

Aleaciones moleculares. Sincristalización en la serie de paradihalosustituidos del benceno

M^a Teresa Calvet Pallàs

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tesisenxarxa.net) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tesisenred.net) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tesisenxarxa.net) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

UNIVERSITAT DE BARCELONA
FACULTAT DE CIENCIES GEOLOGIQUES

Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i
Dipòsits Minerals

ALEACIONES MOLECULARES.
SINCRISTALIZACION EN LA
SERIE DE PARADIHALOSUBSTITUIDOS
DEL BENCENO

Memoria presentada para optar al grado de doctor en
Ciencias Geológicas por:

M^a TERESA CALVET PALLAS

Dirigida por:

Dr. MIQUEL ANGEL CUEVAS-DIARTE

1 9 9 0



MIQUEL ÀNGEL CUEVAS DIARTE, PROFESSOR TITULAR DE CRISTAL·LOGRAFIA DE LA FACULTAT DE CIÈNCIES GEOLÒGIQUES DE LA UNIVERSITAT DE BARCELONA

CERTIFICO que la memòria adjunta que porta per títol "ALEACIONES MOLECULARES. SINCRISTALIZACION EN LA SERIE DE PARADIHALOSUBSTITUIDOS DEL BENCENO" que, per a optar al grau de DOCTOR, presenta Da. M^a Teresa Calvet Pallás, recull fidelment els resultats obtinguts en el treball realitzat sota la meua direcció, en el Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals de la Facultat de Ciències Geològiques.

El text de la memòria ha estat revisat pel que subscriu, i la considero finalitzada per ser presentada davant el Tribunal corresponent.

Per a que consti, signo la present certificació a Barcelona a 30 de Maig de mil noucents noranta.

S.: Miquel Àngel Cuevas

A

SESI BOND

CHEWEE

INDIANA JONES

TETE MONTOLIU

INDICE

INTRODUCCION	1
I- ISOMORFISMO: ESTADO DE LA CUESTION	I-1
I.1- Concepto de Isomorfismo	I-1
I.1.1- Origen y Controversia	I-1
I.1.2- El Isomorfismo después de Mitscherlich	I-6
I.1.3- La Teoría Termodinámica de los cristales mixtos: Las soluciones sólidas	I-9
I.1.4- Isomorfismo después del descubrimiento de la difracción de Rayos X y de la Estructura Atómica de los cristales	I-11
I.2- El Isomorfismo en los compuestos organicos	I-15
I.2.1- Introducción histórica	I-15
I.2.2- Modelo geométrico de compuestos moleculares	I-15
I.2.3- Sincristalización orgánica	I-16
I.2.4- Isomorfismo cristalino y miscibilidad	I-19
I.2.4.a- Sincristalización en la serie de los β -naftalenos	I-19
I.2.4.b- Estudio de la serie de derivados del Benceno	I-24
I.3- Conclusión	I-26
II- TECNICAS EXPERIMENTALES Y METODOLOGICAS	II-1
II.1- Difracción de Rayos X por el metodo de polvo cristalino	II-1
II.1.1- A temperatura constante: Difractómetro de polvo	II-1
II.1.1.a- Descripción del equipo y condiciones experimentales	II-2
II.1.1.b- Obtención de un espectro de difracción	II-2
II.1.1.c- Explotación de los espectros de difracción	II-4
II.1.2- Con variación de temperatura: Cámara de Guinier-Simon	II-10
II.1.2.a- Descripción del aparato y condiciones experimentales	II-10
II.1.2.b- Explotación de los resultados	II-11
II.2- Análisis Térmico	II-12
II.2.1- Descripción del instrumento	II-12
II.2.1.a- Calorímetro diferencial de barrido (DSC)	II-12

II.2.1.b-	Calorímetro diferencial de flujo térmico (AED)	II-13
II.2.2-	Metodología experimental	II-14
II.2.3-	Determinación de Temperatura: método de los "Factores de Forma"	II-15
II.2.3.a-	Señal térmica y temperatura	II-16
a.1-	Señal térmica	II-16
a.2-	Calibración en temperatura	II-17
a.3-	Precisión de las medidas	II-18
II.2.3.b-	"Factores de Forma" - Estudio experimental	II-22
b.1-	Definiciones	II-22
b.2-	Condiciones experimentales	II-23
-	Productos empleados	II-23
b.3-	Incidencia de los factores experimentales	II-25
-	Naturaleza y masa del producto	II-25
-	Velocidad de calentamiento	II-26
-	Instrumental	II-26
II.2.3.c-	Utilización de los "Factores de Forma" para el establecimiento de los diagramas de fases	II-29
c.1-	Fusión de una aleación y determinación de puntos de Gibbs particulares	II-32
c.2-	Fusión de una aleación precedida de un fenómeno de desmezcla	II-34
c.3-	Fusión de aleaciones e invariantes	II-35
II.2.4-	Determinación de entalpías de transición	II-39
II.3-	Métodos para la obtención de aleaciones	II-39
III-PRODUCTOS DE PARTIDA		III-1
III.1-Nomenclatura		III-1
III.2-Procedencia y Pureza		III-2
III.2.1-	Procesos de purificación	III-2
III.2.2-	Métodos de control de pureza	III-3
III.3-Characterización cristalográfica y termodinámica		III-5
III.3.1-	Paradiclorobenceno	III-5
III.3.2-	Parabromoclorobenceno	III-6
III.3.3-	Paradibromobenceno	III-8
III.3.4-	Paracloriodobenceno	III-8
III.3.5-	Parabromiodobenceno	III-9

IV-SINCRISTALIZACION ENTRE DERIVADOS

PARADISUBSTITUIDOS DEL BENCENO	IV-1
IV.1- Sistemas con miscibilidad total	IV-2
IV.1.1- pDiclorobenceno - pBromoclorobenceno (pDCB-pBCB)	IV-3
IV.1.1.a- Diagrama de fases	IV-3
IV.1.1.b- Análisis cristalográfico	IV-7
IV.1.1.c- Diagrama teórico	IV-12
IV.1.2- pBromoclorobenceno - pDibromobenceno (pBCB-pDBB)	IV-14
IV.1.2.a- Diagrama de fases	IV-14
IV.1.2.b- Análisis cristalográfico	IV-16
IV.1.2.c- Diagrama teórico	IV-23
IV.1.3- pBromoclorobenceno - pCloroiodobenceno (pBCB-pCIB)	IV-25
IV.1.3.a- Diagrama de fases	IV-25
IV.1.3.b- Análisis cristalográfico	IV-26
IV.1.3.c- Diagrama teórico	IV-34
IV.1.4- pDiclorobenceno - pCloroiodobenceno (pDCB-pCIB)	IV-35
IV.1.4.a- Diagrama de fases	IV-35
IV.1.4.b- Análisis cristalográfico	IV-40
IV.1.4.c- Diagrama teórico	IV-45
IV.1.5- pDibromobenceno - pBromoiodobenceno (pDBB-pBIB)	IV-47
IV.1.5.a- Diagrama de fases	IV-47
IV.1.5.b- Análisis cristalográfico	IV-51
IV.1.5.c- Diagrama teórico	IV-56
IV.1.6- pDiclorobenceno - pDibromobenceno (pDCB-pDBB)	IV-58
IV.1.6.a- Diagrama de fases	IV-58
IV.1.6.b- Análisis cristalográfico	IV-61
IV.1.6.c- Diagrama teórico	IV-66
IV.1.7- pCloroiodobenceno - pBromoiodobenceno (pCIB-pBIB)	IV-68
IV.1.7.a- Diagrama de fases	IV-68
IV.1.7.b- Análisis cristalográfico	IV-73
IV.1.7.c- Diagrama teórico	IV-78
IV.2- Sistemas con miscibilidad parcial	IV-80
IV.2.1- pDibromobenceno - pCloroiodobenceno (pDBB-pCIB)	IV-80
IV.2.1.a- Diagrama de fases	IV-80
IV.2.1.b- Análisis cristalográfico	IV-87
IV.2.1.c- Diagrama teórico	IV-92
IV.2.2- pBromoclorobenceno - pBromoiodobenceno (pBCB-pBIB)	IV-94
IV.2.2.a- Diagrama de fases	IV-94

IV.2.2.b- Análisis cristalográfico	IV-98
IV.2.2.c- Diagrama teórico	IV-104
IV.2.3- pDiclorobenceno - pBromiodobenceno (pDCB-pBIB)	IV-106
IV.2.3.a- Diagrama de fases	IV-106
IV.2.3.b- Análisis cristalográfico	IV-112
IV.2.3.c- Diagrama teórico	IV-117
V- DISCUSION- CONCLUSION	V-1
V.I- Discusión general	V-1
V.2- Criterios de previsión de la miscibilidad	V-4
V.2.1- Grado de homeomorfismo molecular (ϵ_k)	V-5
V.2.2- Grado de isomorfismo cristalino (ϵ_m)	V-7
V.2.3- Grado de similitud de densidad de energía reticular (ϵ_{er})	V-9
V.3- Correlación de los datos termodinámicos y cristalográficos	V-13
V.3.1- Relación entre ΔG^E y ϵ_m	V-16
V.3.2- Asimetría	V-16
V.3.3- Discusión	V-18
VI-CONCLUSIONES	VI-1
ANEXO	i
1- Reglas de establecimiento de diagramas de fases	i
1.1- Regla de las fases	i
1.2- Regla de la asociación de dominios de fases	i
1.3- Regla de las curvaturas de las líneas de fronteras	i
1.4- Regla de la solubilidad	i
1.5- Regla de los momentos químicos	ii
2- Entalpía libre de una solución	iii
3- Variación de la entalpía libre y tipos de diagramas de fases	vi
Tipo I	vi
Tipo II	vi
Tipo III	vii
Tipo IV	viii

Tipo V	ix
4- Cálculo de diagramas binarios por el método del prof. OONK	ix
4.1- Formulación termodinámica	ix
4.2- Procedimiento del cálculo	xiv
BIBLIOGRAFIA	1

INTRODUCCION

Esta memoria se incluye dentro del marco de estudio de la sincristalización entre compuestos moleculares.

La sincristalización orgánica constituye un campo de investigación relativamente nuevo, en el que entran en juego interacciones muy diversas, y variaciones en las propiedades de los materiales a menudo muy sensibles a las condiciones de temperatura, presión y sobre todo a la composición.

Un estudio de este tipo comprende muchas líneas de enfoque diferentes. Desde el control de pureza de los materiales de partida, síntesis de las aleaciones, estudio de los equilibrios de las fases que se originan, conocer las estructuras cristalinas y cómo se modifican en el proceso de sustitución molecular ... etc., e incluso podemos llegar a una posible aplicación de estos materiales en el mundo industrial.

Este dominio de estudio tan amplio, se está llevando a cabo simultánea y conjuntamente en diferentes laboratorios que constituyen el grupo REALM (Red Europea sobre las Aleaciones Moleculares): un grupo del Laboratorio de Cristalografía y Física Cristalina de la Universidad de Burdeos, dirigido por la doctora Y. Haget; un grupo termodinámico de la Facultad de Químicas de la Universidad de Utrecht, dirigido por el doctor H.A.J. Oonk; un grupo del Departamento de Física de la Escuela Superior de Ingenieros Industriales, dirigido por el doctor J. Muntasell; un grupo de la Unidad de Cristalografía de la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma de Barcelona, dirigido por la doctora E. Estop; y finalmente, el grupo en el que se ha realizado este trabajo, del ^{to}Departamento de Cristalografía de la Facultad de Geología de la Universidad de Barcelona, dirigido por el doctor M.A. Cuevas-Diarte.

Este grupo europeo tiene planteado como objetivo el estudio y comprensión de la formación, límites de estabilidad, previsión y valorización de las aleaciones moleculares.

El trabajo que hemos realizado, se enmarca en este objetivo general, concretándolo a un estudio de la sincristalización dentro de los derivados paradisubstituídos del benceno, con cloro, bromo y iodo como sustituyentes.

Con anterioridad, nuestros equipos habían abordado el problema de la sincristalización en la serie de los β -sustituídos del nafateleno.

La continuación de esta línea de investigación, llevó a la incorporación de otros tipos de materiales, como los polisustituídos del benceno (di, tri y tetra). Un plan concertado entre los diferentes equipos del REALM, llevó a que fuese en Barcelona donde se abordasen los disustituídos en posición para de esta serie.

La incorporación de estos derivados bencénicos, introduce una importancia relativamente superior del radical respecto del núcleo bencénico, frente a la familia de los naftalenos; también implica una mayor posibilidad de favorecer el desorden, debido al movimiento de las moléculas sobre sí mismas. Desorden, que en los paradisustituídos ya está implícito en las moléculas de los compuestos de partida, con dos radicales diferentes en sus extremos (Br-Cl, Cl-I o Br-I), y con el mismo grupo espacial monoclinico. Finalmente, esta serie permite la posibilidad de variar la importancia relativa del volumen del radical cloro, bromo y yodo (excepto el diiodobenceno que es rómbico).

En esta memoria presentamos los resultados de diez sistemas binarios, formados entre cinco paradisustituídos bencénicos, todos ellos con grupo espacial y número de moléculas idéntico.

Una reflexión de las cuestiones fundamentales de este trabajo, nos ha llevado a realizar una síntesis del origen y controversia, todavía no zanjada, de la noción de isomorfismo e implícita en el trabajo de esta memoria.

En este sentido, presentamos las aportaciones que a lo largo de estos últimos años ha realizado nuestro equipo, en un intento de eliminar las ambigüedades que este concepto conlleva, desde que fuera definido por Mitscherlich.

La determinación experimental de los diagramas de fases, precisa de la utilización de técnicas complementarias, e incluso la puesta a punto de algunas de ellas, para el fin perseguido. En este trabajo presentamos un método nuevo, propuesto por nuestro equipo, para la determinación precisa de las temperaturas características de los fenómenos térmicos. Este método denominado de "los factores de forma", como veremos, se ha mostrado muy eficaz en el análisis de señales térmicas, sobre todo en aquellas complejas correspondientes al paso de invariantes peritecticas y eutecticas.

A continuación realizamos una descripción de las características cristalográficas y energéticas de los productos de partida. También mostramos en este trabajo, cómo

a partir del método anterior de "los factores de forma", hemos evaluado la pureza (fundamental en un estudio de este tipo) de estos compuestos iniciales.

Para cada sistema binario presentamos, en primer lugar, el diagrama de fases experimental; a continuación realizamos un estudio cristalográfico de las aleaciones moleculares, a través de la variación de los parámetros cristalinos con la composición, y de un tensor de deformación composicional. Se ha calculado el diagrama teórico para cada uno de los sistemas, que nos permite enfocar la sincristalización desde el punto de vista termodinámico (las bases del método de cálculo se hallan en el anexo de esta memoria).

Finalmente, se realiza un análisis global de la sincristalización en esta serie de derivados paradisubstituídos del benceno, que se inicia con la evaluación cristalográfica de las aleaciones moleculares, a partir de los "parámetros cristalinos de exceso". A continuación, realizamos una síntesis de los diversos criterios de previsión de la sincristalización, establecidos por nuestro equipo. A pesar de que su aplicación en esta serie no explica completamente los grados de miscibilidad observados, la correlación del grado de isomorfismo cristalino, con los parámetros termodinámicos de exceso calculados para estas aleaciones moleculares, muestra un comportamiento general de esta serie frente a la sincristalización. Es este un punto original e importante del trabajo, que abre nuevas perspectivas de futuro en la comprensión del fenómeno de la sincristalización entre materiales orgánicos, a partir de la correlación entre las aportaciones cristalográficas y termodinámicas.



E. MITSCHERLICH

CAPITULO I

ISOMORFISMO: ESTADO DE LA CUESTION

El objetivo de estas líneas es dar una visión general del inicio del isomorfismo, su evolución posterior y relación con conceptos tales como sincristalización, miscibilidad, soluciones sólidas..., todos ellos básicos para este trabajo.

Pretendemos dar no sólo deficiencias para fijar mejor las ideas, sino también unas bases o puntos de partida que nos ayuden a reflexionar y dar conclusiones a los resultados experimentales que presentaremos en los capítulos siguientes.

Este capítulo está dividido en dos partes. En la primera realizamos una síntesis histórica del nacimiento del concepto de isomorfismo y la polémica que éste genera. Su aplicación a compuestos orgánicos hasta llegar al trabajo actual, en el que se incluye nuestro equipo, constituye la segunda parte.

I.1- CONCEPTO DE ISOMORFISMO

I.1.1- ORIGEN Y CONTROVERSIA

Desde muy antiguo el hombre ha observado la importancia de la composición en las propiedades físico-químicas de los materiales. Ya en el s.III a.c., Arquímedes aplicó el método científico para determinar la composición de una espada: estableciendo una relación lineal para la variación del peso específico en función de la composición, en el sistema Cromo-Plata. Es el primer científico que establece una correlación entre una propiedad física

y la composición en una serie continua de soluciones sólidas.

Durante mucho tiempo los descubrimientos del hombre estarán en otros campos de la Ciencia, y no es hasta finales del siglo XVIII y principios del XIX, que se produce un importante desarrollo en el estudio de la constitución de la materia sólida y surgiendo a finales de siglo el estudio de los diagramas de fases.

Es en esta época cuando se producen las polémicas más importantes. En 1800 **Proust** establece que los compuestos se caracterizan por proporciones constantes de los constituyentes, mientras que **Berthollet** en 1803 afirma que los elementos pueden combinarse en cualquier proporción.

Esta controversia finaliza con la aparición en 1870 de los trabajos de un físico americano, **Gibbs**, sobre el equilibrio de fases, donde se puede ver que esta discusión era tan sólo de términos. **Proust** estaba en lo cierto en lo que hace referencia a los compuestos estequiométricos, y **Berthollet** para sistemas multicomponentes.

En el ámbito de las Ciencias Naturales también se produce un gran desarrollo. A lo largo del s. XVII se han realizado las grandes síntesis de la Botánica, ha aparecido la nomenclatura binómica para género y especie, y surge una nueva sistemática.

Durante el s. XVIII se producen los primeros intentos de clasificación de los minerales, generándose una de las controversias más importantes en el estudio de la materia sólida, entre mineralólogos y químicos. Para los primeros es fundamental la observación de las formas cristalinas, mientras que para los segundos son los análisis químicos los que determinan las especies minerales.

En todos los casos la especie mineral se define como "una reunión de cuerpos con la misma composición", pero también se conocen muchos casos en los que las proporciones de las partes constituyentes son variables entre ciertos límites. Así en 1782 aparece una clasificación de los minerales debida a **Bergman**, basada en caracteres químicos. Un año más tarde **Romé de Lisle** (1783) observa una primera constatación del isomorfismo y el precursor de las mezclas isomorfas, al mostrar que el sulfato de Cobre y el sulfato de Hierro pueden mezclarse para cristalizar; además sienta las bases de la Cristalografía moderna.

