

ción hidrotérmica del aluminio a 400° aproximadamente y con una presión de agua de 150 atm., aparece la escala de velocidad siguiente. $\eta - \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{corindón activo} > \text{corindón natural} > \text{K1} - \text{Al}_2\text{O}_3$. Esta variación está debida a diferencias de estructura cristalina; en particular, el K1 - Al_2O_3 está retardado en su reactividad por la solidez de la coordinación tetraédrica de su oxígeno. (2)

b) Igualmente, la reacción de cambio del óxido de plomo con el $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ para formar sulfato de plomo es más lenta con el PbO amarillo, de estructura ortorrómbica, que con el PbO anaranjado tetragonal, porque la red del amarillo es más estable.

3 — FACTORES DEL GRADO DE ESTABILIDAD DE LA RED

Cuanto más perfecta es la red cristalina de una substancia y mayor equilibrio tiene, tanto menos está propensa a reaccionar con otras substancias o a desagregarse por el efecto de las vibraciones térmicas, en orden creciente con la temperatura. En otros términos, los defectos y la inestabilidad del cristal son factores de su reactividad. Se concentran generalmente en las caras y, sobre todo, las aristas del cristal. Los efectos de polarización y de deformación y los cambios producidos por los mismos en las partículas, que forman la red cristalina, juegan un papel creciente en el aflojamiento de la red a medida que aumenta la temperatura.

3.1 — PRODUCTOS NATURALES O ARTIFICIALES

Como se sabe, la estructura de la superficie del cristal difiere siempre, más o menos, de la del interior. Dado que las reacciones en estado sólido empiezan por operarse en las superficies de contacto, el estado de éstas es determinante para el proceso en sí. Los planos y las aristas no son perfectos cristalográficamente, sino que tienen una serie de asperezas y rasguños moleculares, del orden de magnitud de unos angstroms, que constituyen centros de actividad; es por donde empieza la demolición del cristal. No hay tampoco homogeneidad del contenido energético en los distintos puntos de la superficie, bordes, esquinas, puntas,

todo lo cual es de importancia fundamental para la reactividad del cristal; de modo que no habrá homogeneidad en la actividad de distintos puntos de la superficie.

Pues bien, los productos artificiales están generalmente formados de cristales con superficie más perfecta que los productos naturales. De aquí que los naturales tienen mayor reactividad que los artificiales, tanto por los defectos de la estructura como por la mayor superficie de contacto que éstos proporcionan.

Así, la caliza tiene una velocidad de reacción con el sulfato amónico mayor que el carbonato cálcico artificial (fig. 1), aunque ambos son calcitas, con red cristalina idéntica, y que la reacción es la misma, formándose sulfato cálcico (3).

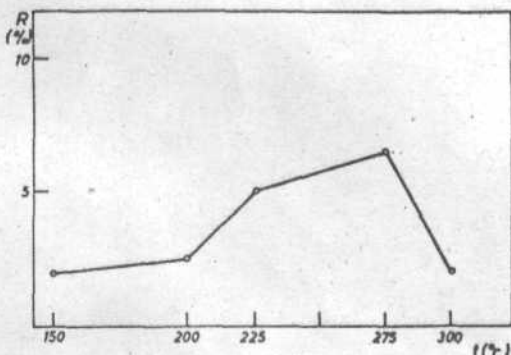


Fig. 1

3.2 — IMPUREZAS

El proceso de la cristalización transcurre en presencia de cantidades variables de impurezas. Muchas de ellas son eliminadas por el cristal en el momento mismo de su formación; pero otras no se eliminan, sino que encuentran sitios donde colocarse, sustituyendo una partícula que debería teóricamente integrarse en la red. Tienen por efecto de hacer más fácil la difusión interna y, por tanto, la reacción. Este efecto es tanto más intenso, cuanto mayores son las diferencias de volumen o de estructura iónica entre las impurezas y los constituyentes normales de la red, sustituidos por ellas. Estas impurezas son, por consiguiente, los puntos flacos del cristal y aumentan con éste su reactividad.

a) P. ej., la presencia de Al_2O_3 en la celdilla del $3CaO.SiO_2$ acelera la hidrólisis y la hidratación de este último, porque altera su estructura cristalina (4).

b) En la obtención del fluorapatito a partir del pirofosfato y el fluoruro cálcico, si el primero contiene una impureza de sodio del 1%, el comienzo de la reacción baja de 800° a 450° , y la energía de activación, de 90 a 21 Kcal/mol (5) (1).

