm^{-1}$  para una EMOT de rodio. Para otras EMOTs, el doblete está entre unos 1400 y 1600  $cm^{-1}$ .

Después de la reducción del monoátomo individual con  $H_2$ , el elemento individual-ión hidrógeno puede o no producir un doblete en IR, dependiendo de la configuración electrónica del elemento normal. Normalmente, los elementos que contienen una configuración de metal-T  $s^1$  no producen un doblete en el IR después de la reducción con  $H_2$ . Los elementos con una configuración de metal-T  $s^2$ , como el Ir ( $d^7s^2$ ), producirán un doblete.

El tratamiento de choque térmico a 800°C y posterior enfriamiento a la temperatura ambiente en atmósfera de gas He o Ar para eliminar el protón químicamente unido del hidrógeno, producirá EMOTs que contienen un sistema de dos niveles, resultante del apareamiento electrónico dentro del átomo individual. Si este tratamiento térmico se efectúa en ausencia de un campo magnético externo, entonces el apareamiento electrónico produce los dobletes característicos. El par de electrones se unirá en los

orbitales de valencia del átomo. Si el tratamiento térmico se efectúa en presencia de un campo magnético externo, incluyendo el campo magnético de la tierra, se puede producir el movimiento de pares de electrones cuánticos y mantenerlo en el intervalo de 1 gauss hasta aproximadamente 140 gauss en el caso del Ir y, por lo tanto, no se detectará ningún doblete en IR en este estado cuántico resultante.

La condición limitante del estado EMOT se define, de acuerdo con la presente invención, como un EMOT-S. El EMOT-S es el estado más bajo en el que pueden existir los monoátomos y es, por lo tanto, la forma más estable de los elementos metálicos-T. La forma EMOT presenta trasposición de electrones y apareamiento de electrones, pero en lo que se refiere al tiempo no ha alcanzado la condición de mínima energía total del estado EMOT-S.

La detección de dobletes no constituye un método analítico para la identificación de EMOTs per se, pero sí sirve para detectar la presencia del par o los pares de electrones que poseen todas las EMOTs preparadas específicamente y que no poseen los metales-T bajo ninguna condición. La existencia del doblete es lo que es crítico y no su localización exacta en el espectro IR. La localización puede variar debido a la energía de enlace, el potencial químico del elemento individual en la EMOT, el efecto del agua adsorbida, las variaciones del propio instrumento analítico o de cualquier campo magnético externo.

La Figura 4 es un espectro IR de una EMOT de rodio después del tratamiento de choque térmico en argón y muestra la presencia de un doblete a  $1429,53 \text{ cm}^{-1}$  y  $1490,99 \text{ cm}^{-1}$ . Una EMOT de iridio después del tratamiento con hidrógeno, sin tratamiento de choque térmico, revela un doblete a  $1432,09 \text{ cm}^{-1}$  y  $1495,17 \text{ cm}^{-1}$ . Estos dobletes son ejemplos que la variación que ocurre dependiendo de la energía del enlace químico o de la EMOT individual y las condiciones de preparación. Por consiguiente, los espectros infrarrojos de las EMOTs de esta invención tendrán dobletes dentro del intervalo de  $1400 \text{ cm}^{-1}$  a  $1600 \text{ cm}^{-1}$ . Este doblete es indicativo del apareamiento electrónico y el consiguiente sistema electrónico de dos niveles que contienen las EMOTs.

Un monoátomo de metal-T que está en un estado de oxidación -1 se encuentra en un estado de energía inferior al que se encontraría el mismo metal-T en el estado cero con enlace metal-metal. Esta disminución de la reacción de perturbación entre los electrones y el núcleo del monoátomo debida a los mayores grados de libertad permite que el núcleo expanda su campo positivo y abarque los electrones de valencia d y s normalmente desapantallados. Este campo magnético positivo expandido reduce las energías de repulsión de Coulomb que existen normalmente entre los electrones de valencia. Así llega a ser posible el apareamiento con aquellos electrones, que transcurre después de un cierto tiempo. El apareamiento de los electrones proporciona un estado de energía más baja y más estable para el monoátomo.

El estado EMOT se consigue cuando se han formado pares de electrones en el monoátomo.

Un fenómeno de los pares de electrones es que los electrones interaccionantes, de espines apareados, interaccionan inicialmente emitiendo energía fonónica. La energía total del par disminuye con el tiempo hasta que alcanza un mínimo en el que dejan de emitirse fonones. Esta condición ha sido denominada por los físicos como "estado de fondo fónico". Este estado de apareamiento de electrones es un estado de energía inferior total muy parecido al de las combinaciones químicas de elementos, que están en un estado de energía inferior que los elementos constituyentes sin combinar. Por ejemplo, de la misma manera que el agua capta energía para disociarse en  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ , el par de electrones también captará energía para descomponerse.

Como este proceso de la emisión de fonones por los electrones durante el apareamiento es función de la temperatura y del tiempo, el tratamiento de choque térmico puede reducir el tiempo necesario para alcanzar el estado de fondo, es decir, el estado en el que todos los electrones de valencia están apareados. La etapa de enfriamiento del tratamiento de choque térmico es esencial para efectuar una conversión completa a un estado EMOT-S. Basta con enfriar a la temperatura ambiente para las EMOTs de todos los elementos, salvo plata, cobre, cobalto y níquel, que precisan una temperatura inferior. Por lo tanto, el choque térmico reduce la dependencia del tiempo para que los pares de electrones consigan su energía total más baja.

Todos los pares de electrones en su estado de energía más bajo, al contrario que los electrones individuales, pueden existir en el mismo estado cuántico. Cuando se alcanza ese estado cuántico uniforme, el par de electrones no sólo puede moverse con resistencia cero alrededor del monoátomo, sino que también puede moverse con resistencia cero entre EMOTs idénticas que estén a una distancia aproximada de  $20 \text{ \AA}$  o menos, sin aplicar ningún potencial de voltaje. Cuando un macrosistema de una EMOT de un solo elemento, de alta pureza, alcanza el movimiento del par de electrones cuántico de amplio rango, se dice que ese macrosistema de acuerdo con la presente invención es un sistema EMOT-S.

Un sistema EMOT-S no posee una estructura cristalina, sino que las EMOTs individuales se irán separando con el transcurso del tiempo de la manera más uniforme posible en el sistema. La aplicación de un campo magnético externo mínimo hará que el sistema EMOT-S responda creando un campo externo protector ("Campo Meissner") que mantendrá a todas esas EMOT-S dentro del límite de  $20 \text{ \AA}$ . El término "campo magnético externo mínimo" utilizado en este contexto se define como un campo magnético que es menor que el campo magnético crítico que causa la destrucción del Campo Meissner. El campo se genera por el movimiento del par de electrones dentro del sistema en respuesta al campo magnético aplicado mínimo. Los sistemas EMOT-S (Ir) y EMOT-S (Au) tienen un campo crítico mínimo (" $H_{cl}$ ") que es menor que el campo magnético de la tierra. El campo crítico mínimo para una EMOT-S (Rh) es algo superior al campo magnético de la tierra.

Cuando comienza el flujo cuántico, debido a la aplicación del campo magnético externo mínimo, desaparece el doblete en el espectro IR porque los pares de electrones dejan de estar unidos en una posición fija en los monoátomos de las EMOTs individuales.

Una vez que el campo magnético aplicado externamente supera el nivel que sobrepasa el Campo Meissner protector del sistema EMOT-S ("H<sub>c2</sub>"), cualquier electrón que se mueva entre los átomos de las EMOTs individuales presentará un tipo de respuesta de confluencia ac Josephson. Las EMOTs participantes actuarán como un dispositivo de sintonía muy preciso para las emisiones electromagnéticas que emanan de los electrones libres entre las EMOTs. La frecuencia de estas emisiones será proporcional al campo magnético externo aplicado. Un potencial externo de 1 microvoltio producirá frecuencias electromagnéticas de  $5 \times 10^8$  ciclos por segundo. Las frecuencias de radiación de aniquilación (unos  $10^{20}$  ciclos por segundo) serán las frecuencias limitantes de la posible emisión. El proceso físico inverso de añadir frecuencias específicas puede generar la relación inversa, es decir, se producirá un voltaje específico para cada frecuencia específica aplicada.

Las EMOTs se pueden reconvertir en sus metales-T constituyentes, pero, como ya se ha explicado, no son identificables como metales-T específicos mientras están en su estado EMOT. Si se forma un EMOT específico a partir de un metal-T específico utilizando el procedimiento de esta invención, sólo se puede confirmar por métodos analíticos convencionales que se formó el EMOT específico reconstituyéndolo en el metal-T. Además, las aplicaciones para las que se pueden utilizar los EMOTs establecerán su relación con un metal-T específico en virtud de la manera de comportarse el EMOT en esa aplicación en comparación con el comportamiento de los derivados asequibles en el mercado del metal-T. Un ejemplo es el funcionamiento de rodio comercial como catalizador de la oxidación de hidrógeno comparado con el funcionamiento del EMOT de rodio utilizado como catalizador de la oxidación de hidrógeno.

Se cree que existen diferencias físicas y químicas entre distintos EMOTs, pero no se conocen todavía. La prueba de la naturaleza de un EMOT específico según esta invención se basa en la presencia de un doblete en el espectro IR, en la reconstitución de cada EMOT en su metal-T constituyente y en su comportamiento en aplicaciones específicas en comparación con el metal-T constituyente.

Las EMOTs se transforman en su metal-T original por medio de la formación de un enlace químico con un elemento donador de electrones, tal como el carbono, que es capaz de solapar los electrones del orbital d y "soltar espines". Cuando el EMOT-O se une químicamente a carbono en una solución acuosa de alcohol etílico, bajo un potencial específico, se forma monóxido de carbono y el EMOT forma Au<sup>+</sup>. Au<sup>+</sup>, un precipitado negro que, bajo la aplicación continuada de potencial y deshidratación, se reduce

a Au<sup>+1</sup>. Au<sup>-1</sup>, un diátomo de oro que presenta enlace metálico. Esta invención establece que la aplicación de un alto potencial a la solución fuerza la entrada de un electrón en el orbital d, eliminándose el par de electrones. El primer potencial, que para la EMOT-O es aproximadamente -2,2 V y para otras EMOTs está comprendido entre -1,8 y -2,2 V, reestablece el solapamiento de del orbital d. El potencial final de -2,5 V rebasa el potencial del agua, depositándose oro en el cátodo.

Las formas EMOTs son átomos de metales-T individuales sin solapamiento de orbitales d. Las EMOTs no cumplen las reglas de la física aplicadas generalmente a los diátomos o agrupamientos más grandes de metales (v.g., con bandas de conducción). La física de los orbitales electrónicos es, en realidad, más parecida a la física de las soluciones de sólidos o gases, que exige una evaluación de la densidad entre átomos de mayores distancias. Por el contrario, los cálculos de orbitales atómicos de metales de alta densidad atómica dan resultados que correspondan a la trasposición de la carga de valencia.

Cuando las distancias atómicas de los elementos aumentan por encima de una distancia de Coulomb crítica, existe un salto de energía entre los orbitales ocupados y los orbitales no ocupados. Por lo tanto, el átomo es un aislante y no un metal. Cuando los físicos determinan las energías de las bandas de electrones de los pequeños agrupamientos de átomos, sugieren que se producirá una trasposición en la ocupación de las bandas si se minimiza la energía total. La trasposición de los orbitales electrónicos metálicos conduce a cálculos de energía cuyos resultados son incoherentes ya que las energías de los estados supuestamente ocupados son más altas que las de los estados supuestamente no ocupados. Si se relaja esta condición y se permite que las bandas se repoblen para reducir aún más la energía total, ambas bandas llegarán a rellenarse parcialmente. Si esta repoblación se efectúa en presencia de una fuente ilimitada de electrones (condiciones reductoras), proporcionará un estado de energía total del átomo que es considerablemente menor que la del átomo cuando se encuentra en forma metálica. Esta energía más baja es el resultado de la trasposición orbital de los electrones en el elemento de transición. La forma resultante del elemento es una EMOT.

La formación y la existencia de EMOTs se aplica a todos los metales nobles y de transición de la Tabla Periódica, es decir, cobalto, níquel, cobre, plata, oro y los metales del grupo del platino, es decir el propio platino, paladio, rodio, iridio, rutenio y osmio, que pueden tener varias disposiciones de orbitales d y s, y aquí se nombran metales-T.

Cuando los metales-T se someten a la química convencional del estado líquido, se disgregarán a través de los diversos niveles conocidos, pero no más allá del estado diatómico. Si continúan aplicándose las técnicas de la química del estado líquido convencional más allá del nivel de disgregación normalmente esperado (diátomo) en presencia de agua y de un metal alcalino,

v.g., sodio, potasio o litio, primero formará un diátomo y después una trasposición de los orbitales electrónicos a la forma monoatómica, no metálica, del metal-T, es decir, una EMOT.

Una EMOT se puede volver a agregar a la forma metálica-T utilizando las técnicas convencionales de la química de los líquidos, sometiendo la EMOT a un potencial eléctrico en dos etapas para "oxidar" el elemento a la forma metálica.

Las formas EMOT de esta invención existen en la naturaleza en forma impura en varios materiales, tales como las menas de plagioclasa sódica o plagioclasa cálcica. Las EMOT, debido a sus formas monoatómicas orbitalmente traspuestas, no metálicas, no son detectadas en estas menas como los "metales" correspondientes utilizando análisis convencionales y, por consiguiente, hasta la aparición de la presente invención, no fueron detectadas, aisladas ni separadas en forma pura o sustancialmente pura. Su presencia en la forma no metálica explica el análisis inconsecuente obtenido a veces al analizar menas de metales, que dan como resultado que el análisis cuantitativo de los elementos asciende a menos del 100% de la mena en peso.

Los EMOTs, que son átomos individuales de los metales-T y, en virtud de su trasposición de orbitales, son capaces de existir en una forma estable y sustancialmente pura, tienen características físicas y químicas diferentes de las de sus metales-T respectivos. Su estabilidad térmica y química, su naturaleza similar a la de los no metales, y su tamaño particulado son características que hacen a los EMOTs adecuados para muchas aplicaciones.