Posteriormente **Berzelius** (1815), químico de gran prestigio realiza una nueva clasificación más metódica; sus leyes estequiométricas se basan en el número de constituyentes salinos revelado por el análisis químico. Cada sal tiene dos grupos de óxidos

constituyentes, uno ácido y otro básico, el agua de cristalización es neutra. A partir de estas observaciones define dos leyes importantes: la "regla de los óxidos" y la "ley del oxígeno unitario". Por la primera establece que el oxígeno del componente ácido es igual o múltiple al del componente básico, y por la segunda que el oxígeno del óxido constituyente ha de ser una unidad o el oxígeno de cada uno de los otros constituyentes ha de ser un múltiplo. Invoca las proporciones definidas para discriminar las diferentes especies.

Muchos mineralólogos como **Pusch** (1815) y **Hausmann** (1782-1859) estarán en contra de esta clasificación considerándola como antimineralógica, pues ciertos constituyentes pueden ser químicamente esenciales pero no desde el punto de vista mineral, es decir que no producen suficientes diferencias en los caracteres externos como para justificar la separación en especies diferentes. Con una perspectiva puramente estequiométrica se separarán a menudo ciertas especies que aparecen al mineralólogo tan solo como variedades de una misma substancia.

Por otro lado para los cristalógrafos como **Werner** (1774) el criterio a tener en cuenta es la forma cristalina. **Haüy** (1743-1822), el líder de la Cristalografía de principios de s.XIX, incorpora la visión del cristalógrafo a los razonamientos del físico y los cálculos geométricos, y llega a la conclusión que la cristalización es el criterio más seguro para discernir las diferentes especies. Una especie mineral será una colección de cuerpos en los que las moléculas integrantes son muy parecidas y compuestas por los mismos elementos en las mismas proporciones. **Haüy** establece el principio según el cual dos minerales de diferente composición no pueden tener la misma forma, excepto que una de ellas sea lo que denomina formas límite (cubo, octaedro, tetraedro regular y dodecaedro romboidal).

Los cristalógrafos mantienen que pertenecen a una misma especie los cuerpos cuyas formas derivan de un mismo sistema cristalino, mientras que los químicos, que son los que tienen la misma composición. Será **Haüy** quien debido a su gran prestigio, cerrará la discusión en 1809 al afirmar que todos los cuerpos reconocidos por los mineralólogos como pertenecientes a una misma especie, tienen a menudo variaciones notables en la composición. Estas diferencias de composición se explican suponiendo la existencia de mezclas añadidas a las partes que son realmente constituyentes.

Haüy establece el núcleo principal de la Cristalografía y las opiniones de este autor son muy reconocidas en esta época. Incluso como nota anecdótica, diremos que la Revolución Francesa posterior le respetó como sacerdote permitiéndole seguir vistiendo con el traje religioso.

Este concepto de especie entra en contradicción con la tradición representada por **Berthollet**, según el cual para establecer que la molécula integrante es el tipo de especie y que ésta es constante en su composición, **Haüy** está obligado a tomar como sustancia heterogénea todas las deferencias que el análisis muestra en los minerales que tienen la misma forma. En trabajos anteriores, **Vauquelin** (1763-1829) y **Leblanc** (1801), han puesto de manifiesto una variación considerable en las proporciones de los constituyentes de las sales, sin que se produzca un cambio significativo en su forma cristalina.

De hecho **Haüy** preocupado por la relación entre la composición química y la estructura cristalina, admite implícitamente el principio de la continuidad de la materia sólida, pero confunde la molécula integrante con la molécula química. Habrá que esperar a **Delafosse** y el concepto de celda cristalina para asistir a una primera evolución de la doctrina de **Haüy**.

Beudant (1818) había observado que mezclando una pequeña cantidad de sulfato de Hierro hidratado con sulfato de Cinc hidratado, obtenía cristales con la forma del romboedro del sulfato de Hierro hidratado. Realizó muchas experiencias mezclando este sulfato con sulfato de Cinc y de Cobre hidratados, estudiando cuál era la forma que cristalizaba. Llegó a la conclusión de que un componente, incluso en pequeñas proporciones, puede tener una influencia muy grande en las propiedades del compuesto, y que el sulfato de hierro es susceptible de aceptar una variedad de formas diferentes según la sal y proporción en que se encuentre mezclado. En unos casos, las dos sustancias se mezclan imprimiendo una de ellas la forma a la otra, pero en otros casos los resultados se podían explicar tan sólo a partir de una combinación de los dos compuestos, que daría lugar a un estado particular de composición con cristales que participan de las formas de las dos sustancias.

En un trabajo posterior, **Delafosse** (1858) hace referencia a la ley establecida por **Beudant** a partir de sus observaciones en cristales de diferentes carbonatos y algunas otras sales. Según esta ley los ángulos de un cristal mixto tendrán un valor intermedio entre el de los productos iniciales, y serán proporcionales a la cantidad de cada uno de ellos.

Según **Beudant** la forma de los carbonatos se explicaría por la presencia de pequeñas cantidades de carbonato cálcico que no se detectaba en los análisis químicos. **Wollaston** (1812) con su goniómetro de reflexión encontró pequeñas diferencias en los ángulos de estas formas, que no fueron admitidas por **Haüy** y **Weiss** por razones cristalográficas. Estos autores consideraban que estas sustancias eran idénticas. Es en este contexto, en 1819 cuando aparece el primer trabajo de **Mitscherlich** (1794-1863) sobre diversos sulfatos, estudiados anteriormente por **Beudant**, fosfatos, arseniatos y carbonatos de hierro y calcio.

Este gran científico alemán estuvo dedicado al principio al estudio de las lenguas orientales y se decanta posteriormente hacia la medicina combinando estos estudios con los de textos persas antiguos. Poco tiempo después se interesa por la Química, y en 1818 empieza a trabajar en Cristalografía. Observa que los cristales de fosfato potásico y arseniato potásico tienen una forma casi idéntica. Al mismo tiempo muestra que los sulfatos de diferentes metales (Fe, Co, Mn, Cu, Zn, Ni y Mg) pueden cristalizar con la misma forma siempre que tengan la misma cantidad de agua de cristalización. Un año más tarde conoce a **Berzelius** y se traslada a su laboratorio de Estocolmo donde realizará los trabajos que le conducirán a la formulación del isomorfismo y su enfrentamiento con **Haüy**. De vuelta a Alemania continuará su brillante carrera investigadora, llegando a ser profesor de la Universidad de Berlín. En 1832 perfeccionará su trabajo realizado en Suecia, ampliándolo a otros compuestos. Será miembro de la Academia de Ciencias de Berlín y dirigirá su propio laboratorio.

Son innumerables sus trabajos en Química Inorgánica, tanto en síntesis de nuevos ácidos como en determinaciones de densidades de vapor de numerosas sustancias. No fué menos en el campo de la Química Orgánica: síntesis de benceno y derivados del mismo, determinación de su fórmula química..., sus formulaciones fueron predecesoras de la teoría sobre Catálisis de **Berzelius**. Es el primero en constatar la existencia del fenómeno que conocemos como dimorfismo. Establece que el $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y el $\text{NaH}_2\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ existen normalmente en dos formas diferentes, pero además el fosfato puede presentarse en una forma idéntica a la del arseniato. También desarrolló métodos para Química Analítica Orgánica e Inorgánica; finalmente mencionaremos su interés por la Geología y Mineralogía, particularmente en la síntesis de minerales, a partir de la fusión de sílice con diversos óxidos metálicos.

En su trabajo de 1821, ya inmerso en la química de **Berzelius**, **Mitscherlich** estudia la relación composición-forma de diversas sales de los ácidos fosfórico y arsénico. Es en este artículo cuando aparece por primera vez el término de isomorfos: "...Un número igual de átomos combinados de la misma manera, producen las mismas formas cristalinas y éstas no dependen de la naturaleza química de los átomos, sino de su número y forma de combinación". Los elementos químicos se podrán clasificar en grupos, y denomina isomorfos a los elementos que pertenecen a un mismo grupo. Las pequeñas diferencias en los ángulos de los cristales de sustancias isomorfas son debidas a la afinidad química de las mismas. Explicita claramente que la razón fundamental de los cuerpos isomorfos es que pueden cristalizar en cualquier proporción.

Cabe señalar, que **Mitscherlich** utiliza la teoría de **Berzelius** de la estequiometría para realizar sus estudios, es decir, se sitúa en el caso de los cristales iónicos de

tipo $A_{1-x}B_xC$, donde un anión (C) acepta un catión metálico (A) u otro catión (B) o una mezcla de ambos.

El isomorfismo queda definido por tres propiedades: analogía de forma o igualdad de forma cristalina, analogía química y finalmente la posibilidad de sincristalizar en cualquier proporción.

Estos resultados se contradicen con el axioma establecido por Haüy según el cual los ángulos de los cristales son característicos de una sustancia dada. A pesar de ello, la ley establecida por Mitscherlich es de gran utilidad a Berzelius para la determinación de los pesos atómicos de los elementos y también posteriormente para clarificar la composición de muchos minerales sobre los que la Cristalografía parecía estar en contradicción con los análisis químicos (Piroxenos, Anfíboles...).

El descubrimiento del isomorfismo muestra que la proposición de Haüy es demasiado absoluta e inexacta, pero no la destruye totalmente, puesto que en los ejemplos que mejor responden a la definición de isomorfismo, las diferencias químicas se traducen en diferencias en el valor de los ángulos de los cristales. Sin embargo, en este momento no se aprecia así. La analogía de forma cristalina se refiere a la forma externa de los cristales, es decir, a su morfología. De todas maneras en esta época llegan a determinar la relación paramétrica y esto les permite realizar hipótesis sobre el contenido de la celda cristalina. Melhado (1980) describe muy extensamente los acontecimientos y la polémica de esta época.

Haüy se mantiene siempre en una posición contraria, a pesar de que Mitscherlich se muestra muy respetuoso con él e incluso cuando observa que la ley de Haüy no se cumple, se refiere a ella diciendo que no es general. Dentro de la polémica que se genera, Mitscherlich no tiene ningún contacto directo con Haüy, ésta se refleja sólo a través de cartas entre Haüy y Berzelius, donde este último siempre muestra su soporte al trabajo de Mitscherlich.

1.1.2- EL ISOMORFISMO DESPUES DE MITSCHERLICH

Después de Mitscherlich la noción de isomorfismo pronto empieza a perder vigencia, y queda relegada como un criterio de control para la determinación de los pesos atómicos. Se produce la separación de los campos de investigación de la Química y la Mineralogía.

Así y todo, aún encontramos algunos científicos que continúan apasionados en el tema del isomorfismo; Kopp (1817-1892) en la línea iniciada por la ley de Beudant,

muestra que las sustancias isomorfas tienen un volumen molecular (relación del peso específico con el peso molecular) más o menos igual, y que el carácter verdadero de la isomorfía de dos compuestos es el poder formar cristales mixtos. Una generalización de la proporcionalidad de las propiedades físicas de los cristales mixtos con la composición, será realizada posteriormente a finales de siglo por **Retgers** y más tarde **Vegard** la aplicará a los parámetros cristalinos.

En la misma época otro autor, **Laurent** (1845) afirma que dos sustancias de sistemas diferentes pueden ser isomorfas. En cambio **Pasteur** (1848) no está de acuerdo porque no se cumpliría una condición esencial de la cristalización: el espacio ha de ser ocupado al máximo; tan sólo puede haber sincristalización total en este caso si hay dimorfismo. Parece ser el primero en hablar de isodimorfismo, para dos sustancias que se presenten en dos formas cristalinas cada una y que respectivamente son isomorfas.

Un nuevo concepto es introducido por **Delafosse** (1851), el pleiomorfismo; para este autor el isomorfismo implica que la composición de las sustancias se pueda reducir a una misma fórmula. La analogía de formas es una consecuencia de la que ya preexiste en el tipo molecular. Diferencia dos tipos de isomorfismo, uno de **Mitscherlich** donde se conserva el sistema cristalográfico y otro de **Laurent** en el que los compuestos pertenecen a sistemas diferentes.

Ante la gran variedad de ejemplos que existen en los que no se cumplen las tres condiciones definidas por **Mitscherlich**, cada autor concede prioridad a una de ellas. Para algunos el carácter esencial es la analogía de formas, para otros ésta es un reflejo de la analogía química, y la existencia de cristales mixtos no es sino una consecuencia de las otras dos. No faltan los que afirman que es éste último carácter el que verdaderamente muestra que dos compuestos son isomorfos.

Otro nombre importante en el estudio del isomorfismo es **Groth**, que en 1870 estudia la relación entre la forma cristalina y la constitución química en derivados bencénicos y del Naftaleno. A partir de sus trabajos concluye que hay átomos y grupos de átomos que por sustitución con el Hidrógeno no modifican la forma de un cuerpo, sólo en una dirección, y denomina este fenómeno morfotropismo. Las condiciones de las que dependen las manifestaciones morfotrópicas son: 1) propiedades morfológicas del átomo sustituyente, 2) Naturaleza química del compuesto en el que se produce la sustitución, 3) Sistema cristalino, y 4) Posición relativa del átomo o grupo de átomos.

En esta época, se realizan numerosos trabajos sobre propiedades físicas o químicas de los cristales mixtos. Así, es interesante señalar los estudios realizados por

Baumhauer(1870-1890) sobre figuras de corrosión, en los que afirma que en las sustancias isomorfas, estas figuras han de tener la misma posición y forma, sobre las caras correspondientes.

Aragó (1810) descubre la polarización rotatoria, lo que permite utilizar la óptica como medio de investigación. Hay que hacer una mención especial del estudio óptico sobre compuestos isomorfos y sus aleaciones, realizado por **Sénarmont** (1851). **Bodländer** determina la proporcionalidad entre la composición y el poder rotatorio, que representada en una gráfica es una línea recta; **Schuster** (1880) ha observado que el ángulo de extinción en función de la composición muestra una variación continua. **Wyrouboff** (1886) realiza numerosos estudios ópticos sobre el isomorfismo. Parte de la idea de que según **Mitscherlich** el isomorfismo es la propiedad de determinados cuerpos con composición química y de forma geométrica similar, según la cual cristalizan conjuntamente en cualquier proporción. Se plantea qué significa similitud geométrica, y admite una diferencia de ángulos de 2 a 3°. Rechaza los casos en los que a pesar de existir una fuerte similitud química y de parámetros cristalinos, las sustancias pertenecen a sistemas cristalinos diferentes. Establece la ley de variación del ángulo de los ejes ópticos en cristales biáxicos mixtos con su composición química. Cabe destacar sus trabajos sobre el dimorfismo en racematos y tartratos neutros de amonio y Talio, en los que en sus formas cristalinas no hay caras comunes, y sin embargo cristalizan en todas proporciones. Hoy sabemos que un mismo grupo puede dar diversas formas externas.

Posteriormente **Mallard** (1886) rechaza esta definición de isomorfismo. Propone el término de sincristalización para denominar la propiedad de cristalizar conjuntamente, y reduce el isomorfismo a una definición etimológica de la palabra, es decir, a una identidad más o menos estrecha de las formas cristalinas.

A finales del s.XIX nos encontramos con un trabajo extraordinario y muy bien estructurado de **Retgers** (1889), en donde reflexiona de manera muy extensa sobre el isomorfismo. Examinando muchos casos y sobre todo aquellos dudosos, concluye que la verdadera expresión del carácter isomórfico de dos compuestos es la analogía de forma y química junto con la propiedad de producir una mezcla íntima, que ha de manifestarse por la continuidad de todas las propiedades, tanto químicas como físicas (peso específico, coeficientes de elasticidad, constantes térmicas y eléctricas...). Es necesario diversificar los métodos de estudio y centrarse en las propiedades que presenten diferencias marcadas en las sales puras. Las analogías química y cristalina por sí solas son caracteres muy elásticos, puesto que existe toda una gradación (por ej.:substitución de un átomo por otros de valencia inferior, de elementos equivalentes, similitud en los ángulos de las caras cristalinas, posición y desarrollo de caras,...etc).

Utiliza la variación del volúmen específico (el inverso del peso específico) con la composición expresada en fracción ponderal para determinar la presencia de isomorfismo y de isodimorfismo. En el primer caso esta variación será una recta mientras que en el segundo obtendremos dos rectas no paralelas. Puede existir una discontinuidad en ambos casos, pero mientras en el primero las dos partes de la línea recta serán prolongación una de otra, en el segundo no habrá esta regularidad. Esta representación permite distinguir con cierta facilidad el isomorfismo del morfotropismo. El isomorfismo implica analogía química y cristalina, y los dos compuestos pueden dar cristales mixtos homogéneos. Las substancias que presentan las dos primeras propiedades pero no la tercera las denomina morfotropas, e isógonas a las que sólo presentan analogía de forma. La morfotropía comprende los cambios de forma debidos a substituciones químicas sucesivas. Propone estudiar el isomorfismo a partir de los cristales mixtos y no comparando los productos puros.

1.1.3- LA TEORIA TERMODINAMICA DE LOS CRISTALES MIXTOS: LAS SOLUCIONES SOLIDAS

Es una época en la que se produce un salto cualitativo muy importante y en la que se suceden grandes adelantos; sin embargo para no extendernos demasiado, tan sólo mencionamos tres. La teoría del equilibrio de fases de Gibbs es ampliamente aceptada en el mundo científico. En sus trabajos define los conceptos de fase, componentes, las condiciones de estabilidad termodinámica de mezclas y establece también las bases para una clasificación de los diagramas de fases. Estas bases permiten a Van der Waals (1837-1923), y más tarde a Roozeboom (1899) derivar más extensamente todos los diagramas de fases posibles. No creemos oportuno ampliar este tema ya que daría lugar a todo un tratado, tan sólo hemos añadido un anexo en el que se pueden encontrar de una manera resumida los tipos de diagramas de fases y las variaciones de energía libre de Gibbs que los generan.

Le Chatelier explica la posibilidad de determinar el diagrama de fases por técnicas térmicas, midiendo el punto de fusión de las mezclas con un termopar.