3.3 — MODO DE OBTENCIÓN

El modo de obtención de una sustancia tiene una gran importancia para su reactividad.

a) Hierro en polvo, obtenido por reducción de formato ferroso en corriente de hidrógeno, tiene, según la velocidad de la misma, texturas muy distintas, que influyen considerablemente sobre la eficacia del producto como catalizador (8).

b) En cerámica, la variedad de la atmósfera gaseosa es muy importante en el agrietamiento del vidrio y del bizcocho de porcelana (2).

3.4 — ESTRUCTURA HEREDITARIA

Es a menudo factor fundamental para las propiedades de las sustancias. P. ej., en el óxido férrico, que resulta muy distinto, hasta en su aspecto exterior, según que esté preparado a partir del sulfato o del oxalato férricos. Procedente del sulfato, tiene un aspecto escamoso y un bonito color rojo brillante, debidos a los defectos de su red cristalina, y desaparecen con ellos. Este óxido férrico (I) reacciona, verbigracia, con el óxido cálcico, mucho más rápidamente que el procedente del oxalato (II) (fig. 2), a pesar de que este último se presenta en polvo de grano mucho más pequeño (10).

3.5 — FORMACIÓN RECIENTE Y ENVEJECIMIENTO

El envejecimiento de un producto puede llevar consigo efectos insospechados.

Unos experimentos nuestros, todavía sin publicar, dan el caso concreto de un fosfato amónico magnésico hexahidratado, obtenido en un medio fuertemente amoniacal, que al término de cuatro meses se ha transformado, únicamente por envejecimiento, en monohidratado, con el cambio de estructura cristalina correspondiente, registrado por rayos X.

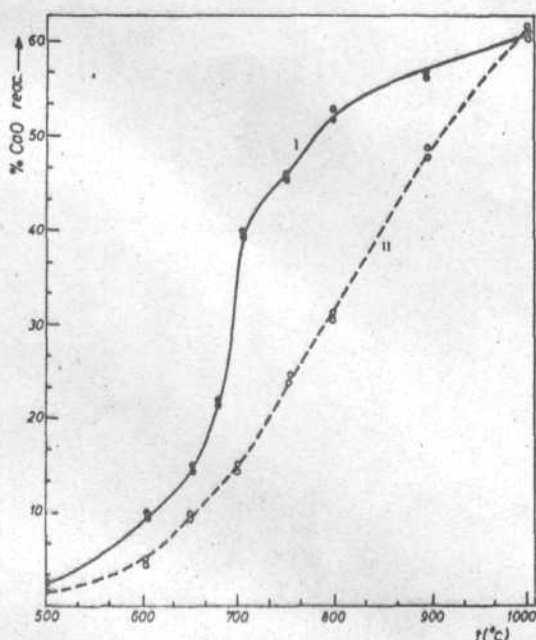


Fig. 2

Por otra parte, en los productos recién formados, la velocidad de reacción en estado sólido es mayor y la temperatura a la que empiezan a reaccionar más baja frente a las sustancias envejecidas. El comportamiento térmico puede variar considerablemente de unos a otros.

a) Así, la deshidratación térmica del aluminato bórico, después de uno a treinta días desde su formación, acusa en ATD dos efectos endotérmicos y dos exotérmicos; mientras que el mismo producto después de seis a doce meses ostenta seis efectos endotérmicos y uno solo exotérmico, correspondiendo los efectos endotérmicos a la deshidratación, brusca o gradual, y los exotérmicos a cambios de estructura cristalina del aluminato bórico deshidratado (11).

b) El cromito magnésico a partir de cromito ferroso se obtiene por una reacción más rápida con carbonato magnésico que con óxido magnésico. Y la temperatura, a la que comienza la reacción, está 100° por debajo en el primer caso: 550° en vez de 650° . Es que 550° es precisamente la temperatura, a la que empieza la descomposición del

(1) V. otros casos interesantes (6) (7).

(2) V. otro fenómeno análogo (9).

carbonato magnésico, con formación de óxido magnésico; y este último, en estado naciente, reacciona inmediatamente con el cromito ferroso, mientras un óxido magnésico envejecido no reacciona antes de los 630° (12).

4—CAMBIOS DE ESTRUCTURA

4.1—ESTADOS DE TRANSICIÓN

Ensanchando el problema, que acabamos de ver, podemos decir, de modo general, que los estados de transición estructural suelen aumentar la reactividad de los sólidos.