Se han preparado EMOTs de rodio e iridio que presentan características de superconductividad. Estos EMOTs-S, que se describen aquí, se encuentran en un estado de baja energía comparado con su metal-T respectivo, por lo que tienen una temperatura absoluta más baja. La temperatura absoluta de un sistema EMOT-S comparada con la temperatura absoluta de su respectivo metal-T es significativamente menor, similar a lo que ocurre cuando un metal atraviesa la transición al vidrio. Los EMOT-S que tienen una temperatura absoluta muy baja son buenos superconductores. Estas mismas características se aplican a todos los EMOTs. Por consiguiente esta invención descubre una nueva fuente de materiales superconductores. Estos nuevos materiales requieren la eliminación de mucha menos energía para alcanzar el estado de superconductividad y, por lo tanto, se pueden utilizar a temperaturas superiores a las que se utilizan los superconductores asequibles en la actualidad.

Los EMOTs de esta invención se pueden utilizar para muchos fines debido a sus propiedades eléctricas, físicas, magnéticas y químicas únicas. La presente descripción sólo saca a la luz la superconductividad y la catálisis, pero existen usos potenciales muchos más amplios, incluyendo la producción de energía.

Una vez descrita la invención en términos generales, se explican las realizaciones preferidas, haciendo referencia a los dibujos. En los dibujos,

la Figura 1 es una representación gráfica del número cuántico principal de los elementos de

transición frente a su número atómico;

la Figura 2 es un esquema de un aparato de electrodeposición utilizado para formar el oro metálico a partir del EMOT-O;

la Figura 3 es un dibujo esquemático de un aparato de separación utilizado para separar EMOTs de menas, de acuerdo con la presente invención;

la Figura 4 es una representación de un espectro infrarrojo correspondiente al análisis de un EMOT de rodio;

la Figura 5 es la evaluación magnetométrica cíclica del EMOT-S de iridio, que demuestra los fenómenos de la magnetización negativa y los campos críticos máximo ( $H_{c2}$ ) y mínimo ( $H_{c1}$ ). Además se demuestra el efecto Josephson por los flujos de corriente de compensación en respuesta a las oscilaciones de la muestra en un campo magnético de corriente alterna variable;

la Figura 6 es un análisis térmico diferencial (ATD) de iridio reducido con hidrógeno que se somete a tratamiento de choque térmico en atmósfera de helio. La reacción exotérmica hasta 400°C es debida a la ruptura de los enlaces de hidrógeno y/o agua y la reacción exotérmica que comienza a 762°C es debida al apareamiento de electrones y emisiones subsiguientes de fonones que conducen al desarrollo del sistema EMOT-S del EMOT de iridio;

la Figura 7 es un ATG de monoátomos de iridio reducidos con hidrógeno sometidos a 4 ciclos de choque térmico en atmósfera de helio. Se representa el tiempo de calentamiento y enfriamiento frente a la temperatura. Comparando con la Figura 6, se observa una pérdida inicial de peso debida a la ruptura de los enlaces hidrógeno y, posiblemente, agua. La demostración significativa es la pérdida de peso indicada en la escala que corresponde a la segunda reacción exotérmica indicada en la Figura 6; y

las Figuras 8-17 son representaciones gráficas de peso frente a temperatura del calentamiento y enfriamiento alterno a lo largo de cinco ciclos para un EMOT-S de iridio en atmósfera de helio.

En los ejemplos, las partes son en peso salvo que se indique expresamente de otro modo.

Ejemplo 1

*Preparación de EMOT-O*

Se prepara un EMOT-O a partir de oro metálico de la manera siguiente:

(1) Se dispersan 50 mg de oro (99,99% de pureza) en 200 ml de agua regia para formar agrupamientos de átomos de oro.

(2) Se agregan 60 ml de ácido clorhídrico concentrado a la dispersión y la mezcla se lleva a ebullición y se mantiene así hasta que el volumen se reduce a unos 10-15 ml. Se agregan 60 ml de HCl concentrado y la muestra se lleva a ebullición y se comprueba que se desprenden humos de NOCl. Esta operación se repite hasta que ya no se desprenden más humos, lo que indica que el ácido nítrico ha sido eliminado y el oro ha sido convertido completamente en el cloruro de oro.

(3) Se reduce el volumen de la dispersión calentando cuidadosamente justo hasta que la sal esté seca. Esto quiere decir que hay que calentar hasta que todo el líquido se haya evaporado, pero sin quemar o chamuscar el residuo sólido.

(4) Las sales justo en el punto de sequedad se vuelven a dispersar en agua regia y se repiten las etapas (2) y (3). Este tratamiento produce agrupamientos de cloruro de oro de más de 11 átomos.

(5) Se agregan 150 ml de ácido clorhídrico 6M a las sales justo en el punto de sequedad y se vuelven a llevar a ebullición para evaporar el líquido hasta volver a obtener sales justo en el punto de sequedad. Esta etapa se repite 4 veces. Este procedimiento conduce a un mayor grado de subdivisión que proporciona agrupamientos de cloruro de oro más pequeños. Al final de este procedimiento, se obtiene una sal de color rojo anaranjado de cloruro de oro. Los resultados del análisis indican que la sal es  $\text{Au}_2\text{Cl}_6$  sustancialmente puro.

(6) Se agrega una cantidad de cloruro de sodio tal que exista una proporción de 20 moles de sodio por cada mol de oro. Esta solución se diluye con agua desionizada a un volumen de 400 ml. La presencia de cloruro de sodio acuoso proporciona la sal  $\text{Na}_2\text{Au}_2\text{Cl}_8$ . La presencia de agua es esencial para romper los enlaces de los diátomos de oro.

(7) La solución acuosa de cloruro de sodio se lleva a ebullición suave hasta dejar la sal justo a punto de sequedad y entonces se recogen las sales en 200 ml de agua desionizada y 300 ml de ácido clorhídrico 6N hasta que no se observa cambio de color. El ácido clorhídrico 6M se utiliza en el último tratamiento.

(8) Después del último tratamiento con ácido clorhídrico 6M, y la ebullición subsiguiente, la sal justo a punto de sequedad se diluye con 400 ml de agua desionizada para formar una solución de sal de oro monoatómico,  $\text{NaAuCl}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ . El pH es aproximadamente 1.

(9) El pH se ajusta muy despacio con una solución diluida de hidróxido de sodio, agitando constantemente, hasta que el pH de la solución permanece constante a 7,0 durante un periodo de más de 12 horas. Este ajuste puede prolongarse durante varios días. Hay que tener mucho cuidado de que el pH no pase de 7,0 durante la neutralización.

(10) Una vez que el pH se ha estabilizado a 7,0, la solución se lleva a ebullición suave para reducir su volumen, a 10 ml y se agregan 10 ml de ácido nítrico concentrado para formar un nitrato de sodio y oro. Como es obvio, el nitrato es un oxidante y elimina los cloruros. El producto obtenido será un sólido cristalino blanco. Si se forma un precipitado negro o pardo, esto sería una indicación de que todavía queda  $\text{Na}_2\text{Au}_2\text{Cl}_8$  presente, en cuyo caso sería necesario reiniciar el procedimiento desde la etapa (1).

(11) Si se obtienen cristales blancos, la solución se lleva a ebullición, lo justo para secar los cristales. Es importante no sobrecalentar, es decir, chamuscar los cristales.

(12) Se agregan 5 ml de ácido nítrico concentrado a los cristales y la solución resultante se vuelve a calentar a ebullición, lo justo para secar el sólido. Nuevamente, es esencial no sobrecalentar o chamuscar los cristales. Las etapas (11) y (12) causan la conversión completa del producto en un nitrato de sodio-oro. No hay cloruros pre-

sentes.

(13) Se agregan 10 ml de agua desionizada y se vuelve a calentar a ebullición lo justo para secar las sales. Esta etapa se repite una vez. Así se elimina el exceso de ácido nítrico que pueda estar presente.

(14) A continuación, el material justo en el punto de sequedad se diluye a 80 ml con agua desionizada. La solución tendrá un pH de aproximadamente 1. Esta etapa hace que se disocie el nitrato para obtener  $\text{NaAu}$  en agua con una pequeña cantidad de  $\text{HNO}_3$  residual.

(15) El pH se ajusta muy lentamente con hidróxido de sodio diluido a  $7,0 \pm 0,2$ . Esto eliminará todo el ácido libre, dejando sólo  $\text{NaAu}$  en el agua.

(16) El  $\text{NaAu}$  se hidroliza con el agua y se disocia para formar  $\text{HAu}$ . El producto será un precipitado blanco en agua. Los átomos de Au tienen agua en la superficie, lo que crea un producto voluminoso de aspecto algodonoso.

(17) El precipitado blanco se decanta de cualquier sólido gris oscuro y se filtra a través de un papel de filtro de nitrato de celulosa de 0,45 micras. Los sólidos de color gris oscuro de aurero de sodio que puedan quedar presentes se redisolven y se volverán a tratar desde la etapa (1).

(18) El precipitado blanco recogido en el papel de filtro se seca a vacío a  $120^\circ\text{C}$  durante dos horas. El sólido seco será de color gris claro y corresponde a  $\text{HAu} \cdot \text{XH}_2\text{O}$  y se separa fácilmente del papel de filtro.

(19) El oro monoatómico se pone en un crisol de porcelana y se somete a choque térmico a  $300^\circ\text{C}$  en un gas inerte para eliminar el hidrógeno y formar un monómero de oro blanco muy estable química y térmicamente.

(20) Después de enfriar, el oro blanco sometido a combustión se puede limpiar de las trazas residuales de sodio por digestión con ácido nítrico diluido durante 1 hora aproximadamente.

(21) El oro blanco insoluble se filtra sobre un papel de 0,45 micras y se seca a vacío a  $120^\circ\text{C}$  durante dos horas. El polvo blanco obtenido después de filtrar y secar es EMOT-O puro.

El EMOT-O preparado de acuerdo con esta invención presentará las propiedades especiales descritas en la "Descripción General" de esta solicitud, incluyendo actividad catalítica, propiedades magnéticas especiales, resistencia a la sinterización a altas temperaturas y resistencia al ataque con agua regia y cianuros.

Ejemplo 2

*Recuperación de oro metálico a partir de materiales naturales que contienen EMOTs-O*

(1) En un recipiente de 4,5 litros (1 galón), provisto de electrodos, se introducen 300 g de un material seco que, según los resultados de los análisis convencionales, no contiene oro presente, que se ha reducido a un tamaño menor que una malla 200. En el mismo recipiente se introducen también 120 g de  $\text{NaCl}$  (sal de roca Morton), 10 g de  $\text{KBr}$  y 2 litros de agua corriente.

(2) El ánodo está formado por un par de varillas soldadoras de  $9,53 \times 304,8$  mm ( $3/8'' \times 12''$ ) envueltas con un alambre de cobre del n° 10. Los cátodos están formados por un tubo de vidrio de  $41,27$  mm de D.I. ( $1-5/8''$ )  $\times 355,6$  mm ( $14''$ ) con



una frita de vidrio de porosidad media (ASTM 10-15 M) con una tira de acero inoxidable de 24,4 mm x 381 x 1,59 mm (1" x 15" x 1/16") en el interior en una solución de 36 g/l de NaCl (aproximadamente 500 ml). Ambos electrodos se sumergen en el recipiente que contiene la muestra y se sujetan con abrazaderas que se introducen unos 127 mm en la solución de la muestra.

(3) La muestra se pone sobre una mesa de laminar a unas 10 revoluciones por minuto. Los electrodos se conectan a una fuente de energía que consta de un variac de 120 volt en combinación con un rectificador 400-600 PIV de 2-3 amp. Los electrodos se conectan en serie con una bombilla de 100 watios. La carga del rectificador se conecta al ánodo ya que el rectificador filtra todo el voltaje negativo y sólo deja pasar el voltaje positivo.

(4) La muestra se mantiene bajo la carga durante un periodo de 6 horas y media. El pH final se encuentra en la escala de 3 a 6,5. El voltaje que atraviesa el electrodo es de 5 voltios.

(5) Después de desconectar la carga, la muestra se deja sedimentar y la solución que queda sobre el precipitado se decanta con una bomba peristáltica.

(6) En un vaso picudo de 1000 ml se ponen 800 ml de la muestra y a esta solución se agregan 20 ml de ácido sulfúrico concentrado.

(7) La solución, agitada, se calienta lentamente a ebullición sobre una placa calefactora justo hasta el punto de sequedad. Esto tiene el mismo significado que en el Ejemplo 1. La sal justo en el punto de sequedad contiene cloruro de sodio y oro.

(8) La sal justo en el punto de sequedad se recoge en 400 ml de agua desionizada y se vuelve a calentar a ebullición justo hacia el punto de sequedad. No habrá ninguna decoloración en este punto, es decir, se formará una solución clara.

(9) La sal justo en el punto de sequedad se recoge en 400 ml de HCl 6M y se evapora calentando a ebullición justo hasta el punto de sequedad. Esta etapa de dilución y evaporación se repite cuatro veces, alternando con un lavado con agua desionizada y HCl 6M, controlando la secuencia para que el último lavado se haga con HCl 6M. La finalidad de las etapas (8) y (9) es eliminar todas las trazas del oxidante hipoclorito.

(10) Las sales justo en el punto de sequedad se recogen en 400 ml de etanol anhidro y se agita durante 10 minutos aproximadamente. Esta etapa sirve para disolver la sal cloruro de oro a fin de eliminar el cloruro de sodio.

(11) Después de agitar, la suspensión se filtra a través de papel #42 sobre un embudo Buchner.

(12) Se agregan lentamente 5 ml de ácido sulfúrico concentrado al filtrado, se mezcla y después se deja estar el filtrado durante una hora aproximadamente. El filtrado se filtra a través de papel de filtro #42 en un embudo Buchner y después se pasa a través de un filtro de Teflon de 0,5 micras. La adición de ácido sulfúrico hace precipitar el calcio que pueda haber presente. Al filtrar, se elimina el precipitado y se recupera un filtrado de color amarillo claro del que se han eliminado todas las trazas de sulfato de calcio.

(13) La solución amarilla clara se vuelve a llevar a ebullición justo para evaporarla hasta el

punto de sequedad, evitando que se chamusque. En ese momento, ya no se evaporará más etanol y el residuo en el punto de sequedad no tendrá color. El residuo tendrá un olor dulce como el del azúcar quemado. La aparición de este olor dulce indica el punto final de la evaporación.

(14) El residuo justo en el punto de sequedad se recoge en 600 ml de agua desionizada para dar una forma de oro soluble en agua que es el aurero de oro. Si se desea, se puede recuperar el EMOT-O en esta etapa o se puede convertir en oro metálico. Para recuperar oro, la solución se vierte en un vaso picudo de 1000 ml y se acopla a una unidad de electrolisis, como se muestra en la Figura 2 de los dibujos.