En 1898 **Van't Hoff** establece que las propiedades tales como la miscibilidad entre dos cuerpos, dependerá de las condiciones de presión y temperatura, y pueden cambiar con estas condiciones. Referente a las mezclas isomorfas introduce el término de soluciones sólidas, muy utilizado hoy día, y afirma que existe isomorfismo incluso en los casos en que dos compuestos no se mezclen en todas proporciones. Similar a la solubilidad de los líquidos, en el estado sólido también ésta depende de la temperatura, y es posible que a una determinada temperatura la miscibilidad parcial pase a ser total, entre compuestos que tienen la misma forma cristalina. El término de solución sólida queda justificado por analogía con

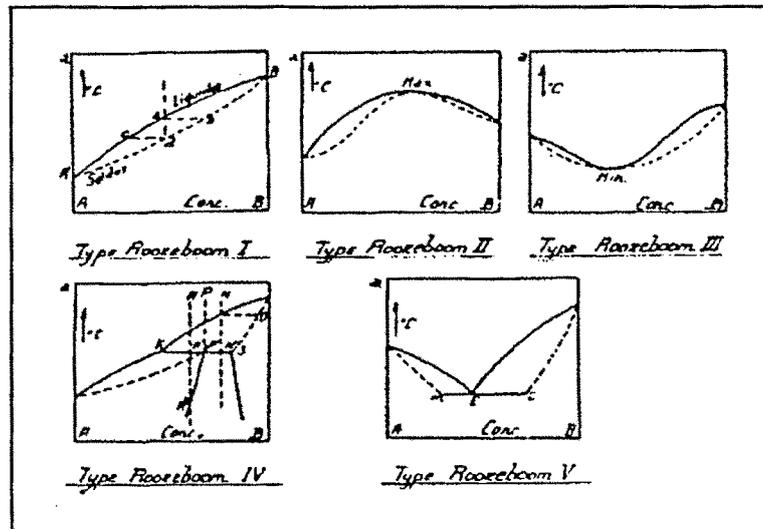


FIGURA I.1: Tipos de diagramas según Roozeboom.

la teoría de las soluciones desarrollada por este autor; el constituyente sólido en proporciones más elevadas se asimila al disolvente, mientras que el soluto es el que se encuentra en proporción menor.

Se inicia un periodo en el que se multiplican los estudios de sistemas mixtos, sobre todo de aleaciones metálicas, surgiendo el concepto de eutéctico (del griego "fundir bien o fácil").

A principios de nuestro siglo Tammann (1905) publica una serie de artículos sobre diagramas metálicos, en los que analiza muy extensamente las curvas de enfriamiento y la construcción de los diagramas a partir de éstas.

Wallerant, en su libro de cristalografía publicado en 1909 dedica varios capítulos al isomorfismo. Analiza por separado mediante ejemplos, las tres condiciones necesarias para que dos compuestos sean isomorfos; su conclusión es que la existencia de dos de ellas no implica inmediatamente la tercera, y afirma que antes de transformar una definición en ley son necesarios estudios más profundos. Este manuscrito constituye una recopilación muy exhaustiva de los conocimientos que se tienen hasta el momento. Por un lado realiza un análisis de las características de los compuestos conocidos como isomorfos; forma cristalina, exfoliación, propiedades ópticas, cristalización a partir de soluciones saturadas... etc. en ninguna de ellas se observa un comportamiento general.

Respecto a la propiedad de sincristalización resume las ideas introducidas por **Van't Hoff** sobre las soluciones, describe los métodos para obtener las soluciones sólidas y los diagramas de fases posibles definidos por **Roozeboom**.

Todas las propiedades físicas analizadas de los cristales mixtos varían de forma continua con la composición, y es precisamente esta continuidad la que los distingue de una combinación química. En cuanto a su estructura, no está de acuerdo con los autores que los suponen constituidos por capas alternantes de los compuestos puros, ni los que a partir de la teoría de **Bravais** admiten que una parte de las moléculas de las celdas de uno de los cuerpos está reemplazada por las moléculas del segundo, ya que según este autor pierden su simetría. Los edificios de las mezclas isomorfas son edificios individuales y no mezclas más o menos íntimas de dos edificios. Las partículas fundamentales de los compuestos puros tendrán el mismo número de moléculas situadas de igual forma, y por substitución de las moléculas podremos pasar de un edificio cristalizado al otro.

Wallerant define así la existencia de una serie continua de cristales mixtos entre dos compuestos isomorfos en el sentido estricto de la palabra. En el caso de que las partículas fundamentales de los dos cuerpos no contengan el mismo número de moléculas o éstas estén dispuestas de forma diferente, se producirán forzosamente dos series de cristales; el isomorfismo no es más que una concepción teórica que permite explicar fácilmente las relaciones entre dos cuerpos susceptibles de mezclarse para cristalizar.

1.1.4- ISOMORFISMO DESPUES DEL DESCUBRIMIENTO DE LA DIFRACCION RAYOS X Y DE LA ESTRUCTURA ATOMICA DE LOS CRISTALES

El descubrimiento de la difracción de los Rayos X por los cristales en 1912, por **Max Von Laue** y sus colaboradores **Friedrich** y **Knipping**, muestra que es posible determinar el ordenamiento atómico de los sólidos, lo que supone un nuevo estadio en el desarrollo de la teoría de los cristales mixtos. La aplicación de la difracción de los Rayos X a un polvo microcristalino descubierta por **Bragg** y **Debye**, es rápidamente adoptada para la determinación de los diagramas de fases.

Esta nueva técnica significa poder conocer el número de fases de un sistema, determinar los parámetros cristalinos de las mismas y su dependencia con la composición. Sin embargo, a pesar de la información que proporciona, hoy día no se utiliza rutinariamente en la determinación de diagramas de fase, dándose en muchos casos una información parcial de éstos. En esta memoria se puede constatar cómo la difracción es imprescindible para

evidenciar la presencia de determinados fenómenos y complementar la información obtenida por otras técnicas analíticas.

Si la estructura es sencilla se puede determinar la localización de los átomos y calcular distancias interatómicas.

La resolución de estructuras tiene un gran interés para los mineralólogos, puesto que como hemos visto, buscan en el isomorfismo de las estructuras una explicación a numerosas regularidades observadas en geoquímica. Muchos minerales pueden ser explicados como soluciones sólidas.

Uno de los primeros en aplicar la difracción de los Rayos X al estudio de los cristales mixtos es **Vegard** (1917). Como hemos visto anteriormente, algunos autores como **Retgers** creen que son simples mezclas mecánicas, formadas por capas finas homogéneas de los compuestos alternándose una encima de otra. Sin embargo los estudios de **Wulf** (1906), **Grossner** (1907) y **Tutton** (1910) muestran que la diferencia en el volumen molecular de los constituyentes tiene un papel fundamental en la formación del cristal mixto y que éste es consecuencia de una unión más íntima de los componentes.

Vegard estudia los espectros de difracción de soluciones sólidas de KBr-KCl y KCl-NH₄Cl (cúbicos los tres) y los compara con los de sus constituyentes. Muestra que estos cristales mixtos son substancias homogéneas y no constituídas por diferentes capas, ya que las reflexiones son únicas y están situadas entre los valores respectivos de los constituyentes. Anuncia una ley empírica de sus resultados experimentales: una variación lineal de los parámetros cristalinos de las aleaciones con la composición. Como veremos posteriormente, el caso más general es una variación continua de estos parámetros pero con una desviación de esta linealidad. Hoy sabemos que la regla general de **Vegard** es de hecho la ~~excepción~~.

G. Friedel (1926) en un capítulo de su libro "Leçons de Cristallographie", realiza un análisis muy extenso de las tres propiedades que se dan como indispensables para la existencia del isomorfismo: homeomorfismo o igualdad de formas cristalinas, sincristalización total o parcial e idéntica composición química, excepto el reemplazamiento de ciertos elementos. Durante mucho tiempo se ha creído que los dos primeros caracteres implican el tercero y que la sincristalización es un signo de identidad química; sin embargo hoy sabemos que no es así, aún cuando existen series isomorfas en el sentido estricto del término (ejemplo: silicatos, carbonatos, óxidos), tenemos numerosos ejemplos en los que sólo se cumplen dos de las tres propiedades. Existe homeomorfismo y sincristalización sin identidad de fórmulas químicas (por ejemplo la sustitución del grupo Si⁴⁺ Na¹⁺ por el

grupo $\text{Al}^{3+} \text{Ca}^{2+}$ en las plagioclasas); homeomorfismo con identidad de fórmulas sin sincristalización (entre el RbCl y NaCl); sincristalización sin homeomorfismo, que se interpretan como isodimorfismo, o que los compuestos tienen una celda múltiple común; homeomorfismo con o sin sincristalización mostrando analogías químicas entre los compuestos (por ejemplo el homeomorfismo remarcable entre el NO_3Na y el CO_3Ca , en forma de Calcita, que no sincristalizan).

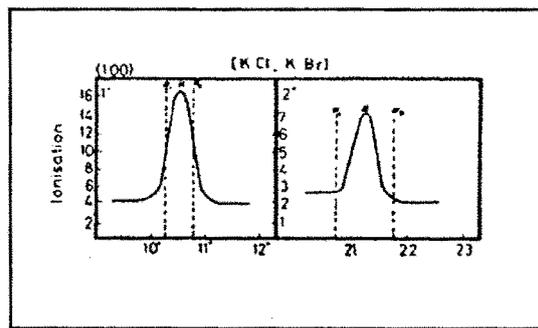


FIGURA II.2: Reflexiones de la solución sólida 50 KCl-50 KBr obtenidas por Vegard.

La determinación de las celdas y los parámetros cristalinos, da un sentido mejor definido al homeomorfismo. En la mayoría de los casos las especies que sincristalizan tienen estructuras del mismo tipo y son estrictamente homeomorfas; cuando no sincristalizan es debido a la diferencia de volúmenes moleculares y en consecuencia de los parámetros.

En una serie de compuestos cuando la diferencia en volumen y en los parámetros aumenta, la sincristalización deja de ser posible, no de una manera brusca sino que los dos compuestos sincristalizan sólo en unas proporciones determinadas, dando lugar a una laguna similar a la que se presenta en el isodimorfismo. Una diferencia prohibitiva en los parámetros cristalinos no parece ser inferior a un 10%.

En cuanto a la estructura de las soluciones sólidas es quizás el primero en hablar de una substitución al azar. Los cristales mixtos son homogéneos estadísticamente, de los cuales la difracción de Rayos X da una media de todos los periodos.

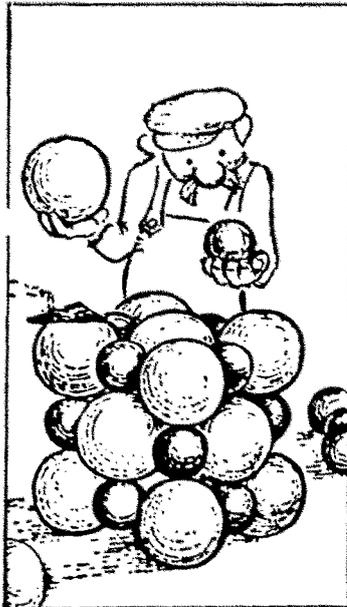
El desarrollo posterior de estas técnicas permite descubrir el fenómeno de superestructura, que aparece cuando se enfría una solución sólida desordenada y se formulan las primeras teorías que la describen. La aparición de las cámaras de Rayos X de alta temperatura da lugar a estudios sistemáticos de las estructuras de aleaciones metálicas.

La introducción de la informática, la difracción de neutrones, la microscopia electrónica,... la lista de avances tecnológicos es interminable, además la diversidad de los materiales y los campos de su estudio (metálicos, cerámicos, polímeros, complejos biológicos,...) se van ampliando y a la vez especializando, por lo que no es posible de enumerarlo aquí, ni es el objetivo de esta memoria. Tan sólo hemos tratado aspectos puntuales de la evolución de la Ciencia que estaban relacionados más directamente con este trabajo. En los párrafos que siguen nos centramos en el campo de los compuestos orgánicos, en concreto en moléculas de bajo peso molecular.

*Como resumen final de este primer apartado, podemos decir que la noción de isomorfismo surge con **Mitscherlich** a principios del s.XIX, como la suma de una analogía de forma y una analogía química. Posteriormente, añade la condición de miscibilidad total o sincristalización.*

*A finales del s.XIX, **Retgers** concluye que el carácter verdadero del isomorfismo entre dos compuestos, es la variación continua de las propiedades físicas.*

*Finalmente, **Friedel**, a principios del s.XX se plantea qué significa realmente el isomorfismo. En la realidad, no siempre se cumplen conjuntamente las tres condiciones definidas por **Mitscherlich**. La noción de isomorfismo para este autor no existe, es una palabra que lleva a equívocos. Sin embargo, sí existen ejemplos de sustancias que son a la vez homeomorfas y sincristalizables, y su constitución química es del mismo tipo, dando lugar a seres propiamente isomorfas en el sentido estricto de la palabra.*



I.2- EL ISOMORFISMO EN LOS COMPUESTOS ORGANICOS

1.2.1- INTRODUCCION HISTORICA

El primer sistema orgánico, entre el ácido oleico y el ácido margárico, fué estudiado en 1823 por **Chevreul**. Otros sistemas (ácidos Alifáticos, con Urea...) fueron estudiados con el objetivo de establecer una relación entre las propiedades y la composición.

En el apartado anterior hemos hecho referencia a los trabajos realizados por **Provostaye**(1841), **Laurent**(1841) y **Groth** (1870), en el estudio de las modificaciones en las formas cristalinas del benceno y naftaleno entre otros, producidas por la sustitución de un átomo.

Hemos de hacer una mención especial de los científicos que continuando la línea iniciada por **Retgers**, se dedicaron a finales del siglo XIX al estudio del isomorfismo determinando diagramas binarios entre derivados paradihalogenados del benceno. Son los trabajos de **Bruni** y **Gorni** (1900), **Küster** (1905) y **Nagornow** (1911) entre otros, y a los que haremos referencia en capítulos posteriores; en éstos, ya se pone de manifiesto que estos derivados disubstituídos con Cloro y Bromo poseen la misma simetría y una relación paramétrica similar.

A principios del siglo XX en el campo de la Química Orgánica también se van obteniendo numerosos diagramas de fases por el método del Análisis térmico. Por ejemplo los trabajos de **Efrenov** (1913) , **Smits** (1923) y **Timmermans** (1936).

En este momento las moléculas orgánicas pueden considerarse como sistemas atómicos con una cierta configuración. Los intentos de establecer relaciones entre los diagramas de fases y la estructura molecular son nulos, hasta que la información estructural de los cristales orgánicos es obtenida por difracción de Rayos X. En general los compuestos orgánicos tienen baja simetría, las celdas cristalinas tienen pocas moléculas pero muchos átomos en posiciones generales. En consecuencia la estructura puede determinarse tan sólo a través de monocristales, en muchos casos difíciles de obtener, y empleando métodos sofisticados para analizar los difractogramas.

1.2.2- MODELO GEOMETRICO DE COMPUESTOS MOLECULARES

Hacemos, ahora, un resumen de los compuestos moleculares fuera del isomorfismo.

A partir de 1940, a raíz del descubrimiento de la estructura de la Penicilina, se produce un gran desarrollo del estudio estructural de las moléculas orgánicas.

Pocos años más tarde, Kitaigorodskii (1957) formará las bases de la Cristaloquímica Orgánica moderna. En resumen, establece dos reglas empíricas: las moléculas se ordenan en el cristal ocupando el mínimo espacio, y tendiendo a la simetría máxima. En este modelo de empaquetamiento denso, la forma y tamaño de las moléculas se describe a partir de criterios geométricos (distancias de enlace, ángulos de valencia y radio intermolecular, determinados a partir de estructuras conocidas).

Este empaquetamiento puede caracterizarse por el número de coordinación molecular; en un gran número de sustancias cristalinas es doce. También podemos remarcar que todos los cristales orgánicos están formados por capas sucesivas, cada una de ellas caracterizada por un número de coordinación parcial de seis. Conociendo el radio intermolecular y los ángulos de valencia, se puede calcular un volumen molecular (V_0); con éste, el volumen de la celda cristalina (V) y su contenido (Z), podemos determinar un "coeficiente de empaquetamiento" (K) de las estructuras orgánicas.

$$K = Z \cdot V_0 / V$$

Kitaigorodskii observa que este coeficiente K varía entre 0.6 y 0.8. Para valores inferiores las estructuras se pueden prever vítreas.

Según este autor, cuando se verifica el empaquetamiento denso, las posiciones de equilibrio del campo de fuerzas intermolecular sólo dependen de la forma y tamaño de las moléculas que lo generan, es decir, de su "nube" electrónica, no hay intercambio de electrones entre moléculas adyacentes y por lo tanto el aproximamiento geométrico jugará un papel clave.

En trabajos posteriores Kitaigorodskii y sus colaboradores intentan relacionar el empaquetamiento máximo con el principio de mínima energía libre en el equilibrio. Tan sólo diremos que calculan el potencial intermolecular como la suma de las interacciones entre átomos de diferentes moléculas. La estructura obtenida a partir de este modelo presenta realmente la máxima simetría posible.

1.2.3- SINCRISTALIZACION ORGANICA

Según Kitaigorodskii, una condición necesaria para formar una solución sólida verdadera, es decir, que una molécula substituya a otra, será la posibilidad de formar

un gran número de contactos entre dichas moléculas, en otras palabras un elevado índice de empaquetamiento; el reemplazamiento de una molécula por otra no debe alterar las distancias intermoleculares más que en 0.4 ó 0.5 Å.

No tenemos en cuenta aquí los casos en que la molécula de un compuesto se sitúa en una posición intersticial del edificio cristalino de otro compuesto, dando lugar a las soluciones sólidas denominadas intersticiales o "falsas", ya que la miscibilidad sólo puede ser muy limitada, generalmente inferior a un 5%. El volumen de la celda cristalina será independiente de la composición de la solución, siendo precisamente éste un criterio para distinguirlas de las soluciones sólidas de sustitución.

Sin embargo, al contrario de lo que hemos visto en la Química Inorgánica donde un átomo es substituído por otro, ambos de forma esférica, aquí el isomorfismo entre las moléculas sólo es aproximado; por lo que tal vez deberíamos utilizar el término de homeomorfismo. Kitaigorodskii distingue tres grados de homeomorfismo molecular:

- Homeomorfismo por sustitución atómica: cuando las moléculas sólo se diferencian por la sustitución de un átomo; en muchos casos dan cristales isomorfos. Tomemos por ejemplo la serie que constituye esta memoria, de derivados para disubstituídos del benceno.

- Homeomorfismo por sustitución radical: cuando las moléculas se diferencian por un radical de dimensiones mucho menores al resto de la molécula. Aquí es difícil saber en qué proporción este homeomorfismo implica isomorfismo cristalino. Dentro de este grupo se incluye la serie de β -substituídos del Naftaleno, siendo β igual a OH, NO₂, NH₂...

- Homeomorfismo homólogo: se encuentra en las series cuyos miembros difieren sólo en la longitud de uno de los ejes. Por ejemplo las series alifáticas y parafinas.

Kitaigorodskii propone un coeficiente ϵ_k grado de homeomorfismo molecular que pueda cuantificar en las estructuras conocidas, la condición de similitud geométrica.

Este coeficiente ϵ_k se define superponiendo dos moléculas de tal forma que el volumen recubierto o común Γ sea máximo, siendo el volumen de no recubrimiento Δ . El coeficiente viene dado por la siguiente relación:

$$\epsilon_k = 1 - \Delta / \Gamma$$

Podemos llamarlo homeomorfismo molecular, ya que compara formas de moléculas. Cuanto más cercano a 1 es el valor de ϵ_k más similares en forma y tamaño son las moléculas. Se ha intentado ligar las condiciones de similitud geométrica con el de grado de miscibilidad. "... podemos suponer que las relaciones de volumen son decisivas en la solubilidad en el estado sólido" (Kitaigorodskii, 1957). Los numerosos diagramas de fases determinados por Timmermans muestran que no hay miscibilidad para un $\epsilon_k < 0.8$ y una miscibilidad amplia implica que $\epsilon_k \approx 0.9$. Kraftchenko compara las secciones de moléculas aproximadamente planas y similares de forma para diversos sistemas en los que intervienen el difenil de azufre con el antraceno, fenantreno... la solubilidad será continua cuando $\epsilon_k \geq 0.95$.