Lo vemos en la reacción de cambio entre el nitrato de plata y el óxido de calcio, que tiene lugar a los 164°, porque el nitrato de plata sufre inmediatamente antes de esta temperatura, o sea a los 160°, un cambio de estructura cristalina; mientras el sulfato de plata, que experimenta un cambio de estructura a la temperatura mucho más elevada de 411°, reacciona con el óxido de calcio solamente a los 422° (13) (1).

Es de notar que, prácticamente, con un calentamiento auxotérmico, la reacción, a menudo, no se presenta como concomitante con el cambio estructural, sino que sucede a una temperatura ligeramente superior; pero este intervalo está debido al hecho de que la temperatura sigue subiendo mientras se lleva a cabo la transformación cristalina.

4.2—DISTINTOS TIPOS DE CAMBIOS DE FASE

Si los cambios de fase favorecen las reacciones, como acabamos de ver, las reacciones, a su vez, pueden provocar uno o varios cambios de fase. Innumerables y muy variados son los cambios observados en las reacciones en estado sólido. Se agrupan en cinco tipos principales.

a) Paso de fase cristalina a amorfa.

P. ej., en la preparación de cemento con fosfato de aluminio, la muestra calentada a 220° contiene cristales de doble refracción con intenso color de polarización. Calentada la mezcla a 240°, se aprecian microscópicamente pequeñas cantidades de fase isotrópica; con el aumento de la temperatura,

las líneas correspondientes al $Al(H_2PO_4)_3$ disminuyen de intensidad en la difracción roentgenográfica, mientras los demás componentes de la mezcla quedan sin cambio; a los 250°, los cristales de fosfato diácido de aluminio han desaparecido completamente y a los 280° toda la mezcla se encuentra en gran parte en fase isotrópica (15).

b) *Paso de una fase amorfa a una fase cristalina.* Así, el estudio de la influencia de una atmósfera de nitrógeno en la formación del metatitanato de cesio, ha demostrado que el producto obtenido en vacío es amorfo, pero, al ser calcinado, ostenta en ATD un fenómeno exotérmico a los 360°, que corresponde al paso de la fase amorfa a la cristalización tetragonal, que es el sistema propio del metatitanato de cesio obtenido en atmósfera de nitrógeno (16).

c) Paso de una fase cristalina a otra cristalina.

Un caso concreto nos lo proporciona la descomposición térmica del sulfato de circonio tetrahidratado: su deshidratación se acompaña de la pérdida de pequeñas cantidades de ácido sulfúrico debida a un fenómeno de hidrólisis interna a la vez que de cambios de estructura cristalina. El sulfato de circonio anhidro puede presentarse con distintas formas cristalinas según la presión de vapor de H_2SO_4 durante la deshidratación; pero calcinado a 650° se descompone en ZrO_2 con estructura cúbica, que pasa a monoclinica a los 800° (17) (2).

d) Ruptura de una fase cristalina dando paso a la mezcla de dos fases cristalinas distintas.

Este fenómeno se presenta, a veces, en la calcinación de los carbonatos dobles, dando lugar a la formación de dos carbonatos simples, que se descomponen a continuación por separado, cada uno más o menos a su respectiva temperatura de descomposición normal.

Así ocurre, p. ej., con el carbonato doble $(CO_3)_2SrCa$. Al calcinarlo, se registra en ATD, entre los 700° y los 750°, un fenómeno endotérmico, que no corresponde a ninguna variación de masa, susceptible de ser captado por el ATG; un examen de la muestra

(1) V. un ejemplo más (14).

(2) Otro caso concreto (16).

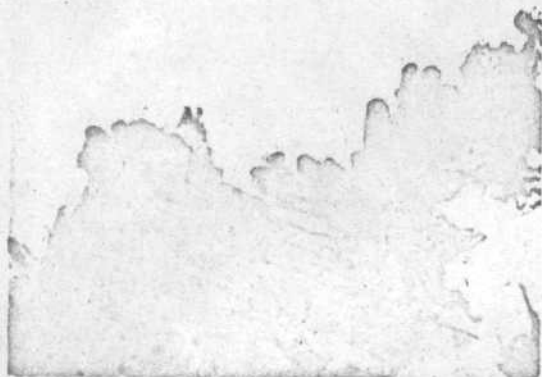


Fig. 3

antes y después del pico, por análisis roentgenográfico, espectroscopia infrarroja y microscopia electrónica, revela, de modo concordante, que la red cristalina única (fig. 3) del carbonato doble se ha roto, siendo sustituida por dos fases cristalinas entremezcladas (fig. 4), la de la calcita y la de la estroncianita, respectivamente (18) (19) (20).