Como se observa en la Figura 2, la unidad de electrolisis consta de una fuente de energía de 220 voltios y 120 amperios (20) que está conectada al ánodo (12) y al cátodo (14) de la célula electrolítica. La solución se agita utilizando un agitador magnético (16). El ánodo (12) es un electrodo de oro, de 2 cm<sup>2</sup> de tamaño, que será bañado con el oro de la solución. El cátodo (14) es un electrodo de platino de 6,8 cm<sup>2</sup> contenido en una cámara de Nafion 117 (18). Nafion 117 es una membrana de un ácido sulfónico perfluorocarbonado, comercializada por DuPont Company, y es una membrana conductora de protones. Dentro de la cámara de Nafion, hay 200 ml de la solución electrolítica que contiene 5 ml de ácido sulfúrico por cada 600 ml de solución electrolítica. Es importante que nunca llegue a secarse la cámara de Nafion. Se mide el potencial a través de los electrodos y entonces se aplica un potencial adicional de -2,2 voltios que se mantiene a lo largo de un periodo de dos horas.

(15) Cuando han transcurrido las 2 horas, se sube el potencial a 3,0 voltios y se mantiene así durante cosa de 18 horas. Se forman burbujas en los electrodos de oro y platino. Después de 3 ó 4 horas, se forma un depósito negro sobre el electrodo de oro.

(16) El electrodo de oro se saca de la solución sin interrumpir la aplicación de voltaje. El electrodo se seca a vacío en una estufa a 115°C durante la noche. El electrodo se pesa antes y después de la deposición del baño para determinar la cantidad de oro recogido.

Por consiguiente, se produce oro metálico a partir de una mena natural que, según los análisis convencionales, no daba resultados positivos para oro.

### Ejemplo 3

#### *Preparación de elementos del grupo del platino en estado monoatómico (EMOTs) a partir de metales puros*

Los elementos de transición monoatómicos, no metálicos, del grupo del platino se preparan como sigue:

(1) Se pulveriza una muestra elegida de metal puro o de sales metálicas del grupo formado por platino, paladio, rutenio, osmio, rodio o iridio hasta obtener un polvo finamente dividido.

(2) Se mezclan íntimamente 5,0 g de polvo del metal elemental elegido con 30 g de peróxido de sodio y 10 g de hidróxido de sodio (exento de sílice) en un mortero de ágata.

(3) La muestra mezclada se pone en un crisol de circonio y se funde sobre un mechero Meeker al máximo calor durante 30 minutos.

(4) Después de enfriar el fundido, el crisol se pone en un vaso picudo de 600 ml que contiene 300 ml de HCl 6M.

(5) El fundido se disolverá completamente en el HCl. Se saca el crisol de la solución y se lava con agua y la solución en HCl se inspecciona cuidadosamente y en caso de encontrar metales u óxidos metálicos insolubles, se filtrarán y se fundirán nuevamente como en la etapa (2) anterior.

(6) La solución en HCl se evapora a ebullición suave para llevar las sales justo al punto de sequedad. Esto tiene el mismo significado que en el Ejemplo 1.

(7) Las sales justo en el punto de sequedad se recogen en 300 ml de una solución de HCl pH 1 y después se evapora a ebullición suave para llevar las sales al punto de sequedad. Las sales en este punto, dependiendo de la muestra de metal elegida, son cloruros alcalinos junto con cloruros de metal alcalino-metales nobles agrupados-metal.

(8) Se repite el procedimiento de las etapas (6) y (7) cuatro veces, teniendo cuidado de no quemar las sales.

(9) Las sales se diluyen con 400 ml de agua desionizada.

(10) Se agregan 30 ml de ácido perclórico concentrado a la solución y se lleva a ebullición lentamente para que se desprendan humos de ácido perclórico.

(11) Se repiten las etapas (9) y (10) tres veces más. Si la solución se secura antes de desprenderse los humos, sería necesario agregar otros 5 ml de ácido perclórico para reponer la pérdida de ácido durante el desprendimiento de humos. Si el metal elegido es rutenio u osmio, las etapas (10), (11) y (12) deberán hacerse a reflujo y habrá que lavar con agua ya que el rutenio y el osmio se volatilizarán. Las sales en este punto, dependiendo de la muestra metálica elegida, son óxidos de elementos nobles monoatómicos y de metales alcalinos.

(12) Se diluyen las sales a 400 ml con agua desionizada.

(13) El pH se ajusta muy despacio con una solución de hidróxido de sodio hasta que se mantiene el pH de  $7,0 \pm 0,2$  durante más de 12 horas.

(14) La solución se calienta a ebullición durante varias horas, agregando agua desionizada para mantener un volumen de 400 ml durante toda la ebullición hasta que se forma un precipitado de hidróxido pardo-rojizo, que se filtra a través de un filtro de vidrio calcinado fino.

(15) Se añaden al filtro 400 ml de HCl de pH 1 para disolver el precipitado de hidróxido situado en el filtro de vidrio calcinado y esta solución se calienta a ebullición durante 10 minutos aproximadamente. Si la muestra contiene rodio o iridio, habrá que añadir bromato de sodio como oxidante antes de calentar a ebullición.

(16) La solución se neutraliza lentamente con bicarbonato de sodio a pH 7 y se vuelve a calentar a ebullición y se deja enfriar.

(17) El precipitado formado se filtra suavemente a través de un filtro de vidrio calcinado fino. El material en este punto, dependiendo de

la muestra de metal elegida, es un hidróxido del elemento noble monoatómico.

(18) El hidróxido, sin separarlo del filtro, se seca a vacío a  $120^{\circ}\text{C}$  durante unas 12 horas.

(19) El material secado se transfiere cuidadosamente del filtro a un crisol de cuarzo.

(20) El crisol se pone en un horno de tubo frío y se eleva lentamente la temperatura ( $2^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ ), en una atmósfera de hidrógeno, hasta  $600^{\circ}\text{C}$  y se mantiene a esa temperatura durante una hora. Después se enfría lentamente ( $2,5^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ ) hasta la temperatura ambiente en la atmósfera de hidrógeno y la muestra se purga con argón durante 1 hora aproximadamente para eliminar el hidrógeno ocluido. El material, un EMOT, será un polvo negro grisáceo y será completamente amorfo según el análisis de rayos X. En otras palabras, un polvo de metal noble puro certificado se ha convertido en una forma "no analizable".

En este punto, las EMOTs, dependiendo de la muestra del elemento elegido, presentará trasposición orbital debido al hueco o los huecos del orbital d, es decir, hueco(s) positivo(s). Las EMOTs se identifican porque dan un doblete en infrarrojo entre  $1400$  y  $1600\text{ cm}^{-2}$ . El doblete indica la presencia de un par de electrones moviéndose entre los orbitales d y s.

Estos materiales tienen numerosas aplicaciones, como ya se ha indicado, siendo una de ellas la de catalizadores en una célula electroquímica. Ejemplo 4

*Procedimiento para la separación de elementos del grupo del platino (EGPs) de menas que contienen EMOTs*

La clase de menas que se tratan para formar EMOTs, según los resultados de los análisis efectuados con instrumentos convencionales utilizados corrientemente para la determinación de Metales del Grupo del Platino (MGP), no contendrán esencialmente ningún metal de este grupo de MGP.

En la separación de un EGP de una mena, es crucial el pretratamiento de la muestra de mena. Si la muestra no se prepara correctamente, los EGPs en su estado EMOT serán virtualmente imposibles de separar. Los elementos separados no están necesariamente en un estado EMOT.

El fin del pretratamiento es principalmente la eliminación de sílice. El pretratamiento consiste en triturar y pulverizar la mena a un polvo fino (malla menor que 200). Se pesan una muestra de 50 g de la mena pulverizada y 100 g de bifluoruro de amonio,  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , y se ponen en un vaso picudo de Teflón de 1000 ml. La mena y el  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  se humedecen con agua destilada y se agregan unos 200 ml de HF (ácido fluorhídrico). La muestra se lleva a sequedad en una placa calefactora. Esta operación se repite cuatro veces, agregando más HF cada vez. La muestra se transfiere a una placa de platino y se calcina sobre una llama caliente hasta que el color de la muestra cambia a pardo rojizo mate. Después de este tratamiento, se habrá eliminado la mayor parte de la sílice en forma de  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  (humos blancos que se desprenden durante la clacinación).

A continuación, la muestra, ya preparada, se pone en un crisol de circonio junto con 200 g de

NaNO<sub>3</sub> (nitrato de sodio) y 500 g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (carbonato de sodio). Después, la muestra se funde utilizando un mechero Fisher y una antorcha de propano hasta que se obtiene un fundido calentado al rojo. El fundido, al enfriarse, deberá tener un color acuamarino o un color pardo claro. El color pardo claro indica que la muestra ya ha pasado por la fase de color acuamarino. Esto no plantea ningún problema en la posterior separación y determinación de los EGPs. Si el fundido, al enfriarse, tiene un color verde claro, esto indicaría que la fusión no ha sido completa y deberá volver a fundirse hasta que se alcance el punto final acuamarino.

En el crisol de circonio que contiene el fundido enfriado, se pone una barra agitadora revestida con Teflón, con forma de "X", y se añade la mínima cantidad de agua destilada. El crisol se pone en un vaso picudo y se cubre con un vidrio de reloj. El vaso picudo se pone en una placa agitadora para suspender/disolver la muestra del crisol. Para sacar la muestra del crisol se utilizará también la menor cantidad de agua posible. La muestra ya está lista para destilarla.

(1) *Destilación y separación de osmio y rutenio*

Los primeros EGPs se separan por una destilación con ácido perclórico, destilando el rutenio y el osmio en forma de RuO<sub>4</sub> y OsO<sub>4</sub>. El platino, paladio, rodio e iridio quedarán en el licor del recipiente. En la Figura 3 de los dibujos, se ilustra de forma esquemática el aparato de destilación utilizando con una muestra de 5 g de mena.

En la Figura 3 de los dibujos:

El matraz #1 tiene un volumen de 500 ml y contiene 5 g de mena en 250 ml de solución/suspensión.

El matraz #2 tiene un volumen de 250 ml y contiene 60 ml de HCl 1:1 y 15 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30%.

El matraz #3 tiene un volumen de 50 ml y contiene 20 ml de HCl 1:1 y 15 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30%.

El matraz #4 tiene un volumen de 200 ml y contiene 100 ml de HCl 1:1 saturado con SO<sub>2</sub> (dióxido de azufre).

Los matraces #5 y #6 tienen un volumen de 100 ml y contienen 60 ml de HCl 1:1 saturado con SO<sub>2</sub>.

Todos los matraces están conectados entre sí con conductos de vidrio y articulaciones esféricas de vidrio esmerilado.

La destilación transcurre como sigue: Se utiliza un sistema cerrado con N<sub>2</sub> (nitrógeno) como gas portador para RuO<sub>4</sub> y OsO<sub>4</sub>. Al matraz #1, se agregan lentamente 60 ml de HClO<sub>4</sub> (ácido perclórico) al 70% a través del embudo de separación 10. Una vez que se ha agregado todo el HClO<sub>4</sub>, el matraz se calienta. Cuando la temperatura es de 105-112°C, se ve como fluye una nube blanca hacia el matraz #2. Se sigue calentando hasta que empiezan a desaparecer los humos de HClO<sub>4</sub> a unos 175°C. Se sigue calentando hasta 210°C momento en el que la temperatura deja de subir. Después se enfría el sistema a 100°C. En este punto, se agregan 20 ml de HClO<sub>4</sub> al 70% y 20 ml de agua destilada al matraz #1, nuevamente a través del embudo de separación, y el sistema se vuelve a calentar a 210°C y después

se vuelve a enfriar a 100°C. Se agregan 10 ml de HClO<sub>4</sub> al 70% y 10 ml de agua destilada al matraz #1 y la muestra se calienta nuevamente a 210°C. Se repite la destilación una vez más como antes.

Después de la cuarta destilación, vuelve a descender la temperatura del matraz #1 y se aplica calor al matraz #2, hasta que su contenido hierve lentamente, para separar el OsO<sub>4</sub> que pueda estar presente de la fracción de RuO<sub>4</sub>. Todavía se mantiene la purga de nitrógeno y debe ser controlada para evitar el retroflujo. Se prosigue la ebullición hasta que el matraz #3 está casi lleno o hasta que ha sido eliminada casi toda el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> del matraz #3. La presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> viene indicada por la formación de pequeñas burbujas por toda la superficie del vidrio. Se deja enfriar todo el sistema a la temperatura ambiente, sin interrumpir el flujo de gas nitrógeno durante el enfriamiento.

Después se desmontan los matraces que han recibido los destilados. Los matraces #4, #5 y #6 contienen la fracción de osmio como OsO<sub>4</sub>. Estas se combinan en un vaso picudo de 600 ml. Los matraces #2 y #3 contienen la fracción de rutenio como RuO<sub>4</sub> y se combinan en otro vaso picudo de 600 ml. El contenido del matraz #1, que contiene platino, paladio, rodio e iridio se deja en el matraz de destilación para eliminar el HClO<sub>4</sub> calentando a sequedad como se describe en la Sección 4. Estas fracciones están ya listas para su análisis y separación. Las fracciones que contienen osmio y rutenio deben permanecer en solución durante 16-24 horas antes de continuar con las etapas (2) y (3).

(2) *Separación de osmio*

El destilado de osmio, después de permanecer durante 16-24 horas a la temperatura ambiente, se trata como sigue: La fracción de la destilación que contiene osmio se evapora lentamente a unos 10 ml de solución. Entonces se agregan 25 ml de HCl (ácido clorhídrico) concentrado y la muestra se vuelve a evaporar hasta un volumen de unos 10 ml. Esta operación se repite 5 veces. Al hacer la última digestión, hay que tener cuidado de dejar las sales ligeramente húmedas y, justo en ese punto, se diluyen a 200 ml con agua destilada y la solución se lleva a ebullición. La solución caliente se filtra a través de papel Whatman #42, lavando con una cantidad mínima de HCl 0,1N.

Después de enfriar a unos 40°C, el pH de la muestra se ajusta muy despacio en un pHmetro calibrado, utilizando una solución saturada de NaHCO<sub>3</sub> (bicarbonato de sodio) a un pH de 4, mientras se agita energicamente. Después se hierve la solución suavemente durante 5-10 minutos, se aparta de la fuente de calor y se deja estar durante un periodo de 12 horas como mínimo. Los precipitados de osmio son un dióxido hidratado de color pardo rojizo.