Kitaigorodskii, concluye que si las moléculas no están enlazadas por puentes de Hidrógeno y los momentos dipolares están compensados, la mayor similitud geométrica molecular no solamente es necesaria, sino también es una condición suficiente para la solubilidad. No sabemos si la solubilidad será limitada o total. Establece una regla general de la solubilidad: la molécula A se disuelve en el cristal de B sólo si ϵ_k es superior a 0.8, y si el reemplazamiento molecular no disturba significativamente el empaquetamiento de las moléculas; en otras palabras, si en la sustitución las distancias intermoleculares se contraen un 10-15% la solubilidad es dudosa.

Si la sustitución molecular implica la ruptura de enlaces por puentes de Hidrógeno, es imposible la solubilidad.

Hay moléculas que tienen momentos dipolares permanentes, sin embargo el empaquetamiento no se ve afectado si la suma total de los mismos es nula. La miscibilidad no es posible si el momento dipolar de las dos especies en un sistema binario es diferente (para una de ellas puede ser nulo).

En general un elevado grado de homeomorfismo molecular es una condición necesaria para un isomorfismo cristalino, sin embargo es frecuente encontrar moléculas homeomorfas que forman cristales con simetría diferente. En este caso, no formarán una serie continua de cristales mixtos, y aparecerán los diagramas de fases con peritexia o eutexia. La presencia de esta zona de inmiscibilidad puede estar ligada a la existencia de fases polimórficas de los compuestos, o también de fases metaestables, dando lugar al isodimorfismo. Sin embargo, también podemos obtener este tipo de diagramas cuando los dos compuestos extremos pertenecen al mismo sistema cristalino, tal y como veremos más adelante.

Como podemos observar en el planteamiento de Kitaigorodskii son decisivas la forma y tamaño de las moléculas, mientras que la naturaleza de los átomos y las interacciones moleculares no intervienen en la solubilidad de los compuestos orgánicos. El grado de homeomorfismo molecular refleja la similitud de las moléculas, es independiente de la temperatura y de la disposición de los mismos.

Tomando las palabras de Kitaigorodskii (1973): "...Una condición necesaria y suficiente para la formación de cristales de solución sólida, por dos o más sustancias orgánica, es la similitud de las formas y tamaños de las moléculas de los componentes. Sólo si esta condición se satisface, la substitución de moléculas en la red cristalina del compuesto matriz (o solvente), por moléculas de otro compuesto (soluto), no causarán cambios apreciables en el número de contactos de una molécula de soluto con las moléculas adyacentes, en las distancias intermoleculares, con lo que tampoco provocará un aumento sustancial de la energía libre del cristal solución comparado con el compuesto puro. Se ha mostrado experimentalmente, que una sustancia deja de ser miscible si dos o tres de sus distancias intermoleculares se reducen aproximadamente un 30%. Al mismo tiempo un incremento de las distancias intermoleculares, provocado por ejemplo la substitución de grandes moléculas por otras más pequeñas, se produce más fácilmente como indica la asimetría de la curva de energía potencial de interacción entre átomos no enlazados.

Es obvio, que aparte de los factores de empaquetamiento, otros requerimientos de la simetría, deben tenerse en cuenta para la formación de una serie continua de soluciones sólidas entre dos sustancias: las estructuras de las sustancias deben ser isomorfas, en otras palabras, no sólo deben poseer el mismo grupo espacial e igual número de moléculas por celda unidad, sino que también deben poseer un empaquetamiento similar de las moléculas.

Estudiar cómo influye el isomorfismo cristalino en la solubilidad en el estado sólido ha sido uno de los objetivos de nuestro equipo.

1.2.4- ISOMORFISMO CRISTALINO Y MISCIBILIDAD

1.2.4.a- Sincristalización en la serie de los β -naftalenos

Uno de los trabajos realizados por nuestro equipo ha sido la determinación de una serie de diagramas de fases entre el naftaleno y derivados β -substituidos, siendo $\beta = F, Cl, Br, SH, CH_3$ y OH . El estudio de esta familia de compuestos fue iniciado por el equipo de Burdeos y dio lugar al origen de un nuevo criterio, o grado de isomorfismo cristalino (ϵ_m).

que permitió describir correctamente los diferentes tipos de diagramas.

Una descripción muy detallada de las estructuras y polimorfismo de estos compuestos se halla descrito en la referencia anterior y artículos posteriores (Meresse et al 1986). Tan sólo diremos que el naftaleno y los β -derivados son isoestructurales a temperaturas cercanas a la fusión; todos ellos son monoclinicos, $P2_1/a$ con $Z=2$, siendo esta forma (I) desordenada en los β -derivados, ya que las moléculas no centrosimétricas, pueden disponerse en cuatro posiciones equiprobables diferentes, siendo la estructura centrosimétrica (ver tabla I.1).

R	T(K)	a(Å),b(Å),c(Å), β (°)	R	T(K)	a(Å),b(Å),c(Å), β (°)
H	293	a=8.262 b=5.984 c=8.117 β =116.02 V=360.5	CH3	293	a=7.798 b=5.976 c=10.732 β =119.66 V=434.6
F	293	a=7.776 b=5.954 c=9.934 β =122.81 V=386.0	SH	318	a=7.770 b=5.913 c=10.750 β =433.0 V=433.0
OH	383	a=8.36 b=5.90 c=9.30 β =119 V=401	Br	323	a=7.773 b=5.962 c=10.836 β =118.22 V=442.5
Cl	315	a=7.733 b=5.963 c=10.667 β =120.00 V=434.5			

Tabla I.1: Parámetros de la fase $P2_1/a$, con $Z = 2$ del naftaleno y sus β -derivados.

Los derivados con Cl y Br tienen una transición de tipo orden-desorden, dando lugar a una nueva fase (II) a temperatura ambiente, también monoclinica, $Z=4$, que se puede describir como $P2_1/n$ para mantener los mismos ejes cristalográficos, y con el parámetro c doble (Chanh et al.,1978).

El tionaftol a 20°C posee otra fase (III), $P2_1/a$ con $Z=8$. Por debajo de esta temperatura aparecen nuevas fases (III) para todos los derivados, excepto el que contiene Cloro.

Si nos limitamos al sistema de estudios binarios entre formas I de estos compuestos, la miscibilidad entre temperatura ambiente y la fusión entre el naftaleno y sus β -derivados es sólo parcial, dando lugar a invariantes eutécticas y peritéticas. No ocurre así entre los β -derivados. Todos ellos, a excepción del naftol, poseen un dominio en donde la solubilidad es total al estado sólido.

Agrupando estos sistemas junto con ϵ_k calculado por nuestro equipo a través del método propuesto por Kitaigorodskii (tabla I.2) vemos claramente que todos estos compuestos tienen una fuerte similitud molecular, es decir que, ϵ_k varía sólo entre 0.84 y 0.98, y ésta no puede servir como criterio para clasificar estos sistemas en función de la miscibilidad observada. El caso más revelador es el sistema naftaleno-fluornaftaleno que presenta una invariante peritética y su ϵ_k es de 0.98. Se impuso encontrar un nuevo criterio que lo hiciera.

La definición de isomorfismo que se acepta generalmente y que ya hemos definido en el apartado anterior, es la identidad de grupo espacial, el mismo número de moléculas homeomórficas por celda y una disposición similar de las mismas; la comparación de dos compuestos debería realizarse comparando sus estructuras, sin embargo obtenerlas no es sencillo. Una forma de comparar las estructuras cristalinas es confrontar sus celdas cristalinas. En esta comparación tendremos en cuenta implícitamente los aspectos geométricos y las interacciones intermoleculares que existen en los compuestos puros. Por esta razón, nuestro equipo propuso, en su día, un nuevo criterio, el grado de isomorfismo cristalino, ϵ_m . Por analogía con el método de comparación propuesto por Kitaigorodskii, se calcula superponiendo las celdas cristalinas de los dos compuestos a una temperatura dada, de tal manera que el volumen recubierto sea el máximo, a través de la relación

$$\epsilon_m = 1 - \Delta / \Gamma$$

siendo Δ el volumen no común y Γ el volumen común.

Esta noción de grado de isomorfismo cristalino permitió explicar coherentemente todos los grados de miscibilidad observados para esta serie de compuestos (tabla I.2).

Para ϵ_m superiores a 0.8 existe sincristalización en todas proporciones, no excluyendo la existencia de una laguna de miscibilidad a baja temperatura (tabla I.2).

ϵ_m a T=293K	Sistema	Sincrist.	Sincrist. Peritexia		ϵ_K
			total laguna	total+ o Eutexia	
0.99	SH-Br	X			0.97
0.98	CH ₃ -SH	X			0.95
0.97	CH ₃ -Br	X			0.95
0.96	Cl-CH ₃	X			0.96
0.96	Cl-Br	X			0.95
0.96	Cl-SH	X			0.97
0.92	F-Cl	X			0.92
0.88	F-CH ₃	X			0.86
0.88	F-Br	X			0.86
0.87	F-SH		X		0.88
0.78	H-F			X	0.98
0.70	H-Cl			X	0.89
0.68	H-Br			X	0.84
0.68	H-SH			X	0.85
0.68	H-CH ₃			X	0.88

TABLA I.2: Valores de ϵ_k y ϵ_m de la familia del naftaleno y B-derivados.

En los diagramas de miscibilidad parcial, se han calculado estos ϵ_m a las temperaturas correspondientes a las invariantes eutécticas o peritéticas. La variación de ϵ_m con la amplitud de estas invariantes mostró que para valores de ϵ_m inferiores a 0.80 no puede haber un dominio de sincristalización total.

Estos valores de ϵ_m inferiores en los sistemas binarios formados por el naftaleno y sus β -derivados, podemos explicarlos a partir de una aproximación estructural del problema.

Si comparamos las estructuras de estos compuestos (Cruickshank, 1957; Chanh et al, 1972), podemos comprender por qué a pesar de la similitud cristalográfica, las fases estables no son totalmente parecidas. En ambos casos, la estructura está formada por el apilamiento de capas de moléculas paralelas a (001), pero se puede constatar una diferencia en la orientación de las moléculas; en el naftaleno, éstas están más inclinadas sobre el eje a, mientras que en el derivado fluorado son más perpendiculares a este eje. Los cristales mixtos de concentración próximas al naftaleno, presentan la estructura de este compuesto. En cambio, los de concentraciones próximas a los derivados β -sustituído, presenta la estructura de estos últimos. La miscibilidad en estos sistemas por la existencia de fases metaestables en cada uno de los componentes. Se trata, por tanto, de un fenómeno de isodimorfismo (Haget et al, en prensa).

Una aproximación termodinámica a este problema (Van Duijneveldt et al, 1989) ha permitido llegar a la misma conclusión que el estudio cristalográfico. Los puntos de fusión de las formas estables y metaestables conducen a la conclusión de que se trata de un fenómeno de isodimorfismo cruzado.

Como continuación de estos estudios, una investigación reciente de nuestro equipo, ha intentado una conjunción de los aspectos cristalográficos y termodinámicos en la interpretación de la sincristalización.

La comparación cristalográfica realizada a partir de los compuestos puros, componentes de un sistema binario, en base a ϵ_m debería permitirnos la previsión de la miscibilidad. Al mismo tiempo, la caracterización termodinámica de los cristales mixtos puede ser expresada en términos de ΔG de exceso de la fase sólida. Ello es posible de forma simplificada a través de un ΔT determinado a una concentración equimolecular, que representa la desviación a la linealidad de la curva de EGC (Oonk, 1981; Van der Linde et al, en prensa).

Correlacionar las dos características de un sistema binario puede ser realizado estudiando la variación de ΔT en función de ϵ_m para los diferentes sistemas de una serie de compuestos (figura I.3).

De esta correlación, de forma muy resumida, nos parece interesante realizar la diferenciación de diversos grupos de sistemas dentro de la misma familia de naftalenos.

Tal vez uno de estos grupos representa el comportamiento "normal" de la familia representado por los sistemas en los que interviene F, Cl, Br, SH. En cambio, los sistemas con CH₃ o bien aquellos entre el naftaleno y sus derivados, se alejan significativamente de este comportamiento. Estas diferencias reflejan la diversidad de las interacciones intermoleculares en los cristales mixtos. Haremos un análisis más profundo de esta cuestión en las conclusiones de esta memoria.

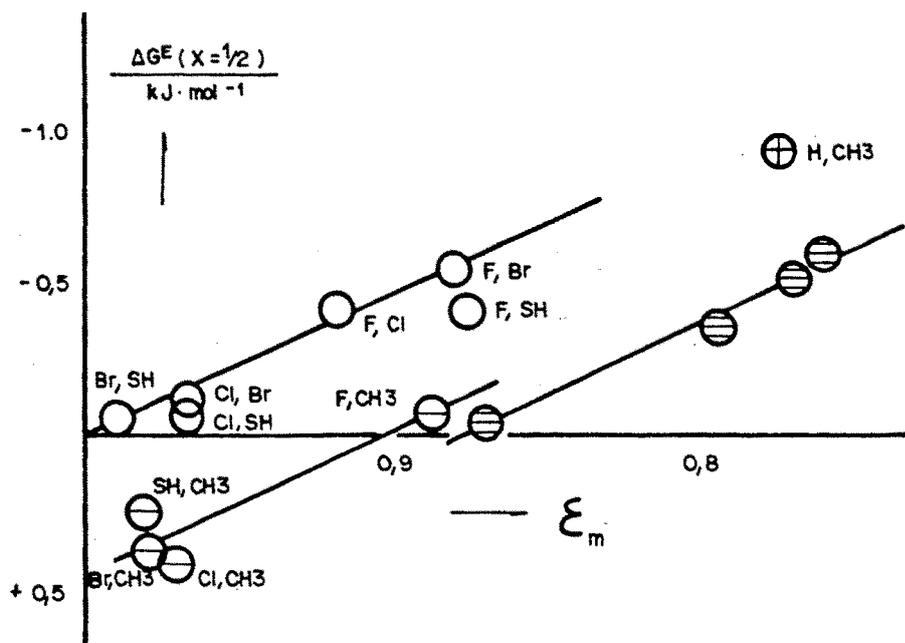


FIGURA I.3: Energía libre de exceso de las fases sólidas en función de ϵ_m entre β -sustituidos del naftaleno.

1.2.4.b.- Estudio de la serie de derivados del benceno

El interés de nuestro equipo en los mecanismos que gobiernan la sincristalización, obliga a una diversificación de los materiales a estudiar. Así en estos últimos años, se han llevado a término otros trabajos en diversos sustituidos de la familia del benceno. Se han estudiado sistemas entre paradihalosustituidos con Cl, Br y I, (en los que se incluye esta memoria), trihalosustituidos y tetrahalosustituidos. Actualmente, se han introducido otros radicales como el grupo CH₃ y el Fluor. De nuevo, la complementación de la aproximación termodinámica y cristalográfica, se ha mostrado muy reveladora.

Dentro del estudio de derivados trisustituidos del benceno, los diagramas de fases binarios entre, 1,3,5 Triclorobenceno (TCB)-1,3,5 Tribromobenceno (TBB)-1,3,5

Dibromometilbenceno (DBMeB), fueron determinados por **Belaaraj** (1985), **Bennouni** (1987) y **Courchinoux** (1988). Estos tres compuestos cristalizan con el mismo grupo espacial $P2_12_12_1$, $Z=4$ y con parámetros cristalinos vecinos, pero la solubilidad en el estado sólido es total sólo en el sistema 1,3,5 TCB-1,3,5 DBMeB.

En primer lugar, hay que remarcar que estos tres sistemas no constituyen verdaderamente una serie completa. Por tanto, el análisis de la previsión de la miscibilidad en función de ϵ_k o ϵ_m , resulta difícil, incompleta e incluso peligrosa (tabla I.4). De todas formas, hay que señalar que ϵ_k se muestra de nuevo insuficiente aquí también.

El grado de isomorfismo cristalino ϵ_m , que había mostrado su potencia como criterio de previsión de la miscibilidad total en la serie de derivados naftalénicos, aquí no explica la miscibilidad parcial encontrada en los diagramas determinados. Podemos preguntarnos si no estamos ante un ejemplo de isomorfismo sin miscibilidad total.

Nuestro equipo ha considerado la posibilidad de establecer la similitud entre los componentes de un sistema, a partir de un criterio no totalmente estructural: la cohesión cristalina.

La determinación de energías de sublimación de los compuestos, permite conocer su energía reticular a una temperatura determinada. Para que sean comparables, se calcula la densidad de energía reticular respecto del volumen cristalino (Γ_{er}), que permite introducir un nuevo criterio de comparación, o grado de similitud de densidad de energía reticular (ϵ_{er}). El cálculo de ϵ_{er} es análogo a los anteriores:

$$\epsilon_{er} = 1 - \Delta_{er} / \Gamma_{er}$$

Donde Δ_{er} es la diferencia de ρ_{er} entre los compuestos y Γ_{er} es el ρ_{er} superior

		ϵ_k	ϵ_m	ϵ_{er}
1,3,5TCB-1,3,5DBrMeB	miscibilidad total	0.85	0.90	0.93
1,3,5TCB-1,3,5TBB	peritexia (6%)	0.85	0.91	0.89
1,3,5TBB-1,3,5BrMeB	peritexia (40%)	0.98	0.98	0.81

TABLA I.4: familia de trisubstituidos.

Bien que ϵ_{er} parece clasificar los tres sistemas en función del grado de miscibilidad observado, no hay que olvidar que el conjunto de sistemas estudiados es muy reducido y su extrapolación peligrosa.

La confrontación entre diagramas experimentales y diagramas calculados ha sido satisfactoria (Oonk,1990). Ello ha sido posible gracias a la consideración de una sola curva de Gibbs entre los componentes del sistema, confirmando el isomorfismo de estos aunque la miscibilidad pueda llegar a ser tan solo parcial.

Esta proporción representa una nueva aportación de nuestro equipo a una definición más precisa y coherente de la noción de isomorfismo entre compuestos orgánicos (Haget, 1990).

Mondieig (1988) ha determinado el diagrama 1,2,4,5TeCB-1,2,4,5TeBB, entre derivados tetrasustituídos del benceno. Este diagrama se ha revelado como muy complejo, entre otras razones por la existencia de polimorfismo en los dos componentes de partida. La miscibilidad es muy limitada sean cuales sean las fases consideradas. El grado de isomorfismo cristalino ϵ_m es de 0.88 cuando comparamos la fase monoclinica del TeCB y la monoclinica de baja temperatura del TeBB. El valor de ϵ_m es de 0.86 entre las fases monoclinica del TeCB y la monoclinica de alta temperatura del TeBB. El cálculo termodinámico de este sistema se halla en curso de realización.