Fig. 4

e) Polimerización.

Por último, la formación de polímeros en sustancias inorgánicas sometidas a reacciones en estado sólido merece una mención especial entre los cambios estructurales.

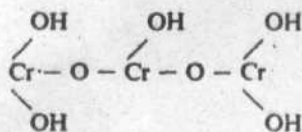
Encontramos un caso concreto en la deshidratación térmica del óxido de cromo hidratado (21). Los cálculos termogravimétricos nos indican que el óxido de cromo hidratado de procedencia sulfúrica obtenido por precipitación con amoníaco diluido a pH 7,8, conserva a los 175°: 2,2 moles de H₂O por mol de Cr₂O₃; a 200°: 1,67 moles; a 225°: 1,4 y a 300°: 0,9. Por otra parte, el examen al microscopio electrónico permite detectar la formación de microlaminillas abundantes y oscuras, que se agregan según esquemas geométricos penta y hexagonales (fig. 5).



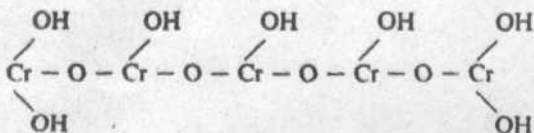
Fig. 5

Estas laminillas y otros datos, que pasamos por alto, indican un caso particular del fenómeno, que describen Krause (22) y Kolthoff y Sandell (23): dos moléculas del ortohidróxido Cr(OH)₃, propensas a la asociación por ser pseudoácidas, forman la base de cadenas, que van alargándose por un proceso de polimerización, con números crecientes de átomos de Cr por cantidades cada vez menores de moléculas de H₂O.

Tenemos, p. ej., a 200° con 3 átomos de Cr y 1,67 moles de H₂O por mol de Cr₂O₃:



A 225°, con 5 átomos de Cr y 1,4 moles de H₂O por mol de Cr₂O₃:



A 300° con 20 átomos de Cr y 0,9 moles de H₂O por mol de Cr₂O₃:



A cada número de átomos de Cr pueden corresponder aún otros tipos de cadenas.

5 — CONCLUSION

La exposición necesariamente esquemática, que acabamos de hacer de los principales problemas estructurales, que se presentan en las reacciones en estado sólido, basta para dar a entender la importancia *práctica* de los mismos.

Para terminar quisiéramos todavía subrayar la gran importancia, que pueden revestir también del punto de vista *teórico*. En efecto, en las reacciones en estado sólido, se tropieza a veces con situaciones, que parecen ilógicas o hasta contradictorias. Tales situaciones deben incitarnos a un examen minucioso de los problemas estructurales en las sustancias en presencia. Porque la determinación precisa del estado estructural exacto en el que se encuentran la o las sustancias sometidas a reacción, en un momento y a una temperatura dados, puede reducir las contradicciones y resolver las dudas.

Así, sacando ejemplos de los casos estudiados, entendemos ahora perfectamente, por qué una *impureza* de 1% de sodio en el pirofosfato cálcico hace bajar de casi la mitad la temperatura y de

un 75% la energía de activación de su reacción con el fluoruro cálcico.

Del mismo modo si el óxido férrico procedente del sulfato reacciona mucho más rápidamente con el óxido cálcico que el procedente del oxalato a pesar de un tamaño de grano mucho mayor, la razón es que su *estructura cristalina* es mucho más *imperfecta*.

Así también, la presencia de óxido magnésico en *estado naciente*, más reactivo, explica el hecho sorprendente de que la obtención del cromito magnésico a partir de cromito ferroso es más rápida por reacción de cambio con el carbonato que con el óxido magnésicos.

Podemos señalar igualmente que el carbonato doble de calcio estroncio, identificado por nosotros, había sido considerado erróneamente en la literatura como una mezcla sólida, sin duda porque, en la calcinación los dos carbonatos, como hemos visto, se descomponen separadamente, lo que parecía estar en contradicción lógica con la existencia de un carbonato doble. Pero el reemplazo de la red cristalina única por dos fases cristalinas entremezcladas, que hemos encontrado, suprime la contradicción y da a los fenómenos sucesivos una explicación lógicamente satisfactoria.