La solución se filtra a través de un filtro crisol de porcelana tarado, seco, utilizando el soporte del crisol Walters. La mayor parte de la solución se decanta a través del filtro-crisol, teniendo cuidado de no perturbar o hacer flotar el precipitado. El filtro no debe quedar seco del todo. Se vierten los últimos 100-200 ml de la solución que contiene el precipitado en el filtro. En ese momento, hay que estar preparado para lavar inmediatamente el

precipitado con una solución caliente de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  al 1% p/v (filtrada a través de un filtro de 0,45 micras durante su preparación). Se utiliza un cepillo de caucho mojado para lavar bien el vaso y se aclara después de cada lavado en  $\text{NH}_4\text{Cl}$  al 1% caliente.

El crisol se seca durante la noche a  $105^\circ\text{C}$  en una estufa a vacío. Se pesa el crisol seco, enfriado, y se calcula el valor aproximado de osmio a partir de este peso de  $\text{OsO}_2$ .

El crisol se pone nuevamente a vacío y el precipitado se lava con dos alícuotas de 20 ml cada una de solución saturada de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Se dejan 100-200 mg del  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sólido sobre el precipitado. Se seca suavemente a vacío en una estufa a  $100^\circ\text{C}$  durante 1-2 horas.

La muestra ya está lista para someterla a la reducción con hidrógeno en la estufa de tubo. Se pone el filtro-crisol tumbado en un tubo de cuarzo y este tubo se inserta en el centro del horno. Se inicia un flujo de gases argón e hidrógeno a través del horno. Se deja que la temperatura ascienda lentamente para deshidratar el precipitado sin calcinarlo. Se baja el flujo de argón hasta dejar solamente flujo de hidrógeno. Después se calienta a  $360\text{-}375^\circ\text{C}$  hasta que se sublima todo el  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Se sigue calentando el precipitado en hidrógeno solamente a  $500^\circ\text{C}$  durante 20 minutos para completar la reducción a metal osmio. El crisol en la atmósfera de hidrógeno se deja enfriar hasta la temperatura ambiente. Se sustituye el hidrógeno por dióxido de carbono a lo largo de un periodo de 20 minutos para evitar la oxidación al exponer el metal reducido a la atmósfera. Se pesa como osmio elemental.

### (3) Separación de rutenio

El destilado que contiene rutenio, después de permanecer a la temperatura ambiente durante 16-24 horas, se trata como sigue: La fracción de la destilación que contiene rutenio se evapora lentamente hasta un volumen de unos 10 ml. Después se agregan 25 ml de  $\text{HCl}$  concentrado y la muestra se digiere nuevamente hasta unos 10 ml. Esta operación se repite cinco veces. La última digestión se hace sobre un baño de vapor, teniendo cuidado de que las sales queden algo húmedas. La muestra no debe calentarse demasiado para evitar que las trazas de  $\text{HClO}_4$  reoxiden el rutenio. Se añaden 200 ml de agua destilada y la solución se lleva a ebullición. Se filtra la solución caliente a través de papel Whatman n° 42, lavando con una cantidad mínima de  $\text{HCl}$  0,1N.

Después de enfriar a unos  $40^\circ\text{C}$ , el pH de la muestra se ajusta lentamente en un pH-metro calibrado con una solución saturada de  $\text{NaHCO}_3$  hasta un pH 6, agitando enérgicamente. La solución se lleva a ebullición suave durante 5-10 minutos y después se aparta la fuente de calor. La muestra se deja estar durante un periodo de 12 horas como mínimo. El rutenio precipita como un dióxido hidratado de color pardo amarillento.

La solución se filtra a través de un papel de filtro sin cenizas Whatman #42 mojado con  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  al 1%p/v (filtrado a través de un filtro de 0,45 micras durante su preparación). La mayor parte de la solución se decanta a través del papel de filtro, haciéndolo cuidadosamente para

no perturbar o hacer flotar el precipitado. Los últimos 100-200 ml de la solución, que contienen la mayoría del óxido hidratado, se vierten en el papel de una sola vez. Se utiliza un cepillo de caucho mojado para limpiar bien el vaso picudo. Se usa un trozo de papel de filtro sin cenizas #42, mojado con  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  al 1% p/v para completar la transferencia. El precipitado se lava dos veces con  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  caliente al 1% p/v para completar la transferencia. El precipitado se lava dos veces con  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  al 1%p/v caliente y una vez con  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  al 2,5% p/v caliente. Se deja escurrir el filtro lo más posible.

El papel se transfiere a un crisol de cuarzo tarado y se seca suavemente en una estufa a  $110^\circ\text{C}$ .

El crisol se pone en un tubo de cuarzo para efectuar la combustión final y la reducción en el horno de tubo. Se empieza a pasar aire suficiente, a una temperatura inferior a los  $100^\circ\text{C}$ , sobre la muestra para quemar el papel sin pérdida mecánica de precipitado. Se va aumentando lentamente la temperatura del horno hasta  $500^\circ\text{C}$  y se mantiene así hasta que la ignición del papel es completa. Se saca el crisol de la zona caliente y se deja enfriar a  $150^\circ\text{C}$  o menos. Se purga el tubo con argón y después con hidrógeno. La reducción de la muestra con hidrógeno se efectúa en la zona calentada a  $500^\circ\text{C}$  y después a  $600^\circ\text{C}$  durante 20-30 minutos.

Se saca la muestra de la zona caliente para enfriarla a menos de  $100^\circ\text{C}$ , sin interrumpir el flujo de hidrógeno sobre la muestra. El enfriamiento se completa con dióxido de carbono hasta la temperatura ambiente (aproximadamente 10-15 minutos).

El rutenio enfriado se lava dos veces con  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  al 1% p/v para disolver las últimas trazas de las sales solubles. Se repite la ignición en aire e hidrógeno como se ha descrito antes. El producto se pesa como rutenio elemental.

### (4) Separación de platino

La fracción de la destilación que contiene platino, paladio, rodio e iridio en  $\text{HClO}_4$  se evapora a sequedad en un vaso picudo. Esta operación es larga y debe hacerse con precaución debido a que se desprenden vapores de  $\text{HClO}_4$ . Cuando la muestra ha sido evaporada hasta obtener las sales en el estado de sequedad, se deja enfriar y se agregan agua destilada y  $\text{HCl}$  concentrado y la muestra se vuelve a evaporar. El tratamiento con agua y  $\text{HCl}$  se repite dos veces más. Después de evaporar la muestra por última vez, se diluye a 300 ml con agua destilada. Ahora la muestra está lista para separar el platino del rodio, paladio e iridio. En esta etapa, se puede utilizar una técnica de intercambio iónico que esté diseñada para la producción de grandes cantidades de EMOTs separados, o bien una técnica de separación cuantitativa no precisa. A continuación, se describe el método de separación cuantitativa.

La muestra se lleva a ebullición y se añaden 200 ml de una solución de  $\text{NaBrO}_3$  (Bromato de sodio) al 10% p/v. La muestra se vuelve a llevar a ebullición, se aparta de la fuente de calor, se enfría a  $40^\circ\text{C}$  y se ajusta su pH con un pH-metro calibrado a un pH de 6 con una solución saturada de  $\text{NaHCO}_3$ . Se agregan 100 ml de  $\text{NaBrO}_3$  al 10% y la solución se lleva a ebullición suave durante

15 minutos. La muestra se enfría y el precipitado se deja coagular durante 20-30 minutos.

Después se filtra la muestra en un filtro de vidrio calcinado de porosidad media, y se lava con una solución al 1% de NaCl, pH 6,5-7,5, (filtrada durante su preparación a través de un filtro de 0,45 micras). El filtrado contiene el platino y el precipitado contiene el paladio, rodio e iridio como PdO<sub>2</sub>, RhO<sub>2</sub> e IrO<sub>2</sub> en forma hidratada. El precipitado se redisuelve en HCl 6N, se lleva a ebullición y se reprecipita como antes dos o tres veces más para garantizar la separación completa de platino de los otros metales, rodio, iridio y paladio.

Los filtrados de las tres precipitaciones se reúnen en un vaso picudo de 1000 ml y se agregan 50 ml de HCl concentrado. La muestra se evapora a ebullición a sequedad para eliminar bromo y las trazas de HClO<sub>4</sub> que todavía puedan estar presentes. Se agregan 50 ml de agua y 50 ml de HCl concentrado y se vuelve a llevar a sequedad. La operación se repite otras dos veces, pero en la última se dejan los cristales húmedos. La muestra se diluye a 200 ml con agua destilada y se agregan 40 ml de HCl.

La muestra se calienta a ebullición suave y se pasa una corriente de H<sub>2</sub> (hidrógeno) gaseoso a través de ella durante 10 minutos, seguida de una corriente de H<sub>2</sub>S (sulfuro de hidrógeno) gaseoso a través de la solución en combinación con la corriente de H<sub>2</sub>. La solución se deja enfriar sin interrumpir el flujo de H<sub>2</sub>S. El platino precipita como PtS<sub>2</sub> negro pardusco.

Los sólidos se filtran a través de un papel de filtro sin cenizas Whatman #42 y el precipitado se lava con HCl al 1% v/v. El filtro y el precipitado se transfieren a un crisol de porcelana tarado. El filtro se seca suavemente y el residuo se quema al rojo en aire utilizando un mechero Meeker. El residuo metálico se lixivia con HCl al 1% v/v y se lava sobre un segundo papel de filtro sin cenizas #42. El residuo se lava bien con agua destilada caliente. El filtro se transfiere al mismo crisol de porcelana, se seca y se calienta al rojo con un mechero Meeker. El residuo se pesa como metal platino. El precipitado de PtS<sub>2</sub> también se puede reducir en el horno de tubo en atmósfera de H<sub>2</sub>.

#### (5) Separación de paladio

El precipitado de los dióxidos hidratados de paladio, rodio e iridio, que queda de la etapa (4) se disuelve en 1000 ml de HCl 6N y se diluye a 4000 ml con agua destilada. Después, la muestra se filtra sobre un filtro de 0,45 micras. A la solución, se agrega un volumen suficiente de dimetilgloxima al 1% p/v en etanol del 95% (250 ml) para precipitar todo el paladio calentando a ebullición suave. La muestra se deja estar durante un mínimo de una hora, y después se filtra en un crisol-filtro de porcelana tarado. Se lava con HCl 0,1N y después con agua. El filtrado se conserva para la separación de rodio e iridio. El precipitado se seca a 1100°C y se pesa el precipitado amarillo como la dimetilgloxima de paladio, constituyendo el paladio el 31,67% p/p del precipitado total.

#### (6) Separación de rodio

El filtrado de la primera precipitación de paladio se diluye a 500 ml y se agregan 10 ml de

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado y 10 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado. El filtrado se evapora calentando hasta que se desprenden vapores densos de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Después de enfriar, se agregan 10 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado y se calienta de nuevo hasta que se desprenden vapores. Este tratamiento se repite hasta que se carbonice por completo y se haya destruido toda la materia orgánica. La solución residual se enfría y se agregan 20 ml de agua. Se repite nuevamente la evaporación con calentamiento hasta el desprendimiento de vapores densos. Se repite otras dos veces el lavado con agua para destruir los compuestos nitrosados que podrían interferir en la determinación de rodio.

La solución se diluye a 200 ml y se calienta a ebullición. Se agrega gota a gota una solución de TiCl<sub>3</sub> (cloruro titanoso) al 20% hasta que la solución retiene un color rosado. La solución se calienta a ebullición durante dos minutos, se enfría y se filtra a través de un papel de filtro sin cenizas Whatman #42. Si ha precipitado algo de rodio, se lava el papel con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,9N. Después se carboniza el papel de filtro en 5 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Se agregan 5 ml de HNO<sub>3</sub> para calentar y destruir la materia orgánica, como se ha descrito antes. La solución se diluye con 50 ml de agua y se combina con el filtrado de la precipitación con TiCl<sub>3</sub>.

El rodio se separa del iridio eliminando el titanio en exceso en una extracción de cupferrón con cloroformo. La solución se enfría en un baño de hielo y se pone en un embudo de separación de 500 ml. Entonces, se agregan alícuotas de 5 ml de cupferrón acuoso al 6% enfriado, dando una solución amarilla lechosa. Si la solución de cupferrón se oscurece, deberá tratarse con carbón activo y filtrarse a través de un filtro de 0,45 micras. El titanio se extrae en alícuotas de 25 ml de cloroformo frío. El extracto es una solución amarilla clara que se vierte en un contenedor de desechos. Cuando deja de extraerse color amarillo, se agrega otra alícuota de 5 ml de la solución de cupferrón. Después de añadir muchas alícuotas para eliminar el cupferrato de titanio amarillo, el extracto se vuelve de color pardo rojizo. Esta fracción se recoge en un vaso picudo separado, ya que es la fracción de rodio. Todas las extracciones que siguen a esta se agregan a la fracción de rodio en un vaso de 500 ml. La extracción se da por terminada cuando una alícuota de cupferrón torna la solución a un color blanco lechoso y el extracto clorofórmico es claro o verde muy claro. Esta solución debe conservarse para la separación del iridio.

El extracto se evapora a sequedad, separando el cloroformo de la fracción de rodio. Se agregan 50 ml de agua regia y la muestra se evapora a sequedad para destruir la materia orgánica. Se agregan 10 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado y 10 ml de HNO<sub>3</sub> y se calienta para que se desprendan vapores. El tratamiento con HNO<sub>3</sub> se repite hasta que la carbonización sea completa y se destruya toda la materia orgánica. La solución se enfría y se agregan 20 ml de agua y se vuelve a calentar para que se desprendan vapores densos. El lavado con agua se repite dos veces para destruir los compuestos nitrosados.

La solución de la muestra se diluye a 200 ml con agua. Después se agregan 10 ml de NaBrO<sub>3</sub>

al 10% y la muestra se calienta a ebullición. Después, la muestra se enfría a 40°C y el pH se ajusta a pH 6,0 con NaHCO<sub>3</sub>. Se agregan 10 ml de NaBrO<sub>3</sub> y la muestra se calienta a ebullición. La muestra se enfría y se filtra en un crisol de porcelana pesado. La muestra se seca en una estufa a vacío y el precipitado se pesa como RhO<sub>2</sub>.

Después se purifica el material disolviendo el precipitado de RhO<sub>2</sub> del crisol de pesada con HCl 6N y se evapora hasta que las sales están húmedas y se procede como antes.