En esta memoria presentamos seis nuevos diagramas de fases entre derivados paradisustituídos del benceno, donde los sustituyentes son Cl, Br y I, que completan la serie de los cuatro diagramas previamente establecidos. Los cinco derivados se han tomado hasta ahora como isomorfos, ya que cristalizan en el mismo grupo espacial $P2_1/a$, $Z=2$, los parámetros cristalinos son parecidos y los datos bibliográficos los dan como miscibles en todas proporciones. En los próximos capítulos mostraremos que la miscibilidad no siempre es total.

Como vemos, hay numerosos ejemplos donde la identidad de grupo espacial e igual contenido de moléculas similares, no son condiciones suficientes para que la miscibilidad al estado sólido de dos compuestos sea completa.

I.3- CONCLUSION

Hablar de isomorfismo sólo a través del grado de homeomorfismo molecular, isomorfismo cristalino o de densidad de energía reticular parece que puede resultar todavía

incompleto cuando los fenómenos son más complejos. La relación de estos grados de similitud con la información que nos dan las propiedades termodinámicas de los cristales mixtos, es un camino a través del cual se extrae mucha información, pero hace falta tal vez tener en cuenta otros aspectos como el desorden, el orden local o las interacciones intermoleculares, que pensamos pueden jugar un papel crítico en ciertos casos. Su estudio y conocimiento podría explicar los límites entre la solubilidad completa o parcial, y definir mejor la noción de isomorfismo. Métodos indirectos, como pueden ser el cálculo de tensores de deformación composicional, la resolución (no siempre sencilla) de las estructuras de los compuestos y las aleaciones, y también el estudio del fenómeno de desorden, siempre presente en los cristales mixtos, pueden aportar nuevas perspectivas.

De todas formas la noción de analogía química incluida desde el principio en la definición de isomorfismo debe ser actualizada. Tal vez ello nos obligará dentro de una misma familia, diferenciar grupos a comportamientos más o menos diferentes, que por qué no, podría llevarnos a la noción de familia y subfamilia.

Todo lo expuesto hasta ahora nos permite plantear la necesidad de actualizar el concepto del isomorfismo en sí mismo. La complejidad e incluso las ambigüedades iniciales, a nuestro entender, persisten hoy en día aunque planteadas de otra forma, y la mejor manera de progresar en este campo es estudiando la sincristalización. Esto constituye el hilo director de nuestro trabajo.

CAPITULO II

TECNICAS EXPERIMENTALES Y METODOLOGIA

Las técnicas de análisis empleadas para la realización de este trabajo, se pueden agrupar fundamentalmente en dos tipos: en función de la composición a temperatura isoterma o en función a la temperatura a composición constante. La determinación de un diagrama de fases necesita de la complementariedad de los dos tipos de análisis. Ya vimos en el capítulo II que en un principio la técnica empleada era el análisis térmico; sin embargo, desde el descubrimiento de la difracción de Rayos X, ésta se ha convertido en una herramienta fundamental, tanto a una temperatura determinada como con variación de la misma. Los trabajos de nuestro equipo han mostrado la potencialidad e incluso la necesidad de la difracción para caracterizar las fases en equilibrio en estado sólido. Por otro lado, la explotación de estos resultados mediante diferentes métodos teóricos y de cálculo, tanto cristalográficos como termodinámicos, aportan nuevos conocimientos de la sincristalización entre dos compuestos. A continuación realizamos una descripción de las diferentes técnicas experimentales y de los métodos empleados en el análisis de sus resultados.

II.1- DIFRACCION DE RAYOS X POR EL METODO DEL POLVO CRISTALINO

II.1.1- A TEMPERATURA CONSTANTE: DIFRACTOMETRO DE POLVO

Estos análisis efectuados a 293 K sobre los compuestos de partida y sus aleaciones, tienen dos finalidades; por un lado nos permitirán conocer la miscibilidad del sistema a esta temperatura y, por el otro, las características cristalográficas de la fase o fases,

estables o metaestables a esta temperatura, dependiendo del método de obtención de las aleaciones. Una descripción detallada del mismo se realiza en el apartado II.3.

II.1.1.a- Descripción del equipo y condiciones experimentales

Para obtener los espectros de difracción de Rayos X se han utilizado dos difractómetros diferentes, dado que uno de ellos permite realizar los análisis a una velocidad inferior. En la obtención de los espectros de caracterización, tanto de los productos de partida como de sus aleaciones, se ha empleado un difractómetro PHILIPS, con goniómetro vertical, anticátodo de Cu, monocromador y contador proporcional. La velocidad empleada es la más lenta que permite su goniómetro, de $1/8^\circ$ de $2\theta\text{-min}^{-1}$, y de registro $1/10\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$.

Cuando dos fases cristalinas son muy próximas y sus reflexiones se solapan, para poder determinarlas con precisión, se ha de aumentar las condiciones de resolución del difractómetro. Una de ellas es utilizar ventanas más finas, pero la disminución de intensidad de las reflexiones es considerable. Otra posibilidad es disminuir la velocidad del goniómetro. Así, en este caso se ha empleado un difractómetro horizontal SECASI (del Laboratorio de Burdeos), que permite llegar a una velocidad de goniómetro de $1/20\ 2\theta\text{-min}^{-1}$, con anticátodo de Cu y un filtro de níquel.

En los espectros de caracterización, los difractogramas se han realizado entre 12° y 50° de 2θ , ya que el número de reflexiones es suficiente, y en ángulos superiores éstas están tan solapadas que no es posible identificarlas.

El material finamente pulverizado, se ha dispuesto en un portamuestras adecuado (Fig. II.1), de tal forma que el plano de reflexión sea lo más perfecto posible. Este portamuestras está constituido por dos piezas, una base de acero y una cubierta de cobre con celofan, que evita la sublimación del producto durante la exposición. Este hecho daría lugar a un cambio de composición, ya que cada producto posee una velocidad de sublimación diferente, y por tanto a variaciones en los ángulos de difracción. La superficie de celofan es curva, para evitar que reflexiones de este material puedan llegar al contador.

II.1.1.b- Obtención de un espectro de difracción

La radiación utilizada está compuesta por el doblete $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ del cobre, por lo que cada reflexión en el diagrama es el resultado de ambas. A fin de obtener los espectros correspondientes a la radiación monocromática $K\alpha_1$ ($\lambda = 1.5405\ \text{Å}$), las lecturas se han corregido sistemáticamente a partir de un ábaco experimental determinado por Y. Haget

y N.B. Chanh (figura II.2).

A pesar de la calibración y centrado previo del aparato, se han realizado espectros con patrón interno, teniendo la precaución de homogenizarlo bien con los productos. El patrón utilizado es la fase α del cuarzo, puesto que su espectro es bien conocido, presenta una buena distribución de sus reflexiones y relativamente pocas superposiciones con las reflexiones de los productos a estudiar.

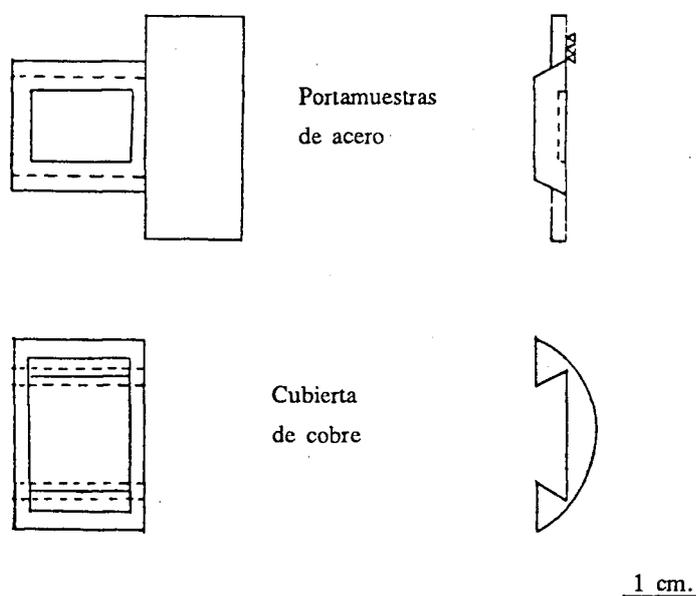


FIGURA II.1: Esquema del portamuestras utilizado en difracción de Rayos X.

Para cada compuesto y aleación estudiada, se han realizado en general tres espectros, dos de ellos con patrón interno, que aseguran los ángulos de difracción y uno sin, para obtener el máximo número de reflexiones posibles. El método consiste en determinar el desplazamiento de los diagramas con cuarzo, a partir de la comparación de los θ_{hkl} obtenidos para las reflexiones de este patrón, con los valores teóricos. Este desplazamiento es el que se aplica a los θ_{hkl} , del producto previamente corregidos de la $K_{\alpha 2}$, mediante el ábaco mencionado anteriormente.

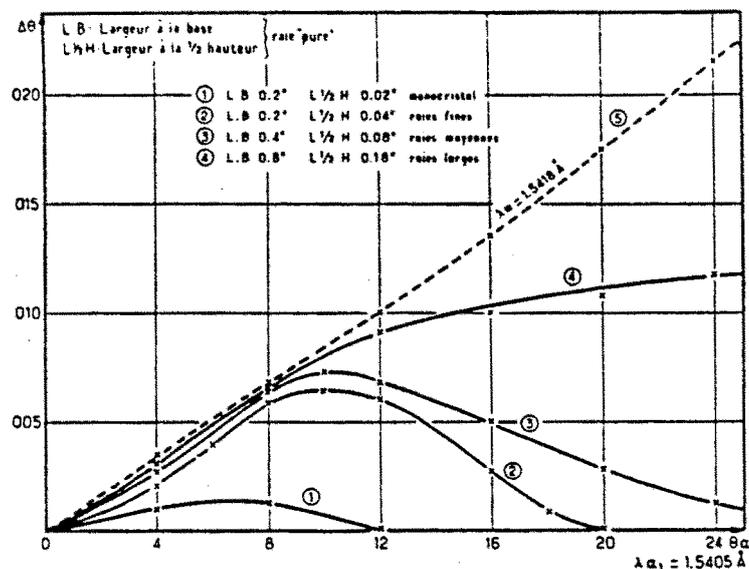


FIGURA II.2: Abaco de corrección $K_{\alpha_1} - K_{\alpha_2}$.

Estas lecturas corregidas, nos permiten determinar el desplazamiento en los diagramas de sustancia sin patrón interno. Así, el valor de cada ángulo de difracción, es la media de como mínimo tres valores, acompañado de un error aleatorio evaluado a partir del test de Student con un índice de confianza de un 95%.

II.1.1.c- Explotación de los espectros de difracción

Una vez obtenidos los espectros de difracción de los compuestos de partida y de una sucesión de composiciones, éstos, nos permitirán determinar y definir los dominios de las diferentes fases, calcular los parámetros cristalinicos de las aleaciones y éstos, a su vez, el tensor de deformación composicional.

1- Miscibilidad a 293 K

En este apartado mostramos cómo a partir del análisis de los espectros de difracción de las aleaciones, podemos estudiar la miscibilidad de dos compuestos a una temperatura determinada.

Tomemos, en primer lugar, el caso más simple. Un sistema binario en el que la miscibilidad es completa y, por lo tanto, tenemos sólo el dominio bifásico sólido+lí-

quido de la fusión, en el que a cualquier composición y temperatura inferior a ésta, es estable una solución sólida. La variación con la composición de los de θ_{hkl} de las reflexiones será continua y sus valores estarán situadas entre los de los compuestos de partida.

El caso opuesto es un sistema con miscibilidad parcial al estado sólido (figura II.3). Para temperaturas superiores a la temperatura crítica, la variación θ_{hkl} es análoga a la descrita anteriormente. Sin embargo, a una temperatura inferior y según la composición, la evolución es diferente. Observaremos una variación continua entre el compuesto A y la solución sólida límite S_A , y entre el compuesto B y la solución sólida límite S_B .

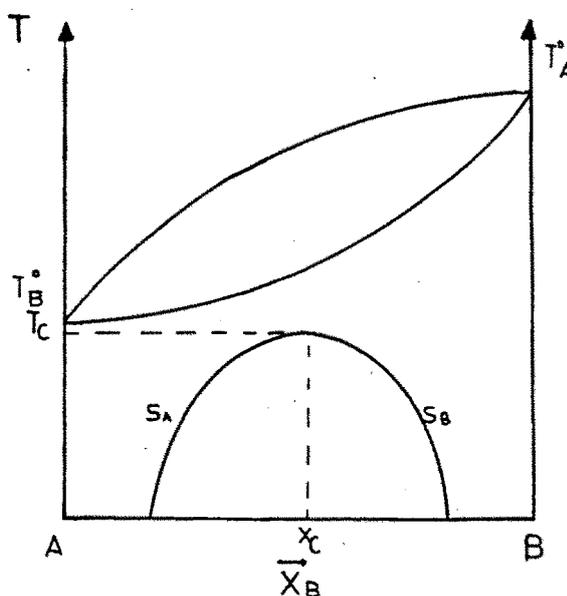


FIGURA II.3: Diagrama de equilibrio de un sistema con un dominio de inmiscibilidad.

Para la zona situada entre S_A y S_B , obtenemos la superposición de los dos espectros de difracción de estas soluciones sólidas límites, que se traduce en un desdoblamiento de las reflexiones o bien en picos anormalmente anchos, comparados con la anchura de las mismas reflexiones en los compuestos de partida. Al variar la composición, sólo cambia la intensidad relativa de las reflexiones, manteniéndose fijas las posiciones de θ_{hkl} . Este procedimiento permite determinar las composiciones límites del dominio de inmiscibilidad a una temperatura determinada. Como ejemplo presentamos en la figura II.4 la variación de la reflexión (600) a 293 K del sistema 1,3,5 DBMeB-1,3,5 TBB, determinado

por Courchinoux (1988), en el que el dominio de desmezcla llega hasta el dominio de fusión de las aleaciones, dando lugar a una invariante peritectica.

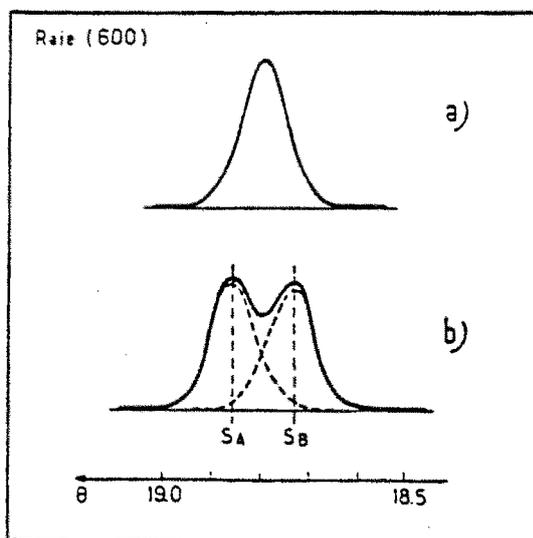


FIGURA II.4: Reflexión (600) del sistema 1,3,5 DBMeB_{0.06}-1,3,5TBB_{0.40}.
a) fusión-templado. b) disolución-evaporación.

Este fenómeno se produce en todas las reflexiones del espectro, sin embargo, se hace patente sobre todo en determinadas reflexiones. En la práctica se observa en aquellos picos que en las dos sustancias extremas están bien separados de los adyacentes, que poseen una intensidad relativa importante y constante, y finalmente, que el valor θ_{hkl} sea lo suficientemente diferente en los dos compuestos, como para determinar con precisión su valor en las diferentes composiciones.

Sin embargo, hay sistemas en los que no es posible hallar una reflexión que cumpla las tres condiciones. Puede ocurrir que la reflexión con θ_{hkl} más diferente entre los dos compuestos de partida, no tenga una intensidad relativa importante, o que las soluciones sólidas límites sean cristalográficamente muy próximas, por lo que el desdoblamiento de las reflexiones no se traduce en dos picos separados, sino en uno solo anormalmente ancho, y en el que sólo se puede intuir las dos reflexiones y la variación relativa de las intensidades con la composición. En estos casos, es imprescindible la comparación con los espectros de difracción de aleaciones metaestables, obtenidas por fusión más templado. El θ_{hkl} de las reflexiones de estas soluciones sólidas, estarán situadas siempre en una situación intermedia,

y su anchura será inferior y de valor similar a los compuestos de partida. En el capítulo V de esta memoria, damos varios ejemplos de sistemas binarios en los que sólo este método, ha permitido determinar con certeza la existencia de una zona de inmiscibilidad entre las dos sustancias externas.

2- Parámetros cristalinos

La determinación precisa de los θ_{hkl} y de los índices de Miller de las reflexiones, nos permitirá calcular, por el método de mínimos cuadrados, los parámetros cristalinos de los productos puros y posteriormente de las aleaciones.

Para los compuestos de partida, el primer paso es calcular el conjunto de reflexiones posibles a partir de una celda cristalina, tomada por ejemplo de la bibliografía, a través de un programa denominado CRISDR, que genera un listado completo de las reflexiones, con sus ángulos de Bragg y espaciados reticulares, correspondientes a la celda introducida.

Estas reflexiones nos permitirán realizar una primera indexación del espectro de difracción. El paso siguiente es calcular una nueva celda cristalina, introduciendo como mínimo cuatro reflexiones independientes en hkl, ya que los parámetros a calcular en el sistema monoclinico son cuatro (a, b, c y β). A fin de evitar errores, estas reflexiones no deben presentar ninguna ambigüedad en su lectura ni en su indexación.

A través del programa AFFMAIL calculamos los parámetros de la celda cristalina que mejor se ajuste a nuestros datos experimentales, y además que nos proporcione un CRISDR de la nueva celda cristalina más precisa que la anterior. A partir de este listado de θ_{hkl} e índices de Miller, procedemos a realizar una nueva indexación y obtener así nuevas reflexiones, que introduciremos en un nuevo cálculo, para obtener una celda más afinada.

El proceso se repite, teniendo en cuenta que los parámetros calculados en cada etapa no han de ser muy diferentes entre sí, hasta llegar al afinamiento óptimo. Este será el que contenga el número máximo de reflexiones posibles, desviaciones standard de los parámetros calculados mínimos y las diferencias entre valores experimentales y calculados mínimas e inferiores a la precisión establecida de $1/100^\circ$ de θ . No olvidemos que este listado último de reflexiones, ha de indexar totalmente el espectro de difracción experimental.

Para las aleaciones el método es el mismo, con la salvedad que la primera etapa se realiza por isomorfismo con los compuestos de partida, para las composiciones extremas, o con las aleaciones precedentes en las composiciones centrales.