Por último, en el caso de la deshidratación térmica del óxido de cromo hidratado, a primera vista, las «fracciones de moles», que quedan en la sustancia a temperaturas determinadas, no dejan de extrañar. Pero la formación de cadenas por polimerización explica perfectamente este fenómeno.

Esta misma polimerización hace comprender también el hecho, a primera vista sorprendente, de que los cálculos de energía de activación llevados a cabo a partir de las curvas termogravimétricas, indican que la energía necesaria al desprendimiento inicial del agua de adsorción es mucho *mayor* que la necesaria para el desprendimiento subsiguiente del agua de constitución, que se produce durante la polimerización.

BIBLIOGRAFIA

1. Hedvall, J. A., «Reaktionsfähigkeit fester Stoffe», Barth, Leipzig 1938, Edwards Brothers, Inc. Ann Arbor, Michigan, 1943.
2. Tarkar, K., Fritzer, H. P. y Krischner, H., *Sci. Ceram.* 2, 19 (1965).

3. Alonso, J. J. y Clavel, M. E. G., *Anales Edafol. Agrobiol.* **2**, 113 (1960).
4. Butt, Y. M., Timashev, V. V. y Kaushanskiy, V. E., *Nauchn. Sobsch. Gos. Vses. Nauchn. Issled. Inst. Tsementn. Prom.*, **20**, 45 (1965).
5. Montel, G., «Trab. 3.ª Reun. Intern. Reactividad de los Sólidos», Vol. 1, C. Bermejo, Impresor, Madrid, 1957, p. 521.
6. Hedvall, J. A. y Hedin, R., *Z. Elektrochem.*, **40**, 301 (1934).
7. Dartyan, I. A., Glushkova, V. B. y Keler, E. K., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Materialy.* **2**, (5), 890 (1966).
8. Amiel, J. y Malard, C., *Intern. Symp. Reactivity Solids*, *5th*, 614 (1964).
9. Hedvall, J. A. y Olsson, K., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **243**, 237 (1940).
10. Hedvall, J. A. y Sandberg, S. O., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **240**, 15 (1938).
11. Budnikov, P. P., Kulikova, N. V. y Serdiukov, V. I., *Zh. Prikl. Khim.*, **40**, (5) 937 (1967).
12. Hedvall, J. A. y Ny, V., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **235**, 148 (1937).
13. Hedvall, J. A. y Heuberg, J., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **135**, 67 (1924).
14. Hedvall, J. A. y Sjöman, P., *Z. Elektrochem.*, **37**, 130 (1931).
15. Kopeykin, V. A., Kudriashova, A. I., Kuz'minskaya, L. N., Rashkovan, I. L. y Tananaev, I. V., *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Materialy*, **3**, (4), 737 (1967).
16. Kutolin, S. A., Vulik, A. I., Druz, N. A. y Shamasova, A. E., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Materialy* **2**, (10), 1803 (1966).
17. Bear, I. J., *Australian J. Chem.*, **20**, (3), 415 (1967).
18. Burriel-Martí, F., García-Clavel, M. E. y Rodríguez de la Peña, M., *Ind. Chim. Belge*, **32**, 208 (1967).
19. García-Clavel, M. E., Burriel-Martí, F. y Rodríguez de la Peña, M., «Thermal Analysis», Vol. 1, Academic Press, New York, 1969, p. 207.
20. García-Clavel, M. E., Burriel-Martí, F. y Rodríguez de la Peña, M., *Inform. Quim. Anal. (Madrid)*, **24**, 31 (1970).
21. Burriel-Martí, F. y García-Clavel, M. E., *Anales Real Soc. Españ. Fis. Quim. (Madrid), Ser. B.*, **61**, 853 (1965).
22. Krause, A., *Kolloid-Z.*, **72**, 18 (1935).
23. Kolthoff, I. M. y Sandell, E. B., «Tratado de Química Analítica Cuantitativa General e Inorgánica», 2.ª ed. Española de la 2.ª ed. Inglesa, Nigar, Buenos Aires, 1947, p. 114.

ABSTRACT

The importance of the structure of the substances in their reactivity is illustrated by concrete examples. Principal factors: crystalline structure, structural imperfections, impurities, method of preparation, natural or artificial products, oldness, structural changes. Temperature activation energy, rate of the reactions depend on them.