El óxido de rodio se saca del crisol de pesada utilizando una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 20% v/v. Después se diluye la solución a 200 ml con agua y se calienta a ebullición. Se agrega gota a gota una solución de TiCl<sub>3</sub> al 20% hasta que la solución retiene un color rosado mientras hierve. Se formará un precipitado de rodio. Se deja enfriar la solución a 40°C. Si pierde color, se calienta a ebullición y se agrega más TiCl<sub>3</sub>. Si el color persiste, se filtrará a través de un papel de filtro sin cenizas Whatman #42. El precipitado se lava con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 10% v/v caliente hasta que el filtrado deja de presentar el complejo de titanio naranja con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y después se lava dos veces más.

Se redisuelve el rodio como se ha indicado antes para destruir la materia orgánica. Se agregan 10 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado y 10 ml de HNO<sub>3</sub> para carbonizar el papel. Este tratamiento con HNO<sub>3</sub> se repite hasta que no se produce más carbonización y toda la materia orgánica ha sido destruida. La solución se enfría, se agregan 20 ml de agua y se evapora desprendiéndose nuevamente vapores densos. El tratamiento con agua se repite dos veces para destruir los compuestos nitrosados.

Se agregan 20 ml de agua y 10 ml de HCl concentrado. La solución se calienta a ebullición suave 15 minutos para obtener el rodio en un estado del que puede precipitar en forma de sulfuro. Durante el tratamiento, el color de la solución cambiará de amarillo a rosa. La solución se filtra a través de un papel de filtro Whatman #42 y se lava con HCl al 1% v/v. La solución se diluye a 400 ml con agua.

El rodio precipita en forma de sulfuro de la solución en el punto de ebullición pasando una corriente rápida de H<sub>2</sub>S (sulfuro de hidrógeno) gaseoso a través de ella. Se deja que sedimente el sulfuro de rodio negro pardusco.

El precipitado del sulfuro se recoge en un papel de filtro sin cenizas Whatman #42. Se lava con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 2,5%v/v y finalmente con HCl al 1% v/v. Finalmente, el papel de filtro se seca suavemente en un crisol de cuarzo tarado.

El crisol de cuarzo se pone en el tubo de cuarzo para efectuar la combustión final y la reducción en el horno de tubo. Se pasa aire suficiente de una fuente fría (menos de 100°C) sobre la muestra para quemar el papel sin que se produzca pérdida mecánica de precipitado. Se eleva la temperatura del horno lentamente hasta 500°C y se mantiene esta temperatura hasta que se completa la combustión del papel. Después se pasa aire a 900°C durante 20 minutos. Se saca el crisol de la zona caliente y se deja enfriar a 200°C o menos. El tubo se purga con argón y después con hidrógeno. La reducción con hidrógeno se completa poniendo de nuevo la muestra en la zona caliente a 900°C

durante 20-30 minutos.

Se saca la muestra de la zona caliente y se deja enfriar a menos de 100°C, sin interrumpir la corriente de hidrógeno sobre la muestra. Se enfría completamente con dióxido de carbono a la temperatura ambiente durante 10-15 minutos.

El rodio enfriado se lava dos veces por decantación con (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 1% p/v para disolver las últimas trazas de sales solubles. Se seca suavemente, se vuelve a quemar en aire e hidrógeno, como se ha descrito antes, y se pesa como rodio elemental.

#### (7) Separación de iridio

La solución que queda en el embudo de separación de la extracción con cupferrón contiene el iridio. Esta solución se transfiere cuantitativamente a un vaso picudo de 600 ml, lavando con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 1% v/v. Se enfría, se agregan 10 ml más de HNO<sub>3</sub> y se vuelve a calentar para que se desprendan vapores. Este tratamiento se repite hasta que cesa la carbonización y se destruye todo el material orgánico. La solución se enfría, se agregan 20 ml de agua y se evapora desprendiéndose humos densos nuevamente. El tratamiento con agua se repite dos veces para destruir los compuestos nitrosados que pueda haber presentes. Después se diluye con agua hasta 300 ml.

La muestra se lleva a ebullición y se agregan 20 ml de una solución de NaBrO<sub>3</sub> al 10% p/v y se vuelve a llevar a ebullición. Cuando la muestra ha llegado a ebullición, se aparta la fuente de calor y la muestra se enfría a 40°C y se ajusta su pH a 7 con una solución saturada de NaHCO<sub>3</sub> utilizando un pH-metro calibrado. Se agregan 10 ml de NaBrO<sub>3</sub> al 10% y se lleva a ebullición suave durante 15 minutos. Después la muestra se enfría lentamente y se deja coagular el precipitado durante 20-30 minutos.

El precipitado se filtra en un crisol de porcelana tarado en un soporte de crisol Walters. Se decanta la mayor parte de la solución a través del filtro-crisol, teniendo cuidado de no perturbar ni hacer flotar el precipitado. No conviene dejar que el filtro se seque. Los últimos 10-20 ml de la solución, que contienen el precipitado, se vierten de una vez en el filtro. Hay que estar preparados para lavar inmediatamente el filtro y el vaso picudo con una solución de NaCl al 10% p/v. Se seca el filtro a vacío a 110°C durante 1-2 horas. Se disuelve el precipitado con HCl 6N y se evapora justo hasta que las sales quedan humedecidas y se procede como antes para obtener una fracción de iridio más limpia.

Se moja el precipitado con una solución saturada de NH<sub>4</sub>Cl y aproximadamente 100 mg de NH<sub>4</sub>Cl sólido. Se seca suavemente en una estufa a vacío a 110°C durante 1-2 horas.

En este punto, la muestra, que el EMOT de iridio hidratado, se puede tratar por dos procedimientos alternativos. En el primer procedimiento, la muestra será tratada para obtener un EMOT-S de iridio y después será utilizada para establecer la existencia de un campo Meissner, una propiedad única de los materiales superconductores. En el segundo procedimiento, la muestra será tratada para formar iridio elemental.

### Procedimiento A

La fracción de iridio se pone en un crisol de cuarzo y el crisol se inserta en un horno de tubo para efectuar la reducción lenta con gas hidrógeno. El gas hidrógeno se fluye lentamente sobre la muestra manteniendo una presión ligeramente positiva en el tubo todo el tiempo. La temperatura del horno de tubo se eleva muy lenta y uniformemente hasta 850°C, teniendo cuidado de que el ritmo de calentamiento no exceda de 2°C por minuto. Se mantiene la temperatura de 850°C durante una hora, después la muestra se enfría lentamente bajo la corriente de gas hidrógeno, teniendo cuidado de que el ritmo de enfriamiento no exceda de 2,5°C por minuto, hasta que se alcanza la temperatura ambiente. Después se introduce gas nitrógeno en el tubo y se corta la corriente de gas hidrógeno. Seguidamente, se purga el tubo durante ocho horas con gas nitrógeno. En este punto, la muestra será un polvo amorfo de color negro grisáceo. Se saca el polvo del tubo y se pone en una zona protegida para que pueda reaccionar con el aire por lo menos durante dos días (48 horas).

Se transfieren aproximadamente 10 mg del polvo resultante a un instrumento de análisis termogravimétrico (ATG), con elemento calentador de enrollamiento bifilar, de atmósfera controlada, (Análisis Térmico Perkin-Elmer (PE/TGS-2), Programador de temperaturas (PE/System 4), Estación de datos térmicos (PE/TADS) y Trazador de gráficas (PE/THERM PLTTR)). La muestra se calienta en el instrumento a razón de 1,2°C por minuto, en atmósfera de gas helio, hasta 850°C, y después se enfría inmediatamente a un ritmo de 2°C por minuto hasta la temperatura ambiente. Los ciclos de calentamiento y enfriamiento se repiten cuatro veces.

El enrollamiento bifilar del elemento calentador posee un campo magnético extremadamente pequeño, en el que la muestra pesada nunca puede estar exactamente a la misma distancia de ambos alambres debido a la configuración del enrollamiento. El campo despolarizado no reaccionará con muestras metálicas corrientes ni con materiales magnéticos normales (polarizados N-S). Sin embargo, un superconductor reaccionará con un campo magnético externo, incluso aunque sea de pequeña magnitud.

Las Figuras 8-17, que son representaciones gráficas de peso/temperatura de ciclos alternos de calentamiento y enfriamiento de la muestra el EMOT-S de iridio, a lo largo de cinco ciclos, representan la generación del campo de Meissner y la frecuente destrucción y regeneración del campo. Concretamente, la Figura 8, gráfica IR1H1, representa el primer ciclo de calentamiento que establece una pérdida del 26% aproximadamente. Esta pérdida de peso se debe principalmente a la pérdida de agua. La Figura 9, gráfica IR1C1, leída de derecha a izquierda y correspondiendo el 100% al 75% de la gráfica IR1H1 (Figura 8), muestra ganancia de peso y salto de flujo al enfriar. La ganancia de peso aparente y salto de flujo establece que el material es superconductor. Un material como el hierro, que no es supercon-

ductor, tendría una gráfica que sería prácticamente una línea plana. Las gráficas restantes, es decir, las Figuras 10-17, que muestran el efecto del calentamiento y enfriamiento alterno, establece que cada tratamiento extiende la generación del campo Meissner en la dirección de la temperatura ambiente. La Figura 17, gráfica IR1C5, muestra el salto de flujo muy próximo a la temperatura ambiente.

La muestra, una vez terminado el tratamiento de choque térmico anterior, será de color blanco. El polvo blanco es químicamente inerte a la química de oxidación-reducción normal. No gana peso fácilmente al exponerlo al aire. Sin embargo, los gases tales como el nitrógeno, oxígeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono si son absorbidos aparentemente en su superficie, produciendo la "sujeción de flujo", término que se utiliza para describir el comportamiento de los materiales superconductores de los EMOT-S.

### Procedimiento B

La muestra se somete a la combustión y a la reducción con hidrógeno en el horno. Se coloca el filtro-crisol tumbado en el tubo de cuarzo y este se inserta en el centro del horno de tubo. Se empieza a pasar la corriente de aire suavemente. Se deja que la temperatura ascienda lentamente para deshidratar el precipitado completamente. Se calienta hasta que se sublima todo el NH<sub>4</sub>Cl a 360-375°C. Se sigue calentando en aire hasta 800°C.

Se saca el crisol de la zona caliente del horno y se enfría a 200°C o menos. Se purga el tubo con argón y después con hidrógeno. Se completa la reducción con hidrógeno de la muestra en la zona calentada a 800°C durante 20-30 minutos.

Se saca la muestra de la zona calentada para enfriarla a menos de 100°C sin interrumpir la corriente de hidrógeno sobre la muestra. El enfriamiento se completa por tratamiento con dióxido de carbono durante 10-15 minutos a la temperatura ambiente.

Se lava el iridio enfriado con (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 1% p/v dos veces para disolver las últimas trazas de sales solubles. Se seca suavemente y se quema nuevamente en aire e hidrógeno como se ha descrito antes. Se pesa como iridio elemental o EMOT-Ir. Si la muestra se disuelve parcialmente en agua regia como preparación para una Espectrometría de Masas en Plasma Copulado Inductivamente (EM-PCI), entonces el instrumento indicará la presencia de iridio metálico. En otras palabras, antes del tratamiento de la mena, las técnicas de ensayo convencionales indicaban que no había iridio presente. Después del tratamiento y de la separación de los EMOTs, una reducción lenta con gas hidrógeno, seguida de un tratamiento con agua regia, convertirá parte de los EMOTs-Ir en su metal-T constituyente.

Será evidente para un experto en la técnica que se pueden hacer varias modificaciones dentro del alcance de la descripción anterior. Estas modificaciones, que están al alcance de cualquier experto en la técnica, forman parte de la presente invención y están incluidas en las siguientes reivindicaciones.

*Leyendas para las figuras*

## Figura 1

a: Introducción a los elementos de transición  
 b: Cobalto 27  
 c: Cobre 29  
 d: Rodio 45  
 e: Plata 47  
 f: Iridio 77  
 g: Oro 79  
 h: Número cuántico principal  
 i: Número atómico  
 j: Oro  
 k: Iridio  
 l: Plata  
 m: Rodio  
 n: Cobre  
 o: Cobalto

## Figura 2

a: Fuente de alimentación de corriente continua  
 b: Cátodo  
 c: Anodo  
 d: Electrodo de oro  
 e: Electrodo de platino  
 f: Agitador magnético

## Figura 3

a: Termómetro  
 b-g: Matraces 1 a 6  
 h: Escape

## Figura 4

a: Absorbancia  
 b: Número de Onda. Res.= 2,0 Muestra Rh ( $A_2$ )  
 c: scan = 64  
 d: Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ ) 931,36; 1429,53; 1490,99;  
 1627,39; 3454,77.  
 e: Intensidad (ABS) 0,1458; 0,0608; 0,0621;  
 0,0250; 0,0935.

## Figura 5

a: Lazo H-B. Muestra recocida de helio.  
 b: Magnetización (emu).  
 c: Campo magnético (Oe).

## Figura 6

a: Análisis térmico diferencial. Producto de Iridio  
 reducido con  $H_2$   
 Comentario:  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . (Bajo flujo de helio.  
 Lámina de platino)  
 b: Diferencia de Temperatura ( $^\circ\text{C}/\text{mg}$ ).  
 c: Temperatura ( $^\circ\text{C}$ ).  
 d: Línea base (solamente lámina) superpuesta.

## Figura 7

a: Análisis Termogravimétrico. Producto de Iri-  
 dio reducido con  $H_2$ .  
 Comentario:  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ , Isotérmico, ciclo, flujo  
 de He, lámina de Pt.  
 b: Peso (mg).  
 c: Tiempo (min).  
 d: Temperatura ( $^\circ\text{C}$ ).

## Figura 8

a: Peso (%)  
 b: Temperatura ( $^\circ\text{C}$ ) TG

c: IRIH 1.  
 d: P= 10,5543 mg  
 e: Velocidad 1,20 grados/min.

## 5 Figura 9

a: Peso (%)  
 b: Temperatura ( $^\circ\text{C}$ ) TG  
 c: IRIH 1.  
 d: Peso = 6,839 mg.  
 e: Velocidad: -2,00 grados/min.

10

## Figura 10

a: Peso (%).  
 b: Temperatura ( $^\circ\text{C}$ ) TG.  
 c: IRIH 2.  
 d: Peso = 7.1269 mg  
 e: Velocidad: 1,20 grados/min.