En ambos casos, el programa de afinamiento empleado permite evaluar el error aleatorio. A fin de tener también en cuenta el error sistemático que se haya podido cometer a lo largo de todo el proceso, hemos adoptado un protocolo particular en el cálculo de las desviaciones de los parámetros cristalinos. Considerando que pueden existir errores sistemáticos en la lectura de los ángulos de Bragg por exceso o por defecto, de como máximo 0.01 de θ , se ha aplicado este desplazamiento a los θ_{hkl} , en sentido positivo y negativo, y con los dos conjuntos de reflexiones desplazadas se realiza un nuevo cálculo. El valor definitivo es la media entre los dos obtenidos con los desplazamientos, y su incertidumbre se calcula tomando el valor medio de las desviaciones máximas, tanto positivas como negativas.

La caracterización cristalográfica de los sistemas se basa en la variación de estos parámetros cristalinos con la composición. Si la variación de éstos es lineal, se habla de comportamiento ideal, y las desviaciones de los valores de los parámetros de las aleaciones respecto de la recta que une los valores de los componentes, denominada recta de "Vegard", nos cuantifican su idealidad. Así, se intenta dar un sentido global de la evolución de los parámetros, respetando en lo posible los valores medios para cada solución sólida, pero al mismo tiempo teniendo en cuenta su valor en las composiciones vecinas.

Para expresar más claramente las posibles desviaciones al comportamiento ideal, se calculan las variaciones relativas de los parámetros a través de la siguiente relación:

$$\frac{\Delta P}{P_v} \times 100$$

Siendo P_v el parámetro calculado sobre la recta de "Vegard" y ΔP la diferencia entre el valor experimental de un parámetro y P_v , para la misma composición. Estas desviaciones relativas las denominamos "parámetros cristalográficos de exceso", por analogía con las magnitudes termodinámicas de exceso.

3- Tensor de deformación composicional

El conocimiento de los parámetros cristalinos en las aleaciones de estos sistemas binarios, nos permitirá realizar una nueva forma de analizar la miscibilidad de la familia de compuestos que constituye esta memoria. Es bien sabido que la deformación de

la celda cristalina es anisótropa, y no es posible conocer esta anisotropía únicamente a través de la variación de los parámetros cristalinos.

El cálculo de los coeficientes y direcciones de los ejes principales de un tensor de deformación composicional, permite conocer las direcciones en las que las modificaciones de las interacciones moleculares son mayores, en el proceso de sustitución molecular.

Una descripción muy detallada del método de cálculo de este tensor aplicado al sistema cloro-naftaleno y metilnaftaleno, fue realizado por Chanh et al, (1988); posteriormente Courchinoux (1988) lo aplicó en tres sistemas de derivados disustituídos, datos que han sido tomados y recalculados en este trabajo, y a los que haremos referencia en capítulos posteriores.

En las siguientes líneas daremos, solamente, unas directrices de sus bases y de cómo se realiza el cálculo de este tensor.

Manteniendo la nomenclatura empleada por los primeros autores, la deformación de la celda cristalina U_{ij} de una aleación de composición $A_{1-x}B_x$ debida a un cambio de composición ΔX , se expresa para un tensor de segundo orden:

$$U_{ij} = K_{ij} \cdot \Delta X$$

donde K_{ij} son los coeficientes de deformación composicional expresado en (composición molar)⁻¹.

Este estudio es similar al de los tensores de dilatación térmica, en donde el cálculo se realiza a partir de parámetros cristalinos obtenidos a diferentes temperaturas. En esta línea hemos de citar el trabajo realizado por Weigel et al, (1978) en que se analiza la variación de la simetría del tensor de expansión térmica en función de la temperatura, a través de un índice denominado de asferismo, en diversos compuestos inorgánicos.

En la práctica, el cálculo se realiza a partir de los parámetros cristalinos, tres longitudes (a_i) y tres ángulos (ξ_i) en el caso más general de la simetría del sistema, y sus derivadas. Para cada uno de los parámetros cristalinos, su variación con la composición se asocia a un polinomio, el grado del cual estará en función de la complejidad de las curvas experimentales. La definición de este polinomio se realiza por el método de mínimos cuadrados, de tal manera que las diferencias entre los puntos calculados y experimentales no muestren ningún carácter sistemático, y la desviación media elevada al cuadrado entre estos

puntos sea compatible con la precisión experimental. Es evidente, que es necesario determinar los parámetros cristalinos con mucha exactitud.

Los componentes de la deformación serán de la siguiente forma:

$$U_{ij} = a_i \cdot da_j$$

$$\text{si } i \neq j \Rightarrow U_{ij} = 1/2[(a_i \cdot da_j + a_j \cdot da_i) \cdot \cos \xi_K - a_i a_j d\xi_K \cdot \sin \xi_K]$$

A partir de estas expresiones, los coeficientes K_{ij} se calculan mediante el programa DEFORM realizado por Filhol et al,(1987), el principio del cual se puede encontrar a las referencias anteriores.

Como todos los compuestos implicados en los diez sistema de esta memoria tienen simetría monoclinica, los tensores quedan totalmente descritos con tres coeficientes principales (K_1, K_2 y K_3) y el ángulo ϕ entre K_1 y el parámetro a , referidos a un sistema ortogonal. Aplicando el principio de Neumann, K_2 coincide con el eje binario b de los cristales. Además de estos coeficientes principales se pueden calcular relaciones entre ellos que pueden dar más informaciones, tales como la anisotropía que es la relación entre K_1 , el coeficiente más grande, y la media $[(K_1 + K_2 + K_3)/ 3]$, el coeficiente volumétrico ($K_1 + K_2 + K_3$) que representa la deformación del volumen de la celda, o el cociente entre los coeficientes K_1 y K_2 con el de mínima deformación K_3 .

Este tensor se ha calculado en colaboración con M. Labrador, para aleaciones de todos los sistemas de la familia de derivados bencénicos disubstituídos, ya sean estables o metaestables. Sólo en un sistema no ha sido posible obtener aleaciones metaestables, y por tanto sólo se tienen los datos de los parámetros cristalinos o del tensor, para composiciones muy próximas a los compuestos de partida, dado, que el dominio de inmiscibilidad abarca prácticamente todo el margen de concentraciones.

II.1.2- CON VARIACION DE TEMPERATURA:CAMARA DE GUINIER-SIMON

II.1.2.a- Descripción del aparato y condiciones experimentales

La cámara de Guinier-Simon empleada en la realización de los análisis, se halla en el Laboratorio de Burdeos. Esta cámara nos permite obtener un registro fotográfico continuo del espectro de difracción de una muestra policristalina en función de la temperatura. Posee dos dominios de utilización, una de baja temperatura (de 83 a 573 K) y

otro de alta temperatura (de 273 a 1370 K). La variación de la misma se obtiene por contacto directo con una corriente de nitrógeno o de aire, según el margen de temperatura a explorar. El programa de temperatura permite realizar hasta ocho rampas de velocidades diferentes en el curso de una misma experiencia, a la vez que el film fotográfico se desplaza a velocidad constante de 1 mm/h, en una dirección perpendicular a la trayectoria de los Rayos X. La anchura de la ventana de los Rayos X difractados es regulable, de 0.5 a 3 mm, fijándola, en general, para realizar nuestros análisis en 1.5 mm.

El producto finamente triturado se introduce en un tubo lindeman de 0.5 mm de diámetro, herméticamente cerrado, que gira alrededor de su eje mayor a velocidad constante durante todo el análisis, evitando así, fenómenos de orientación preferencial.

El resultado es un registro bidimensional (θ , T) de las reflexiones con la temperatura, el cual muestra directamente el comportamiento cristalográfico a diferentes temperaturas del producto analizado.

II.1.2.b- Explotación de los resultados

Este registro fotográfico de las reflexiones, da rápidamente una idea de la evolución del material con la temperatura, y, por tanto, de los dominios de fases por las que atraviesa.

Una transición de primer orden se detecta por una discontinuidad de las reflexiones. Las de segundo orden, por la desaparición (o aparición) de algunas reflexiones cuando se trata de un fenómeno de superestructura.

Los dominios bifásicos sólido-sólido son, en general, detectables por la coexistencia de dos familias de reflexiones. Sin embargo cuando las dos fases son cristalográficamente próximas, su determinación puede resultar muy difícil, y será necesario recurrir a una análisis con el difractómetro de polvo, descrito anteriormente, donde la resolución en θ es mayor. La transición por una curva de desmezcla se traduce por la extinción de la familia de reflexiones característica de la fase que desaparece.

La fusión de un compuesto puro se detecta por la desaparición brusca de las reflexiones, mientras que los dominios sólido-líquido correspondientes a la fusión de las aleaciones se traducen, en la coexistencia de las reflexiones de la fase sólida con la difracción difusa de la fase líquida. Al atravesar la curva del liquidus, aumenta el fondo continuo y desaparecen todas las reflexiones.

Hay que señalar que la precisión en temperatura de esta cámara es de unos 5 K, sin embargo, como contrapartida, ofrece la posibilidad de obtener de una forma rápida y sencilla los dominios de existencia de las diferentes fases.

II.2- ANALISIS TERMICO

II.2.1- DESCRIPCION DEL INSTRUMENTO

II.2.1.a- Calorímetro diferencial de barrido (DSC)

La determinación de temperaturas y energías de fusión de los sistemas que constituyen esta memoria, se ha realizado a través de un equipo DSC-4 Perkin Elmer, basado en el método de compensación de potencia.

La unidad de análisis que se muestra en la figura II.5, está compuesta por un bloque cilíndrico macizo, en cuyo interior se encuentran dos soportes o "holders", uno de referencia y otro el de la muestra a analizar. Debajo de cada uno de ellos se sitúan dos resistencias y dos sensores, ambos de platino e independientes entre sí.

El principio del aparato consiste en la medida del calor suministrado a la referencia y a la muestra en función de la temperatura, según la relación:

$$\frac{d(\Delta Q)}{dt} = \frac{dQ_m}{dt} - \frac{dQ_r}{dt} \quad (\text{Mackencie,1980})$$

Este $d(\Delta Q)/dt$ se representa en forma de picos en un sistema de referencia, en el que las ordenadas son ΔQ por unidad de tiempo (mcal/s o mwatts/s) y las abcisas son temperaturas.

La programación de temperaturas y de velocidad de calentamiento o enfriamiento se realiza a través de un microprocesador (modelo System 4 de Perkin Elmer). La toma de datos se realiza mediante una interfase por un ordenador Olivetti MS-24, con un programa de tratamientos de datos elaborado por Bloemendal et al, (1987) y puesto a punto en este equipo por M. Labrador. Finalmente, la salida de los gráficos y cálculos efectuados se realiza a través de una impresora. Paralelamente se ha obtenido la señal directa en un registrador gráfico convencional conectado al equipo.

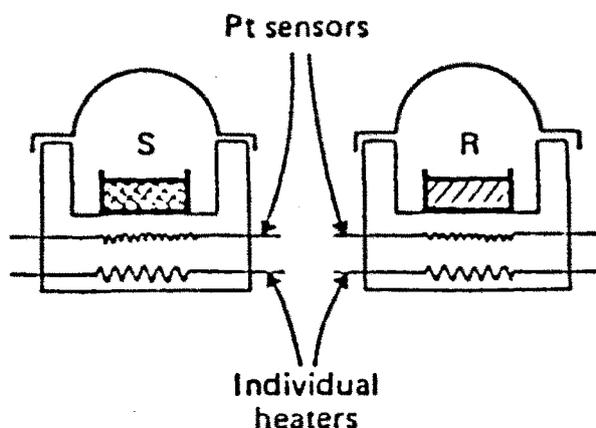


FIGURA II.5: DSC por compensación de potencia.

II.2.1.b- Calorímetro diferencial de flujo térmico (AED)

Para determinar la influencia del polimorfismo del pDCB, en los diagramas en los que este compuesto interviene, ha sido imprescindible la realización de análisis desde temperaturas inferiores a 273 K. Estos, se han realizado a través de un analizador Dupont de Nemours modelo 910/990 del Laboratorio de Burdeos, basado en el método de DSC por flujo térmico.

La figura II.6. muestra un esquema de este aparato, que consiste en "una cabeza de medida" compuesta por un bloque cilíndrico de plata, que es la fuente del calor, y en cuyo interior se sitúa un disco de "constantan" que realiza la transferencia de calor entre los dos crisoles que se sitúan encima de él, uno de referencia y otro de sobre el que se realiza la medida. Debajo de ambos, se sitúan dos discos de "cromel" que junto con el de "constantan", constituyen una juntura de termopar, que permite conocer la diferencia de temperatura entre los dos crisoles. Un termopar situado debajo del crisol de medida permite conocer su temperatura T. Una fuente común de calor mantiene a la misma temperatura la muestra y la referencia, hasta que se inicia una transformación, produciéndose una diferencia de temperatura entre ambas, y un flujo térmico entre la muestra y la juntura del termopar. Un registro acoplado al sistema, muestra simultáneamente la evolución de la temperatura T de la muestra con el tiempo y el ΔT ligado a la variación entálpica de la transformación.

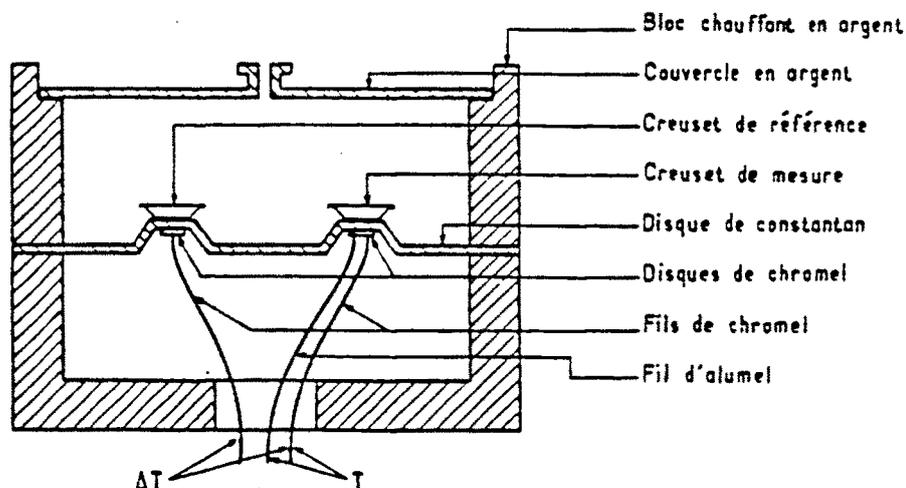


FIGURA II.6: AED Dupont.

En los análisis realizados a bajas temperaturas, se ha utilizado un bloque especial, denominado de enfriamiento, que se sitúa sobre el bloque o fuente de calor. Este, se rellena de nitrógeno líquido que actúa como agente refrigerante; la experiencia se inicia cuando se consigue la temperatura deseada y el nitrógeno se ha evaporado totalmente.

II.2.2- METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Las experiencias en los dos instrumentos de análisis térmicos, se han realizado sobre pequeñas cantidades de producto finamente triturado, dispuesto en el interior de cápsulas de aluminio herméticamente selladas, de tal manera que éste forme una capa fina y continua en el fondo del crisol. Como referencia se ha utilizado un crisol vacío, situado en la cápsula de referencia.

Una disposición inhomogénea del material y un contacto térmico inadecuado, darían lugar a una evolución discontinua de los picos de DSC y de anchura anómala. Como veremos en el apartado siguiente, es fundamental una buena distribución, para la determinación de temperaturas características de los fenómenos a través del método de "los factores de forma".

En la mayoría de los análisis, la cantidad de producto empleada es del orden de 2-3 mg y la velocidad de calentamiento/enfriamiento de $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Sin embargo, la detección de fenómenos poco energéticos, necesita la utilización de masas más importantes como 8-10 mg y velocidades de 5 a $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Un ejemplo, es la transición de un dominio bifásico sólido + sólido a uno monofásico, que procede por difusión al estado sólido y por lo que es una transformación relativamente lenta.

En cuanto al estudio de la influencia del polimorfismo del paradiclorobenceno, en los diferentes diagramas en que éste interviene, se ha realizado mediante un protocolo experimental puesto a punto para el estudio del sistema pDCB-pDBB (Maiga, 1983). Este, consiste en llevar hasta la fusión la muestra de la aleación a estudiar, y enfriarla bruscamente con un baño de nitrógeno líquido. Sin embargo, un simple templado no es suficiente para estabilizar la fase γ del pDCB; se ha de aumentar progresivamente la temperatura, dando así una energía de activación suficiente, para hacer crecer los núcleos de las fases γ y formadas dentro de la fase α durante el templado. Se continua aumentando la temperatura, hasta que aparece una señal exotérmica en torno a 281 K, que indica la transformación de la forma metaestable a la forma estable γ . Esta transformación es lenta, por lo que se ha de mantener el producto a temperatura constante durante una o dos horas. Al continuar aumentando la temperatura se observan las diversas transiciones de fases, hasta llegar a la fusión de la fase β .

No olvidemos que todo instrumento de medida necesita una buena calibración, previa a su utilización. Los patrones empleados para la calibración de temperatura y energía de los dos analizadores térmicos se describen en los apartados siguientes.

II.2.3- DETERMINACION DE TEMPERATURAS:METODO DE LOS "FACTORES DE FORMA"

El aspecto dinámico de las técnicas de análisis térmicas empleadas, plantea la cuestión de la interpretación de las señales de los fenómenos isotérmicos, como es la fusión de un compuesto puro y de la determinación de esta temperatura. Esta señal será la convolución de un factor instrumental y la respuesta del material analizado.

El establecimiento de un diafragma de fases, implica generalmente, el estudio de señales térmicas más complicadas, producidas por fenómenos no isotérmicos, sobre todo si éstos se producen en un amplio margen de temperatura (por ejemplo la fusión de una solución sólida). Para cada fenómeno determinado, hay una temperatura única que es siempre la misma, incluso en instrumentos diferentes, manteniendo claro está, las mismas

siempre la misma, incluso en instrumentos diferentes, manteniendo claro está, las mismas condiciones experimentales.

Como resultado de un estudio empírico realizado por nuestro equipo (Courchinoux et al, 1989) proponemos a continuación un método denominado de "factores de forma", el cual permite determinar las temperaturas características de todos estos fenómenos.

Los "factores de forma" se definen en las señales de los procesos isotérmicos, en unas condiciones experimentales muy concretas, y posteriormente, serán aplicados a las señales más complejas.

A continuación presentamos una recapitulación muy extensa de la aplicación de este método a la determinación de diagramas de fases binarios.

II.2.3.a- Señal térmica y temperatura.

a.1- Señal térmica

El problema consiste, a partir de una señal térmica experimental, en determinar con la máxima precisión posible, la temperatura T de un fenómeno isoterma (por ejemplo transición sólido-líquido de un cuerpo puro).

En análisis térmico de barrido, el análisis de un proceso da lugar a un registro simultáneo de dos curvas función del tiempo: la curva de análisis diferencial propiamente dicha y la correspondiente a la variación de la temperatura de la muestra.

Aunque el fenómeno implicado es isoterma, se constata experimentalmente que la curva de temperatura no presenta ningún tramo llano estrictamente constante en el momento de la observación de la señal térmica: una cierta variación de temperatura es observada y a ella nos referiremos posteriormente.