15

## Figura 11

a: Peso (%).  
 b: Temperatura ( $^\circ\text{C}$ ) TG.  
 c: IRIH 2.  
 d: Peso = 5,3058 mg.  
 e: Velocidad: -2,00 grados/min.

20

## Figura 12

a: Peso (%).  
 b: Temperatura ( $^\circ\text{C}$ ) TG.  
 c: IRIH 3.  
 d: Peso = 7,0793 mg.  
 e: Velocidad = 1,20 grados/min.

25

## Figura 13

a: Peso (%).  
 b: Temperatura ( $^\circ\text{C}$ ) TG.  
 c: IRIH 3.  
 d: Peso = 6,3586 mg.  
 e: Velocidad = -2,00 grados/min.

30

## Figura 14

a: Peso (%).  
 b: Temperatura ( $^\circ\text{C}$ ) TG.  
 c: IRIH 4.  
 d: Peso = 5,8994 mg.  
 e: Velocidad = -2,00 grados/min.

35

## Figura 15

a: Peso (%).  
 b: Temperatura ( $^\circ\text{C}$ ) TG.  
 c: IRIH 4.  
 d: Peso = 7,0191 mg.  
 e: Velocidad: 1,20 grados/min.

40

## Figura 16

a: Peso (%).  
 b: Temperatura ( $^\circ\text{C}$ ) TG.  
 c: IRIH 5.  
 d: Peso = 7,0838 mg.  
 e: Velocidad: 1,20 grados/min.

45

## Figura 17

a: Peso (%).  
 b: Temperatura ( $^\circ\text{C}$ ) TG  
 c: IRIH 5, Mantenido durante  $\frac{1}{2}$  Hr.  
 d: Peso = 6,5574 mg.  
 e: Velocidad: -2,00 grados/min.

50

55

60

65



## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar una forma monoatómica orbitalmente traspuesta, no metálica, de un elemento seleccionado del grupo formado por cobalto, níquel, cobre, plata, oro, paladio, platino, rutenio, rodio, iridio y osmio, a partir del elemento correspondiente en forma metálica, que consiste en: formar una sal de dicha forma metálica, solubilizar y evaporar exhaustivamente dicha sal en un medio acuoso hasta que se obtenga un diátomo de dicha forma metálica; y seguidamente tratar dicho diátomo con un metal alcalino en presencia de agua para formar dicha forma monoatómica estable, orbitalmente traspuesta, de dicho elemento.

2. Procedimiento para formar un metal seleccionado del grupo formado por cobalto, níquel, cobre, plata, oro, paladio, platino, rutenio, rodio, iridio y osmio, a partir de un material que tiene el correspondiente elemento presente en una forma estable monoatómica orbitalmente traspuesta, no metálica, de dicho elemento, que consiste en separar dicho elemento en dicha forma monoatómica orbitalmente traspuesta de dicho material y, después, someter dicha forma estable monoatómica orbitalmente traspuesta, no metálica, separada, a un potencial negativo en dos etapas, de al menos 1,8 a 2,2 voltios inicialmente y de 2,5 voltios como mínimo después, hasta que se forme dicho metal por técnicas de electrodeposición.

3. Procedimiento para formar un metal seleccionado del grupo formado por cobalto, níquel, plata, paladio, platino, rutenio, rodio, iridio y osmio a partir de un material que tenga el correspondiente elemento presente en una forma estable monoatómica orbitalmente traspuesta, no

metálica, de dicho elemento, que comprende someter dicho elemento en dicha forma estable monoatómica orbitalmente traspuesta a un tratamiento con óxido nítrico a temperaturas elevadas.

4. Procedimiento para tratar el elemento de metal noble o de transición en forma estable monoatómica orbitalmente traspuesta, no metálica, de la reivindicación 1, sometiéndolo dicho elemento a ciclos alternos de calentamiento y enfriamiento en un gas inerte y suministrando un campo magnético externo a dicho elemento, hasta que dicho elemento deje de presentar un doblete en el espectro infrarrojo y presente exclusión de flujo magnético a temperaturas superiores a 200°K.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, donde el elemento seleccionado es oro.

6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, donde el elemento seleccionado es plata.

7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, donde el elemento seleccionado es cobre.

8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, donde el elemento seleccionado es paladio.

9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, donde el elemento seleccionado es platino.

10. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, donde el elemento seleccionado es rutenio.

11. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, donde el elemento seleccionado es rodio,

12. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, donde el elemento seleccionado es iridio.

13. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, donde el elemento seleccionado es osmio.

14. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, donde el elemento seleccionado es cobalto.

15. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, donde el elemento seleccionado es níquel.

FIG. 2

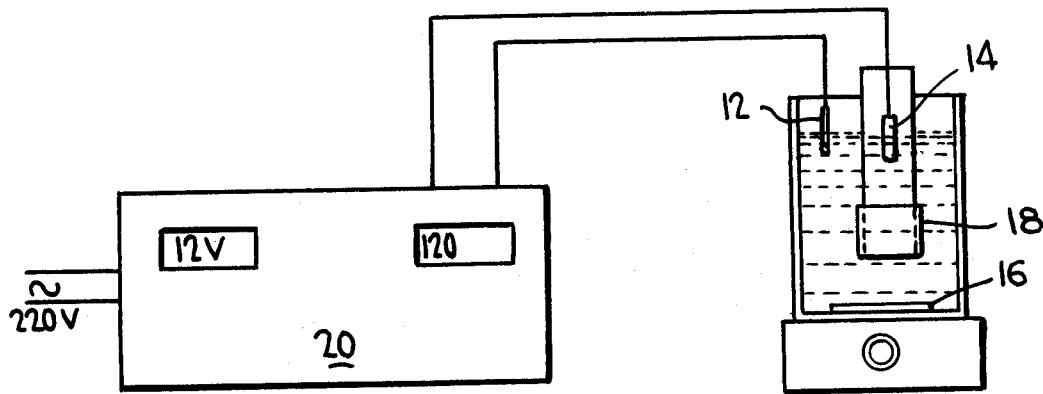


FIG. 3

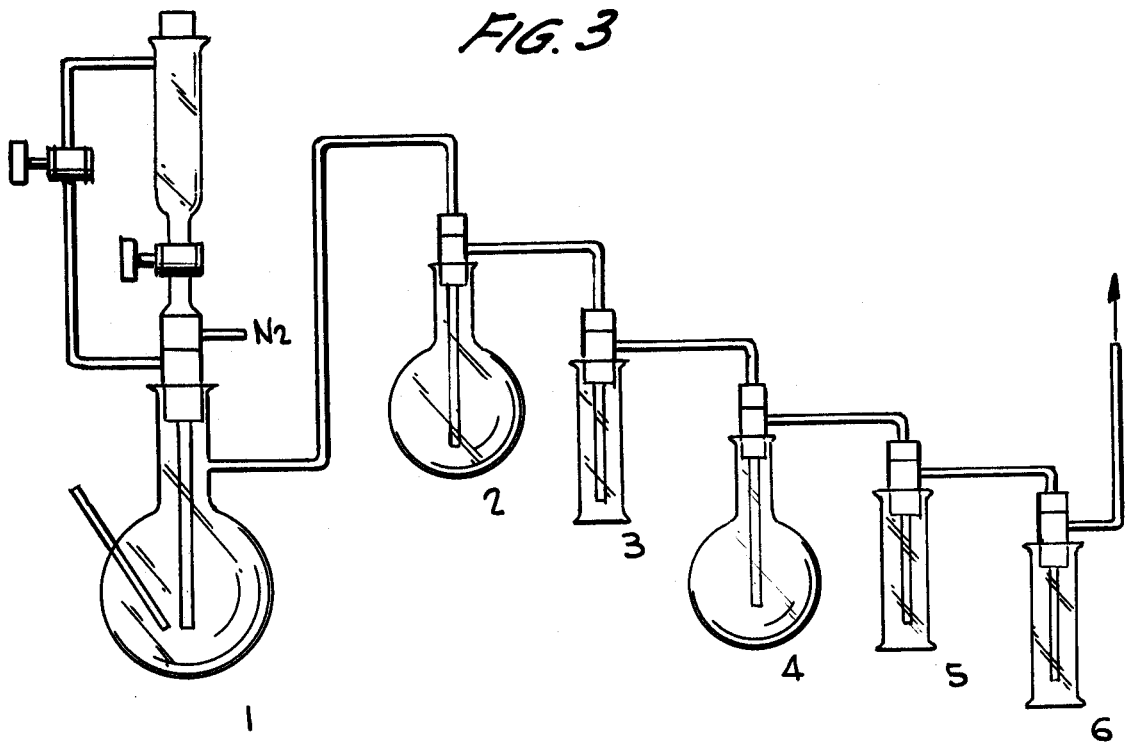


FIG. 2

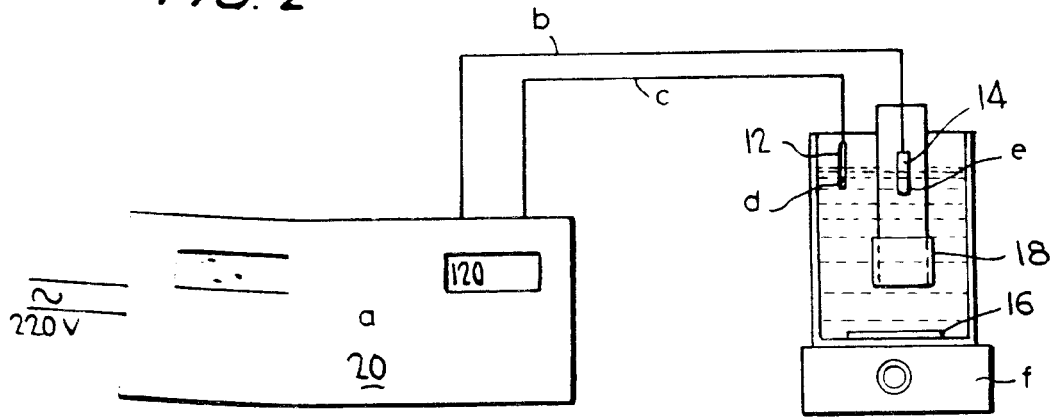


FIG. 3

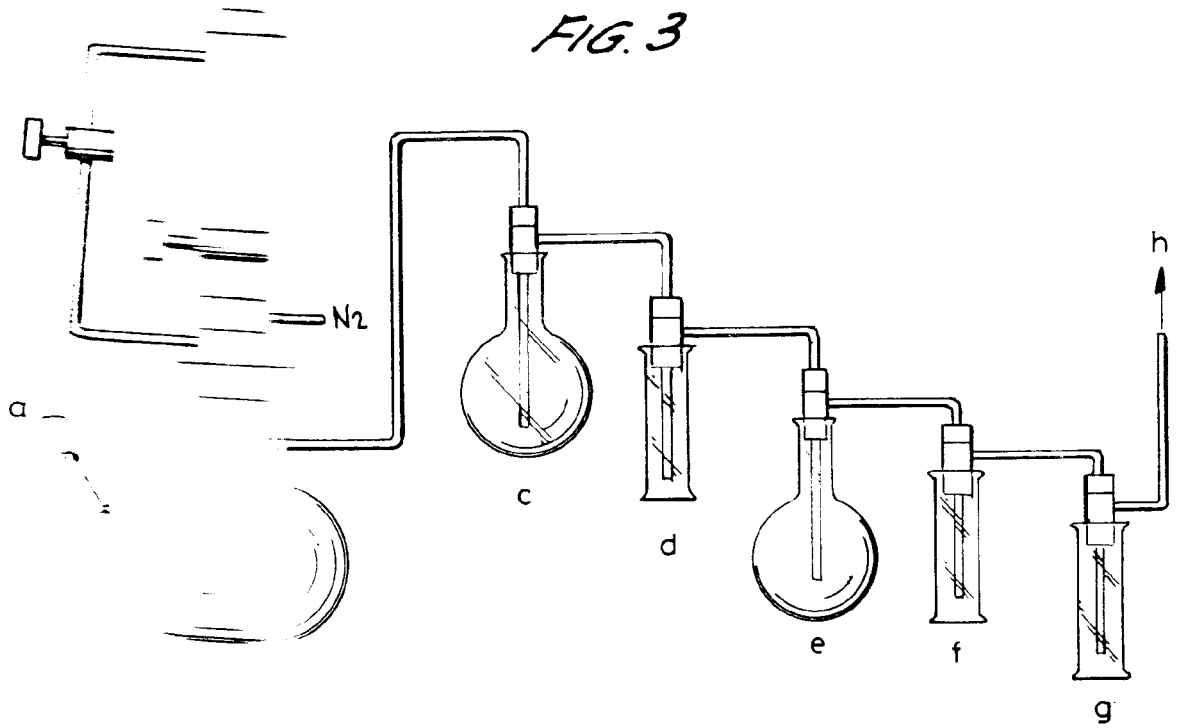


FIG. 4

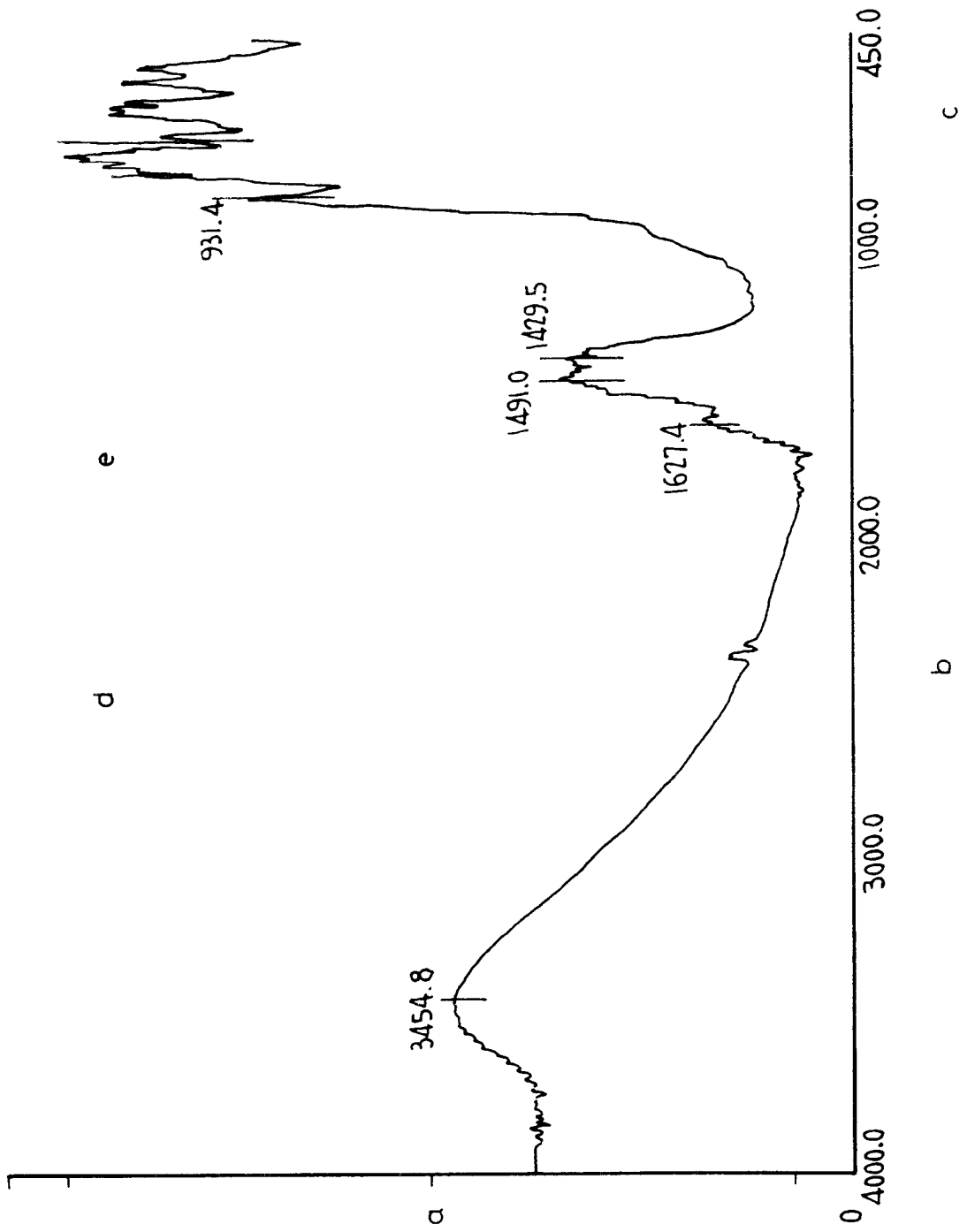


FIG. 5

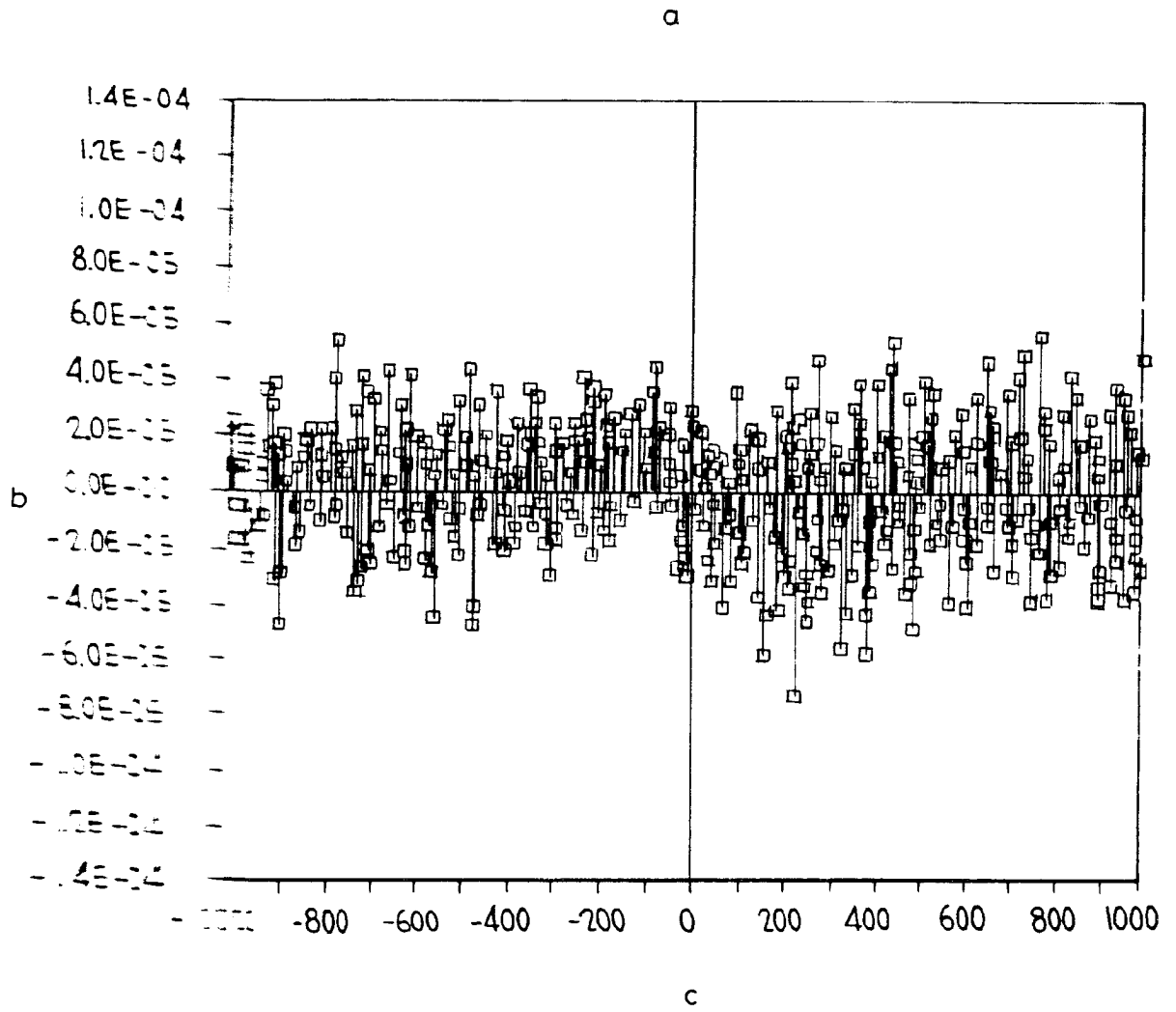


FIG. 6

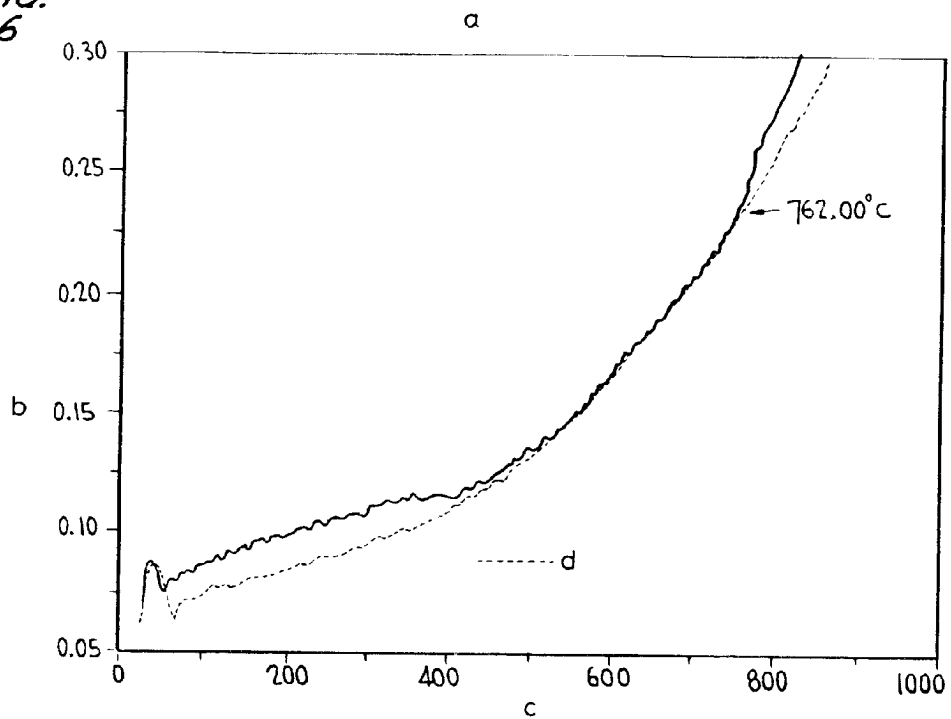


FIG. 7

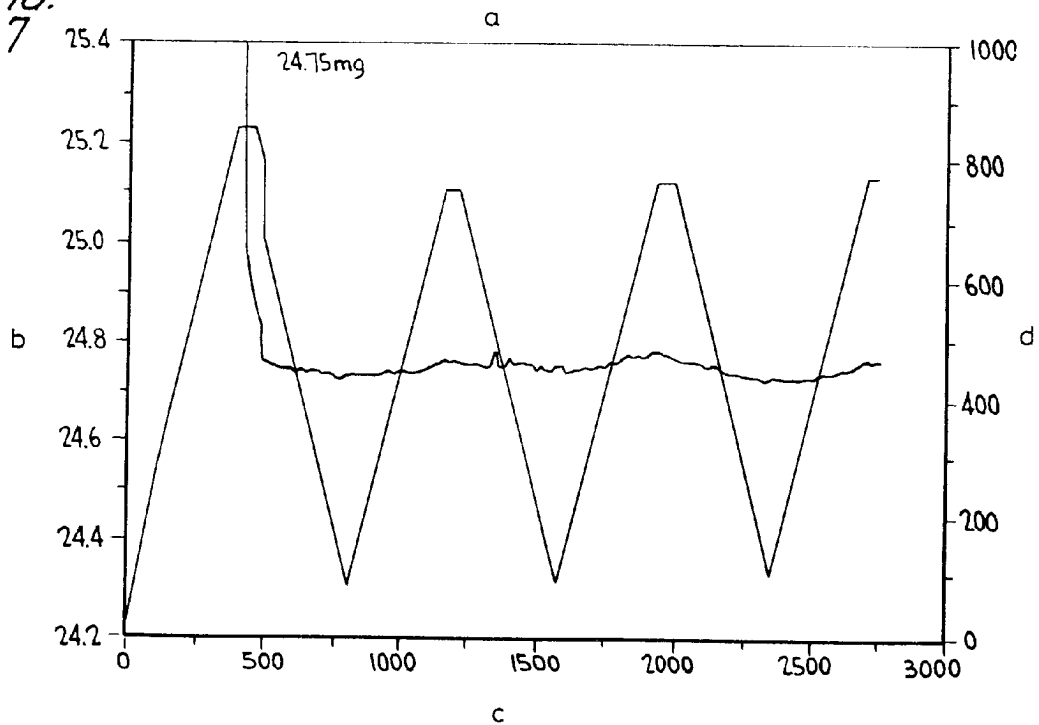


FIG. 8

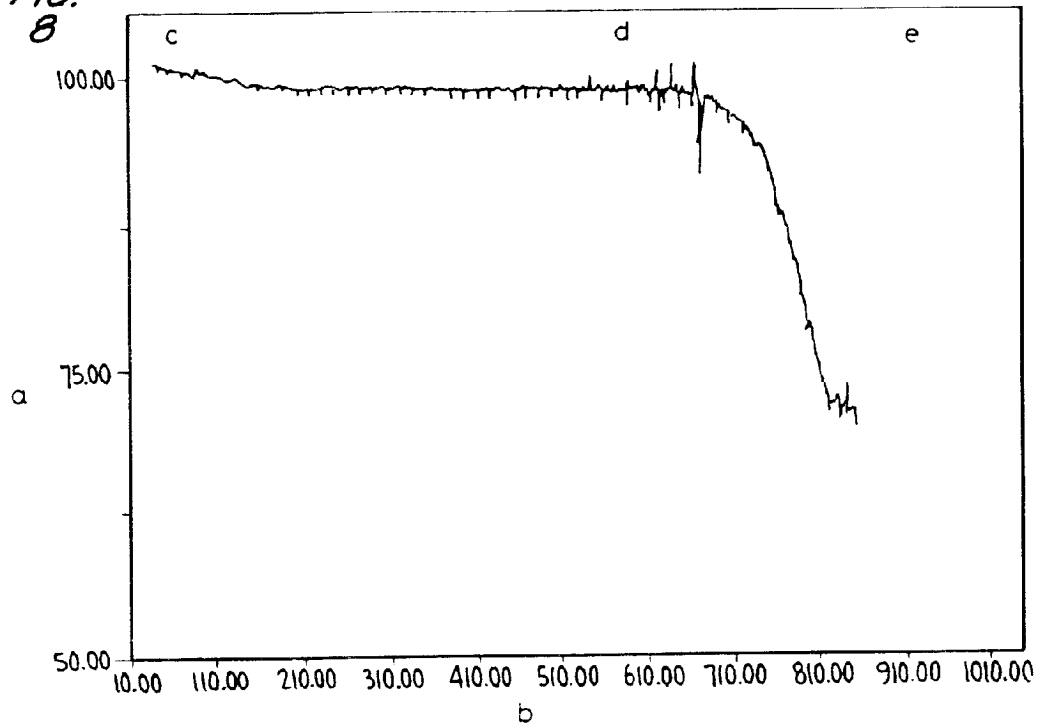
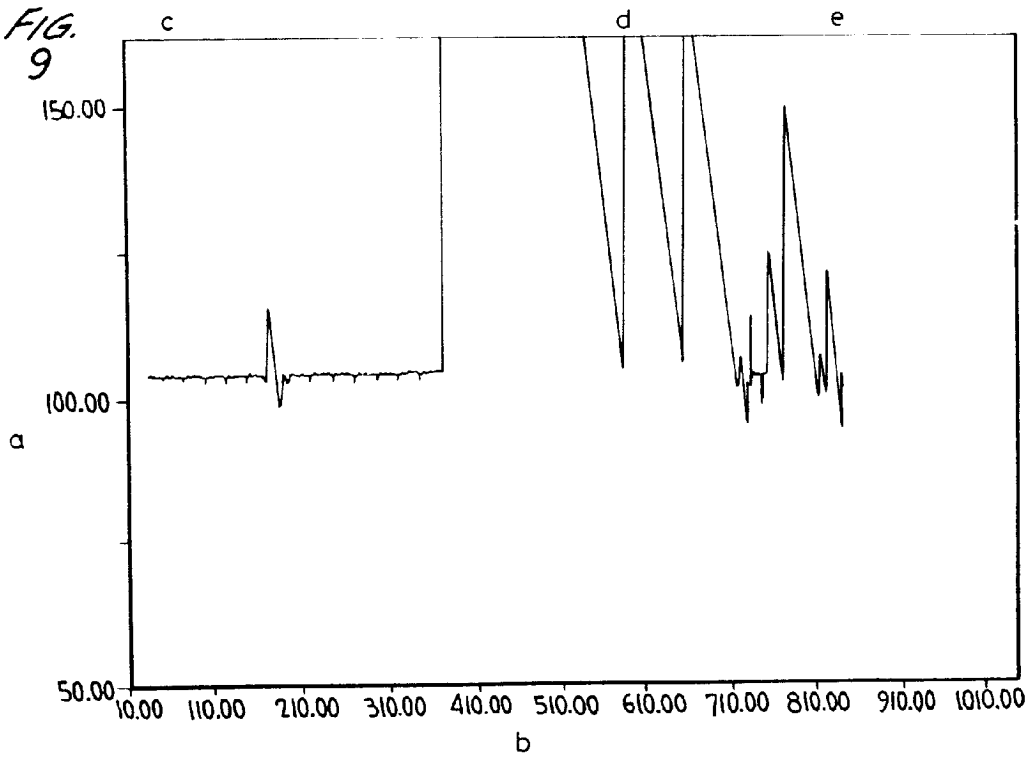