Se sabe que en rigor, la transición se manifiesta desde que el trazado de la curva diferencial se separa de la línea de base (punto D de la figura II.7). De hecho, este punto es a menudo difícil de determinar y muy poco reproducible. Por esto, es que hemos adoptado la regla siguiente: la temperatura T del fenómeno es tomada a la temperatura "onset" T_0 . Esta temperatura corresponde "al punto de intersección de la tangente trazada en el punto de más grande pendiente sobre la primera parte del pico y la línea de base extrapolada"(ICTA, 1975). Según el Comité de Estandarización de la Confederación

Internacional de Análisis Térmico (ICTA) esta temperatura T_0 es un punto reproducible de la curva.

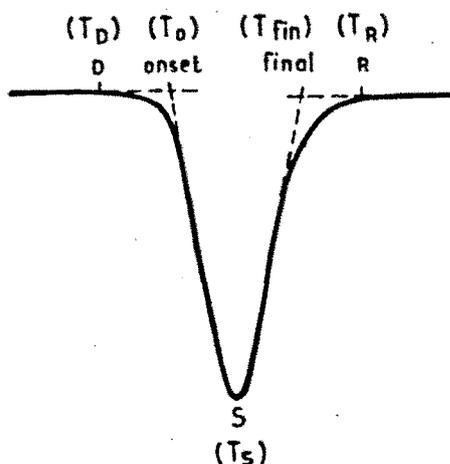


FIGURA II.7: Fusión de un compuesto puro. Temperaturas características.

a.2- Calibración en temperatura

Calibrar, esto es ajustarse a una escala de temperatura, es una operación estrictamente obligatoria que autoriza la comparación de resultados obtenidos de diversos Laboratorios. La función de una escala es la de permitir señalar las temperaturas características de los fenómenos encontrados. Se define a partir de puntos fijos, denominados de definición, describiendo procesos térmicos perfectamente reproducibles.

No entraremos aquí en el detalle histórico de todas las escalas de temperatura propuestas; son numerosas y descritas por otros (Bedford et al, 1969 y Rollet et al, 1972). Diremos solamente que, conforme a las últimas disposiciones tomadas por el Comité Consultivo de Termometría reunido en 1975 (C.R. de la 15ª Conferencia General de Pesos y Medidas y Comité Consultivo de Termometría, 10ª sesión, 1975), hemos adoptado la escala Internacional Práctica de Temperatura llamada E.I.T.P.-68. Esta, está fundada sobre los valores de temperaturas asignadas a un cierto número de estados de equilibrio reproducibles (11 puntos fijos de definición) y sobre instrumentos específicos calibrados a estas temperaturas. Estos estados de equilibrio y los valores de la Temperatura Internacional práctica que le son designados son citados en esta referencia. La interpolación entre las temperaturas de

los puntos fijos es realizada por medio de fórmulas que sirven para establecer la relación entre las indicaciones de los instrumentos y los valores de la Temperatura Internacional Práctica.

Además de estos puntos fijos de definición, el E.I.P.T.-68 dispone de puntos de referencia secundaria (C.R. de la 15ª Conferencia General de Pesos y Medidas y Comité Consultivo de Termometría, 10ª sesión, 1975) que caracterizan equilibrios termodinámicos más fácilmente accesibles.

Esencialmente hemos trabajado con los dos puntos de referencia secundarios siguientes: equilibrio entre el hielo y el agua a 273.15 K (con agua bidestilada sobre columna de cuarzo) y equilibrio entre fases sólido y líquido del indio a 429.784 K (Bedford et al, 1969) con indio distribuido por la Oficina Nacional de Standards. Evidentemente que el método de T_{onset} debe ser utilizado igualmente en estas calibraciones, que deben ser realizadas para cada una de las velocidades de calentamiento adoptadas en las experimentaciones y que deben ser controladas periódicamente.

Por otra parte, sabemos que puede ser interesante añadir a estas referencias oficiales, patrones suplementarios intermedios constituidos por compuestos de distintos grados de pureza garantizados, que nos van a permitir efectuar con facilidad intercalibraciones entre diversos laboratorios que trabajen en la misma gama de temperatura. En cuanto a nosotros, hemos utilizado diversos productos de la Oficina Nacional de Estandards o del Laboratorio Físico Nacional tales como ortoterfenil, naftaleno, ácido benzóico, etc...

a.3- Precisión de las medidas

Es trivial decir que el trabajo del experimentador está inacabado en tanto no se han determinado los límites de validez de sus resultados, es decir, cifrar sus errores. La estimación de los errores sobre la determinación de temperaturas por análisis térmico, puede ser conducida como aquella efectuada por Hatem (1986) a propósito de la determinación de entalpías.

Los errores se clasifican en errores sistemáticos, por una parte, y errores fortuitos, por otra.

- errores sistemáticos: son casi eliminados si las calibraciones son hechas con cuidado y periódicamente. En lo que nos concierne, estimamos que el error residual ΔT_{syst} que afecta nuestras experimentaciones no excede de 0,3 a 0,5K (según la temperatura) en el caso de la observación de fenómenos estrictamente isotermos.

- errores fortuitos: su apreciación impone reproducir muchas experimentaciones independientes a fin de verificar, en primer lugar, su carácter realmente aleatoria; conviene pues verificar que la distribución experimental de temperaturas sigue una ley normal (Laplace-Gauss). Hemos realizado este estudio utilizando la temperatura de fusión del indio con una población de $N=132$ experimentos independientes. Nuestra trayectoria ha sido parecida a aquella descrita por Hatem (1986). Hemos construido un histograma de frecuencias (figura II.8) distribuyendo los valores experimentales en 7 clases, cada una de ellas conteniendo N_i observaciones (ver tabla II.1). Hemos hecho aparecer, en la tabla II.2:

- los valores en los límites de clases de la variable X y de su forma reducida $Z=(X-X)/\sigma$ donde σ es la desviación estandar de la población.
- el número N_i de observaciones propias de cada clase.
- el número teórico N_c de observaciones ligado a cada clase, calculado tomando una ley de repartición gaussiana.

Hemos utilizado el test de χ^2 (Ventsel, 1973) para encontrar la verosimilitud de la hipótesis según la cual, la población de las M observaciones sigue realmente una ley normal. Hemos obtenido $\chi^2=2,10$ con un grado de libertad p igual a 4. Hemos substituído en las tablas especiales (Ventsel, 1973) establecidas por la ley de χ^2 , una probabilidad q igual a 0,7. Esta probabilidad fuerte acredita nuestra hipótesis: estamos en situación de estimar los errores fortuitos según un tratamiento correspondiente a una ley de repartición normal.

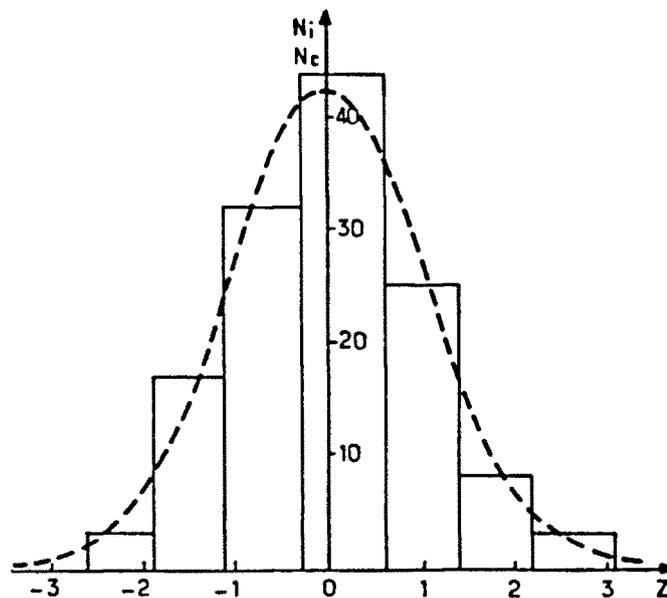


FIGURA II.8: Histograma de la frecuencias observadas y calculadas.

N	X	i	N	X	i	N	X	i	N	X	i
1	429,48	1	34	429,72	3	68	429,78	4	102	429,86	5
2	429,48	1	35	429,72	3	69	429,78	4	103	429,89	5
3	429,52	1	36	429,72	3	70	429,78	4	104	429,89	5
			37	429,72	3	71	429,79	4	105	429,89	5
4	429,56	2	38	429,72	3	72	429,80	4	106	429,89	5
5	429,58	2	39	429,72	3	73	429,80	4	107	429,89	5
6	429,58	2	40	429,72	3	74	429,80	4	108	429,89	5
7	429,58	2	41	429,72	3	75	429,80	4	109	429,89	5
8	429,58	2	42	429,72	3	76	429,80	4	110	429,89	5
9	429,58	2	43	429,73	3	77	429,80	4	111	429,89	5
10	429,58	2	44	429,73	3	78	429,80	4	112	429,89	5
11	429,58	2	45	429,73	3	79	429,80	4	113	429,89	5
12	429,58	2	46	429,73	3	80	429,80	4	114	429,94	5
13	429,58	2	47	429,73	3	81	429,80	4	115	429,94	5
14	429,58	2	48	429,73	3	82	429,80	4	116	429,95	5
15	429,58	2	49	429,73	3	83	429,82	4	117	429,95	5
16	429,60	2	50	429,73	3	84	429,82	4	118	429,95	5
17	429,60	2	51	429,73	3	85	429,82	4	119	429,95	5
18	429,61	2	52	429,74	3	86	429,82	4	120	429,95	5
19	429,61	2				87	429,83	4	121	429,95	5
20	429,63	2	53	429,77	4	88	429,84	4			
			54	429,78	4	89	429,84	4	122	429,98	6
21	429,64	3	55	429,78	4	90	429,84	4	123	429,98	6
22	429,67	3	56	429,78	4	91	429,84	4	124	429,99	6
23	429,68	3	57	429,78	4	92	429,85	4	125	429,99	6
24	429,68	3	58	429,78	4	93	429,85	4	126	429,99	6
25	429,68	3	59	429,78	4	94	429,85	4	127	429,99	6
26	429,68	3	60	429,78	4	95	429,85	4	128	430,02	6
27	429,68	3	61	429,78	4	96	429,85	4	129	430,04	6
28	429,68	3	62	429,78	4						
29	429,70	3	63	429,78	4	97	429,86	5	130	430,09	7
30	429,70	3	64	429,78	4	98	429,86	5	131	430,09	7
31	429,70	3	65	429,78	4	99	429,86	5	132	430,20	7
32	429,72	3	66	429,78	4	100	429,86	5			
33	429,72	3	67	429,78	4	101	429,86	5			

TABLA II.1: Valores experimentales para determinar los errores fortuítos.

Límites de clases		N _i	A	N _c
x	Z = (x - \bar{x})/ σ			
429,44	- 2,60	3	0,030	4,0
429,54	- 1,88			
429,54	- 1,88	17	0,108	14,2
429,64	- 1,09			
429,64	- 1,09	32	0,257	34,0
429,75	- 0,27			
429,75	- 0,27	44	0,318	42,0
429,86	+ 0,56			
429,86	+ 0,56	25	0,204	26,9
429,96	+ 1,39			
429,96	+ 1,39	8	0,068	9,0
430,07	+ 2,20			
430,07	+ 2,20	3	0,014	1,8
430,20	+ 3,00			

TABLA II.2: Valores límite y número de observaciones de cada clase.

De hecho, nuestras determinaciones de temperaturas características han sido siempre efectuadas con un número reducido de experimentaciones $n \ll N$. Sabemos que debemos pasar a un tratamiento tipo Student por lo que concierne a la apreciación del error aleatorio. Tenemos, por tanto:

$$\Delta T_{\text{alea}} = t_c \cdot \sigma / \sqrt{n}$$

donde σ es la desviación típica de la población y t_c un coeficiente tabulado por Student, que varía según la confianza que se quiera de acuerdo al resultado y que debe ser leído al nivel $n-p$ de la columna elegida; siendo p el número de parámetros a determinar ($p=1$ en este caso). Hemos elegido trabajar con un grado de confianza del 95%.

Finalmente obtenemos:

$$T = T \pm (t_c \cdot \sigma / \sqrt{n} + \Delta T_{\text{sist}})$$

donde T representa el valor medio obtenido del contraste caracterizado por su desviación tipo s . (Recordemos que σ y s están relacionadas por $\sigma^2 = n/(n-1)s^2$).

II.2.3.b- "Factores de forma" - Estudio experimental

b.1- Definiciones

Volvemos a la señal relativa a un fenómeno isotérmico (por ejemplo la fusión de un cuerpo puro). De hecho esta señal (Fig.II.7) se extiende desde el punto D (despegue de la curva diferencial de la línea de base) al punto R (retorno de esta curva a la línea de base). Tanto el punto R como el punto D se determinan difícilmente de una forma reproducible es por ello que no son válidos para caracterizar el fenómeno.

Proponemos (Haget, et al. 1984, Chanh et al., 1985 y Courchinoux et al., 1988) la utilización de las tres temperaturas siguientes:

- T_{onset} , definida anteriormente
- T_s , correspondiente al máximo del pico
- T_{fin} , tomada en el punto de encuentro entre la línea de base extrapolada y la tangente a la última parte de la señal.

Así podemos introducir los factores de forma siguientes:

$$\Delta T_s = T_s - T_o$$

$$\Delta T_{\text{fin}} = T_{\text{fin}} - T_o$$

Deduciéndose que la temperatura T del fenómeno estudiado será accesible de tres formas diferentes:

$$T \equiv T_o$$

$$T \equiv T_s - \Delta T_s$$

$$T \equiv T_{\text{fin}} - \Delta T_{\text{fin}}$$

a condición lógicamente, de conocer los factores de forma ΔT_s y ΔT_{fin} . Posteriormente veremos el interés de esta aproximación en la interpretación de las señales térmicas más complejas. Sin entrar en detalle de todas las causas posibles responsables del alargamiento de la señal térmica, tan sólo comentaremos que éstas pueden clasificarse en dos categorías: las relacionadas con el instrumento de medida y con las condiciones experimentales, y las relacionadas al compuesto utilizado. En la primera categoría, se incluyen lógicamente, el tipo de instrumental utilizado, la calidad y el emplazamiento de los termopares, la forma y naturaleza de las células, la velocidad de ascenso de la temperatura, etc... En la segunda entran en juego la masa de la muestra, su naturaleza, en una palabra, todos los factores propios de la muestra, susceptibles de crear un gradiente de temperatura. Así pues, la difusibilidad térmica del material, su conductividad térmica y su calor específico están directamente implicados aquí.

Nuestro propósito es el de estudiar la incidencia de los principales parámetros que actúan sobre la ΔT_s y ΔT_{fin} , para poder utilizar convenientemente estos factores en el análisis de las señales no isotermas. Antes, describiremos las condiciones experimentales.

b.2- Condiciones experimentales

Los instrumentos de análisis térmico empleados son los descritos anteriormente en el apartado II.2.1 de este capítulo. Sin embargo, hemos tenido en cuenta también análisis efectuados hace algunos años con un analizador térmico diferencial BDL, que de hecho es un ATD clásico.

- Productos empleados

En la tabla II.3 aparecen los diferentes productos utilizados en este estudio, acompañados de su procedencia y de su grado de pureza después de una purificación eventual. Así mismo, también se tendrán en cuenta los resultados concernientes a la determinación de las temperaturas de fusión de los productos puros. A partir de ahora y siempre que nos refiramos a las tablas y las figuras, siempre utilizaremos las siguientes abreviaciones:

- In: Indio

- pDCB: paradiclorobenceno; pDBB: paradibromobenceno; pBCB: parabromoclorobenceno; pCIB: paracloroiodobenceno.

- 1,3,5 TCB: tricloro-1,3,5 benceno; 1,3,5 TBB: tribromo-1,3,5 benceno; 1,3,5 DBMeB: dibromo-3,5 metil-1 benceno.

- 1,2,4,5 TeBB: tetrabromo-1,2,4,5 benceno; 1,2,4,5 TeCB: tetracloro-1,2,4,5 benceno; 1,2,4,5 TeMeB: tetrametil-1,2,4,5 benceno.

- Napht: naftaleno; 2 Cl Napht: cloro-2 naftaleno; 2 Br Napht: bromo-2 naftaleno; 2 Me Napht: metil-2 naftaleno.

Productos	Procedencia	Grado de pureza (%)		Temperatura de fusión obseuada (K)
		antes	después	
In	NBS	99,999		$T_o = 429,784$ (étalon)
pDCB	Merck	99	99,9	$T_o = 325,7 \pm 0,4$ (n=10)
pDBB	Merck	98	99,9	$T_o = 359,6 \pm 0,3$ (n=26)
pBCB	Aldrich	99	99,9	$T_o = 337,1 \pm 0,3$ (n=40)
pCIB	Fluka	99	99,5	$T_o = 326,2 \pm 0,3$ (n=20)
1,3,5 TCB	Fluka	97	99,9	$T_o = 335,3 \pm 0,3$ (n=26)
1,3,5 TBB	Aldrich	98	99,9	$T_o = 394,3 \pm 0,3$ (n=29)
1,3,5 DBMeB	K & K	99,9	99,9	$T_o = 311,3 \pm 0,3$ (n=29)
1,2,4,5 TeBB	Kodak	98	99,8	$T_o = 453,1 \pm 0,4$ (n=19)
1,2,4,5 TeCB	Aldrich	98	99,5	$T_o = 412,8 \pm 0,3$ (n=42)
1,2,4,5 TeMeB	Aldrich	98,5	99,5	$T_o = 351,0 \pm 0,5$ (n=14)
Napht	NPL	99,982		$T_o = 352,8 \pm 0,3$ (n=26)
2-Cl Napht	Fluka	97	99,4	$T_o = 330,3 \pm 0,3$ (n=25)
2-Br Napht	Fluka	97	99,6	$T_o = 327,9 \pm 0,4$ (n=13)
2-Me Napht	Aldrich	99	99,9	$T_o = 306,8 \pm 0,4$ (n=10)

TABLA II.3: Productos empleados; pureza y temperaturas de fusión.

b.3- Incidencia de los factores experimentales

A continuación vamos a exponer nuestros resultados en referencia a las variaciones de ΔT_s y ΔT_{fin} en función de la naturaleza del producto, de la masa de la muestra, de la velocidad de exploración y del aparato utilizado (Evidentemente, hemos tenido en cuenta el hacer variar un solo parámetro a la vez).

Todas las experimentaciones han sido hechas con subida de temperatura a fin de evitar todas las perturbaciones asociadas a eventuales fenómenos de ruptura de metaestabilidad.

La muestra a analizar es, en general, finamente triturada y después introducida en un cresol elegido, de tal manera que el producto esté en contacto lo más estrecho posible con el metal del receptáculo (fondo y cubierta). Además, tenemos la precaución de juntar las partículas de producto en un solo montoncito en el centro del cresol para evitar cualquier salto accidental de la señal diferencial.