FIG. 9



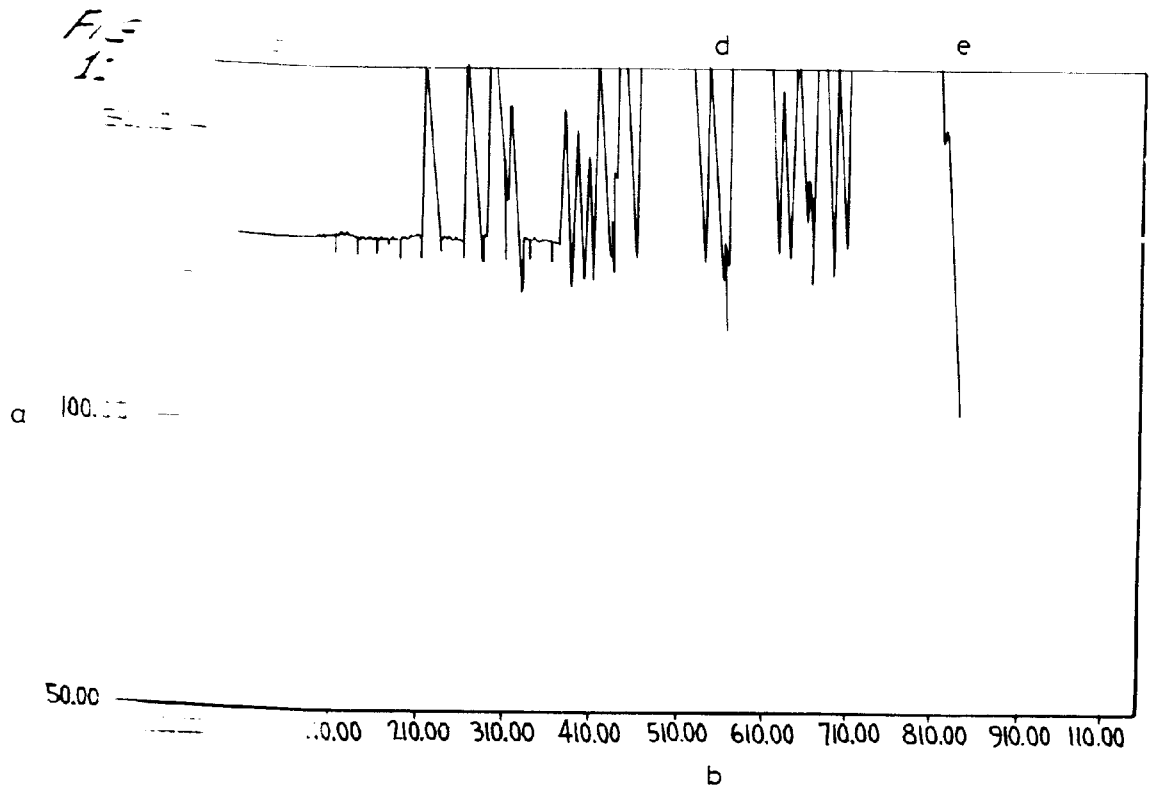
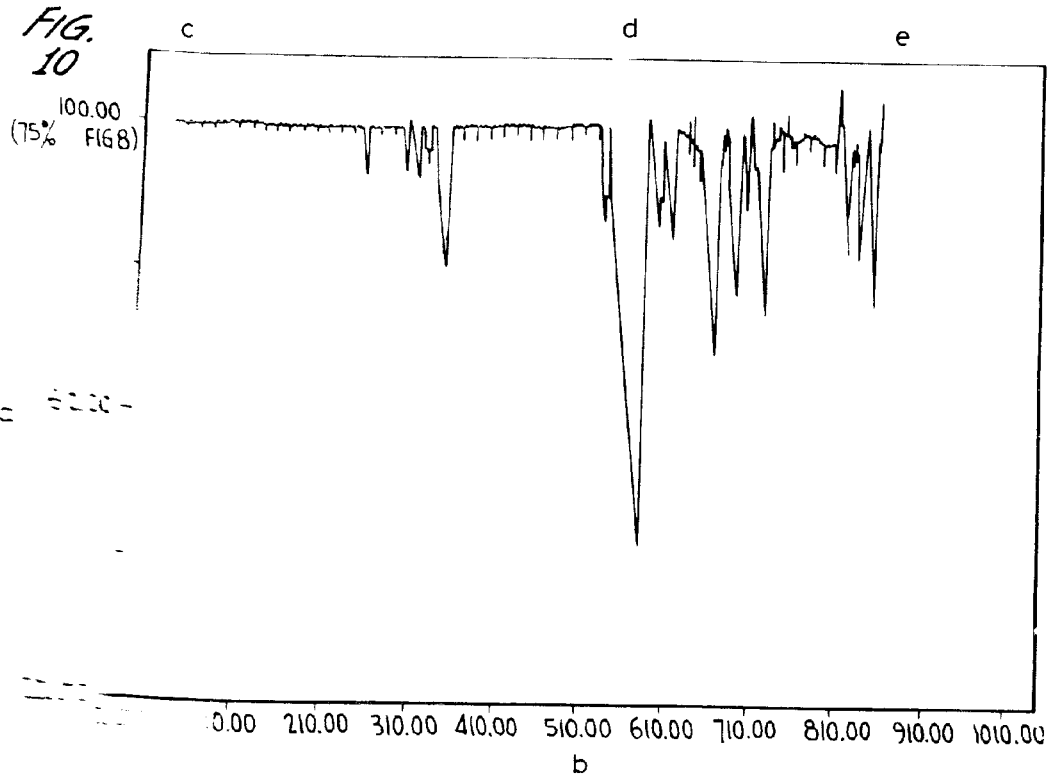




FIG. 12

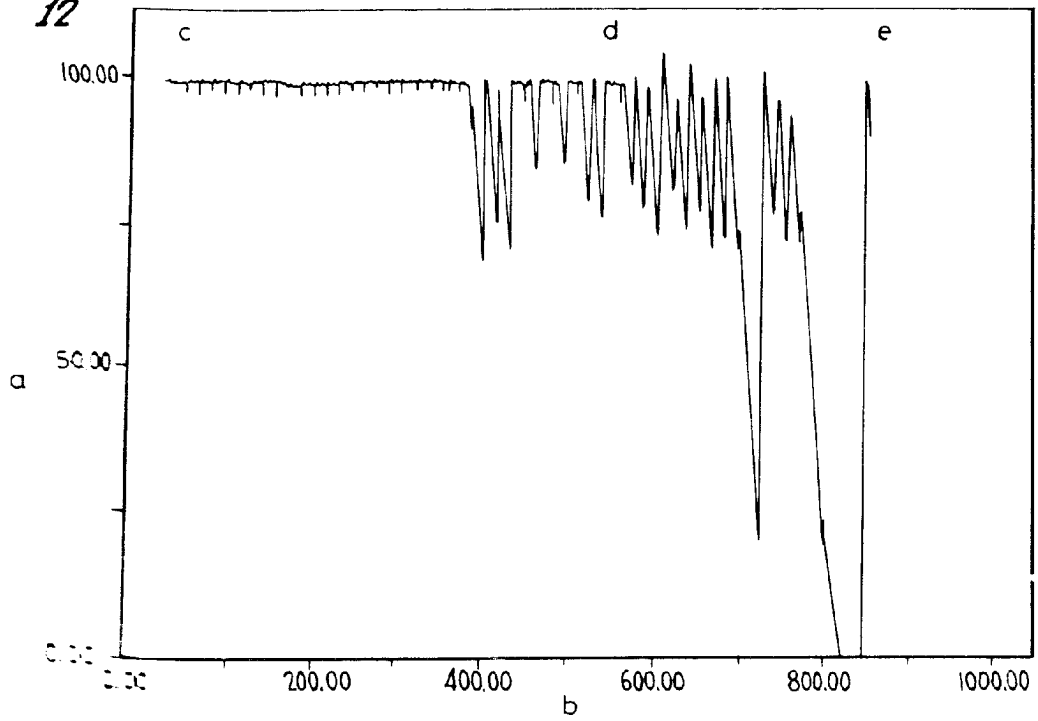


FIG. 13

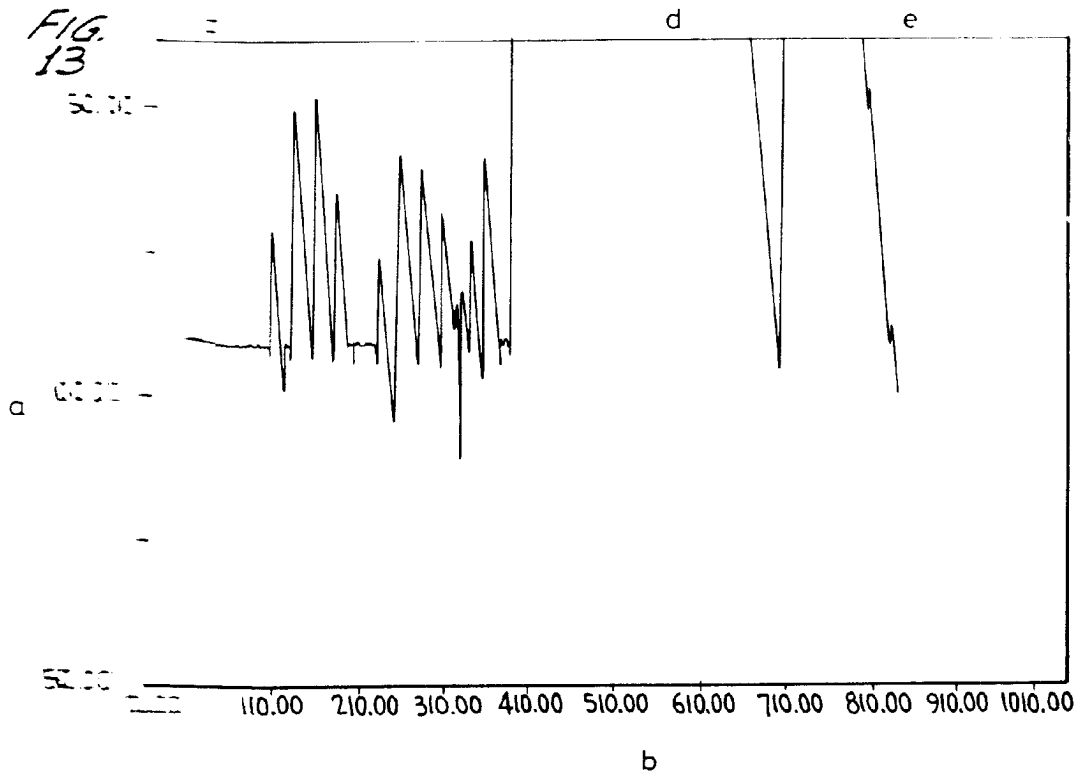


FIG. 14

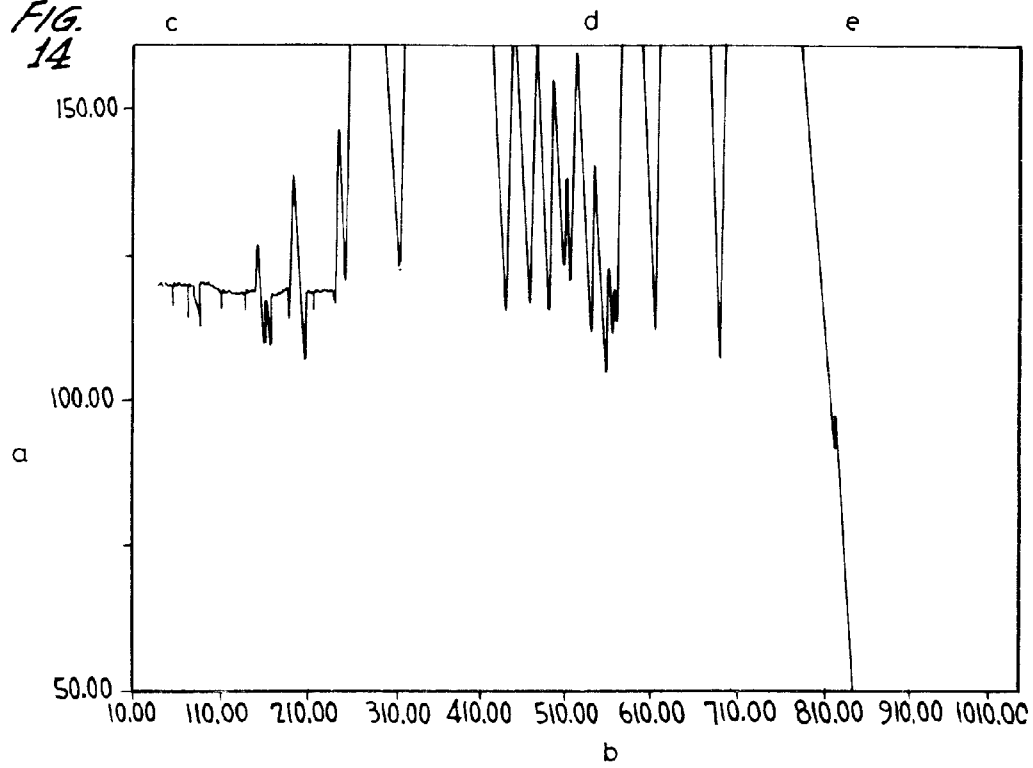


FIG. 15