- Naturaleza y masa del producto

Es evidente que son esencialmente las propiedades térmicas de los diferentes materiales (tales como conductividad, capacidad, difusividad) las que nos van a determinar la altura de la señal observada. Ello es porque de una parte nos ha parecido interesante la elección de un buen conductor térmico: el indio y, por otra parte el efectuar un estudio bastante sistemático sobre los materiales orgánicos caracterizados como malos conductores térmicos. Para ello, hemos seleccionado dos compuestos pertenecientes a diferentes familias químicas: los derivados disustituídos en para del benceno, los derivados trisustituídos en 1,3,5 del benceno, los derivados tetrasustituídos en 1,2,4,5 del benceno y los derivados β -sustituídos del naftaleno. Ha sido sistemáticamente utilizada la velocidad de $2K \cdot min^{-1}$. Los resultados están expresados en las figuras II.9 y II.10. Siempre que ha sido posible hemos reflejado las barras de error calculadas a partir de los tratamientos estadísticos realizados y con un intervalo de confianza del 95%. Nuestros errores son iguales o inferiores que 0.2K (se observa que los errores sistemáticos se anulan).

Se puede constatar que a igual masa:

- Los valores de ΔT_{fin} y ΔT_s son sistemáticamente más pequeños para el indio que para los compuestos orgánicos sea cual sea la familia a la que ellos pertenezcan.

- Los ΔT y sobre todo ΔT_{fin} aumentan con la masa m . Este aumento, es en general, más sensible para los compuestos orgánicos estudiados que para el indio.

- El examen de las figuras II.9 y II.10 muestran que los puntos experimentales relativos a los derivados de una misma familia están distribuidos de tal forma que es posible representarlos a todos con una curva única.

- Por último, la noción de familia puede ser aún más amplia: en efecto, un examen de la tabla II.4 donde están expresados los diferentes valores de ΔT de los incrementos de temperatura estudiados, muestra que la diferencia entre los ΔT propios a cada familia no exceden de $\pm 0.15K$ para las masas pequeñas y de $\pm 0.30K$ para las masas superiores a 5 mg. De tal manera que podría utilizarse una curva media para representar la variación de ΔT_{fin} (o la ΔT_s) para el conjunto de compuestos orgánicos considerados aquí.

- Velocidad de calentamiento

Hemos estudiado la influencia de este parámetro experimental sobre el pBCB seleccionando las tres velocidades siguientes: 0.5, 2 y $5K.min^{-1}$. Los resultados experimentales están representados en la figura II.11.

A igual masa se observa un aumento muy remarcado de los dos factores estudiados en función del crecimiento de la velocidad de calentamiento. A veces, los aumentos relativos no se corresponden a las masas. En efecto, se constata, en particular, que para $m=1$ mg, ΔT_{fin} está multiplicada por aproximadamente 2.5 cuando se pasa de 0.5 a $2K.min^{-1}$, y por 5 cuando pasa de 0.5 a $5K.min^{-1}$. Así mismo, también se constata que para una $m=7$ mg los crecimientos respectivos son del orden de 2 y 3.5.

- Instrumental

Antes de exponer los resultados de nuestro análisis, es importante señalar, sin ánimo de establecer juicios sobre la influencia de los aparatos sobre los resultados obtenidos, que cada uno de ellos tiene su propia respuesta (ver figuras II.9, II.10 y II.11) y tabla II.4, esto es muy importante tenerlo en cuenta a la hora de acceder a los datos realmente intrínsecos del material a analizar.

Recordemos que el aparato A es de tipo ATD de Boersma, B es un aparato con compensación de potencia. Para este último el efecto de la naturaleza del material es poco apreciable; en efecto, las diferencias $(\Delta T_{fin})_{org} - (\Delta T_{fin})_{In}$ y $(\Delta T_s)_{org} - (\Delta T_s)_{In}$ tan sólo son significativas en masas superiores a 3 mg y, aún así, no exceden jamás 0.5K.

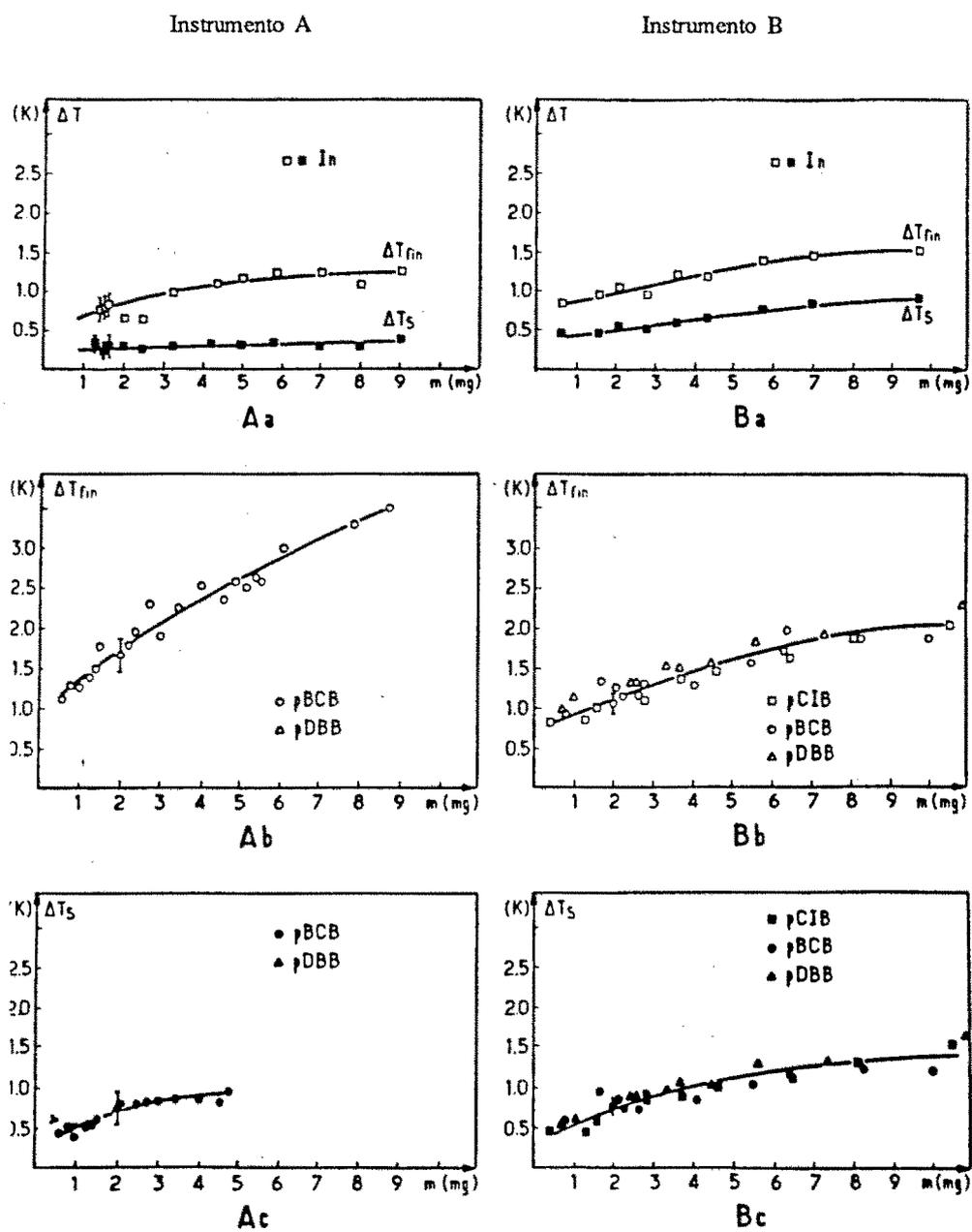


FIGURA II.9: Influencia de la masa de la muestra. $V = 2K \cdot \text{min}^{-1}$. A: AED Dupont.
B: DSC Perkin Elmer.

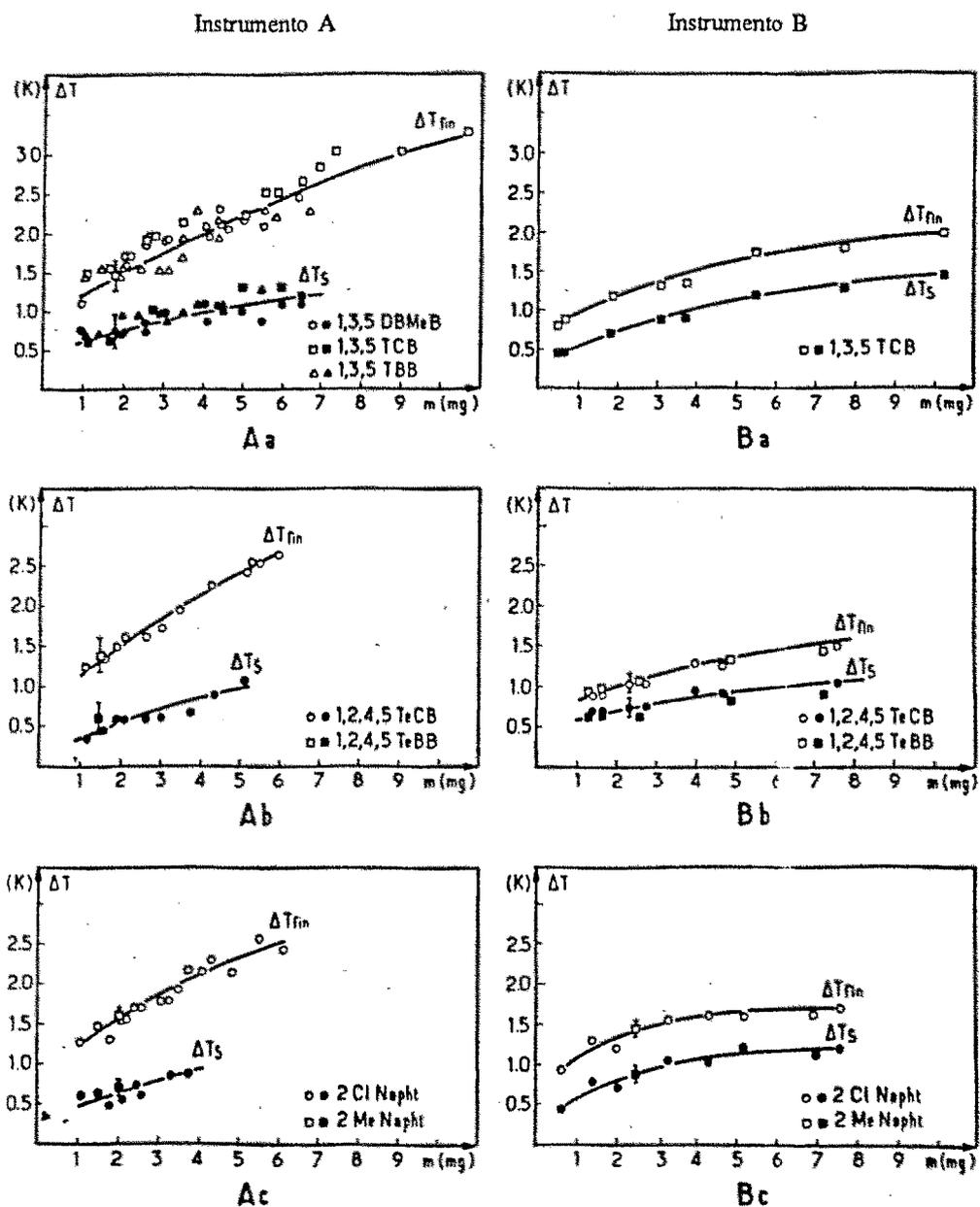


FIGURA II.10: Influencia de la masa de la muestra (continuación). A: AED Dupont. B: DSC Perkin Elmer.

instrumentos	A			B		
	m=1mg	m=5mg	m=7mg	m=1mg	m=5mg	m=7mg
Indio	$\Delta T_{fin} = -0,65$ $\Delta T_s = -0,25$	$\Delta T_{fin} = -1,12$ $\Delta T_s = -0,30$	$\Delta T_{fin} = -1,20$ $\Delta T_s = -0,32$	$\Delta T_{fin} = -0,80$ $\Delta T_s = -0,40$	$\Delta T_{fin} = -1,30$ $\Delta T_s = -0,70$	$\Delta T_{fin} = -1,45$ $\Delta T_s = -0,80$
Paradisubstituidos del benceno	$\Delta T_{fin} = -1,37$ $\Delta T_s = -0,50$	$\Delta T_{fin} = -2,60$ $\Delta T_s = -0,97$	$\Delta T_{fin} = -3,12$ $\Delta T_s = -$	$\Delta T_{fin} = -0,90$ $\Delta T_s = -0,52$	$\Delta T_{fin} = -1,60$ $\Delta T_s = -1,12$	$\Delta T_{fin} = -1,80$ $\Delta T_s = -1,27$
1,3,5 Trisubstituidos del benceno	$\Delta T_{fin} = -1,25$ $\Delta T_s = -0,65$	$\Delta T_{fin} = -2,25$ $\Delta T_s = -1,07$	$\Delta T_{fin} = -2,65$ $\Delta T_s = -1,22$	$\Delta T_{fin} = -0,97$ $\Delta T_s = -0,55$	$\Delta T_{fin} = -1,65$ $\Delta T_s = -1,15$	$\Delta T_{fin} = -1,85$ $\Delta T_s = -1,30$
1,2,4,5 Tetrasubstituidos del benceno	$\Delta T_{fin} = -1,15$ $\Delta T_s = -0,35$	$\Delta T_{fin} = -2,40$ $\Delta T_s = -1,00$		$\Delta T_{fin} = -0,90$ $\Delta T_s = -0,57$	$\Delta T_{fin} = -1,40$ $\Delta T_s = -0,95$	$\Delta T_{fin} = -1,60$ $\Delta T_s = -1,05$
β -substituidos del naftaleno	$\Delta T_{fin} = -1,20$ $\Delta T_s = -0,47$	$\Delta T_{fin} = -2,37$		$\Delta T_{fin} = -1,05$ $\Delta T_s = -0,55$	$\Delta T_{fin} = -1,62$ $\Delta T_s = -1,15$	$\Delta T_{fin} = -1,67$ $\Delta T_s = -1,20$

TABLA II.4: "Factores de forma" en función de la masa.

Para el aparato A, las diferencias son más marcadas: para masas del orden del mg, son respectivamente de 0.7 y 0.3K.

La diferencia entre $(\Delta T_{fin})_{org} - (\Delta T_{fin})_{In}$ supera los 2K cuando m es mayor que 8 mg. En general, se observa que para masas superiores a 5 mg, es difícil con el instrumental utilizado, determinar con precisión los ΔT_s , pues el máximo de la señal térmica diferencial está a menudo deformado.

Puede desprenderse como conclusión, que la respuesta puede variar de un aparato a otro, aún más, la evolución de estas respuestas en función de los diversos parámetros es, en general, específica para cada aparato.

II.2.3.c- Utilización de los "factores de forma" para el establecimiento de los diagramas de fases

El método que nosotros proponemos, permite analizar de una forma sencilla, las señales térmicas relativamente complejas, correspondientes a la sucesión aproximada de fenómenos isoterms discretos (caso de los sistemas unitarios con un polimorfismo muy rico), o a unos continuos que se estudian en diagramas de fases multicomponentes. Es este

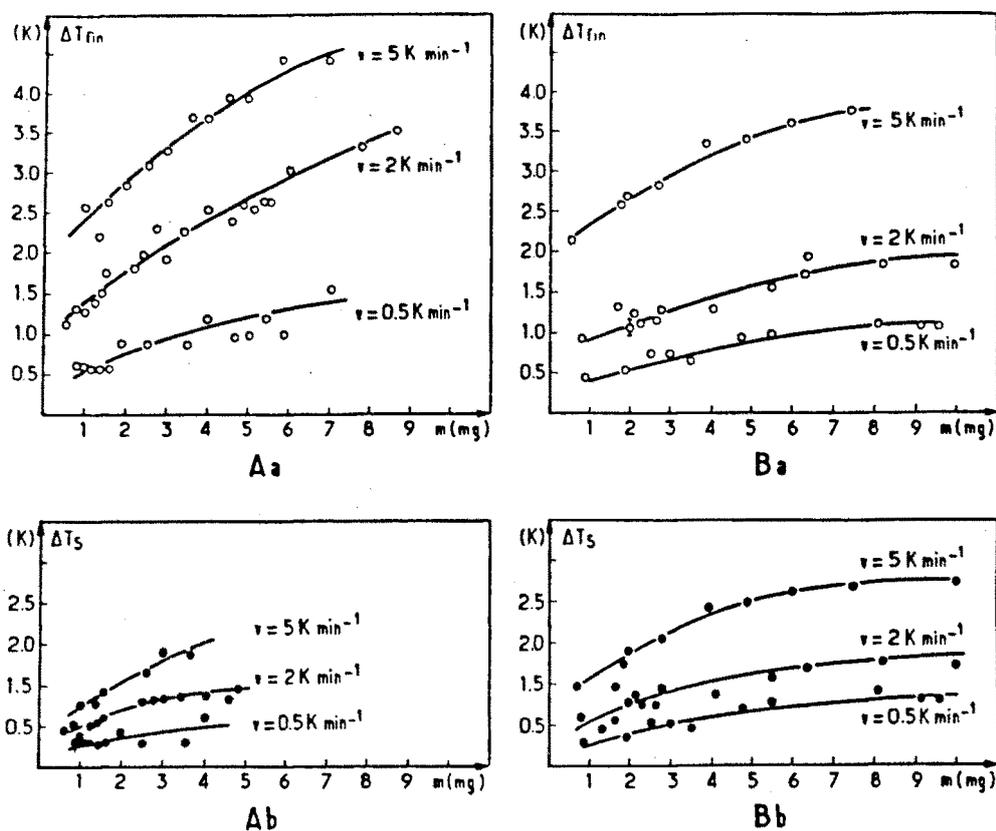


FIGURA II.11: Influencia de la velocidad de calentamiento. A: AED Dupont. B: DSC Perkin Elmer.

último punto el que vamos a desarrollar y, en concreto en al caso del estudio de diagramas binarios.

Considerando 2 compuestos puros A y B y, observando el paso sólido-líquido para un contenido x en B y $(1-x)$ en A, se pueden presentar dos tipos de situaciones: una primera, en que la miscibilidad a esta concentración será completa y tendrá lugar una aleación $A_{(1-x)} B_x$, (la palabra aleación, está tomada aquí en su más amplio sentido, no tratándose necesariamente A y B de dos metales) y una segunda situación en la que se estará en presencia de una mezcla de fases límites en equilibrio que llamaremos respectivamente S_A y S_B , trabajando con la hipótesis más general donde estas fases son soluciones sólidas (una más cercana a A y la otra a B. En ambos casos, la fusión genera un proceso no isoterma: comienza a T_{sol} , temperatura de solidus, donde aparece la primera gota de líquido; va continuando con la coexistencia de una fase líquida y otra sólida hasta T_{liq} , temperatura de liquidus, donde desaparece la última porción de sólido. Uno de los problemas del esta-

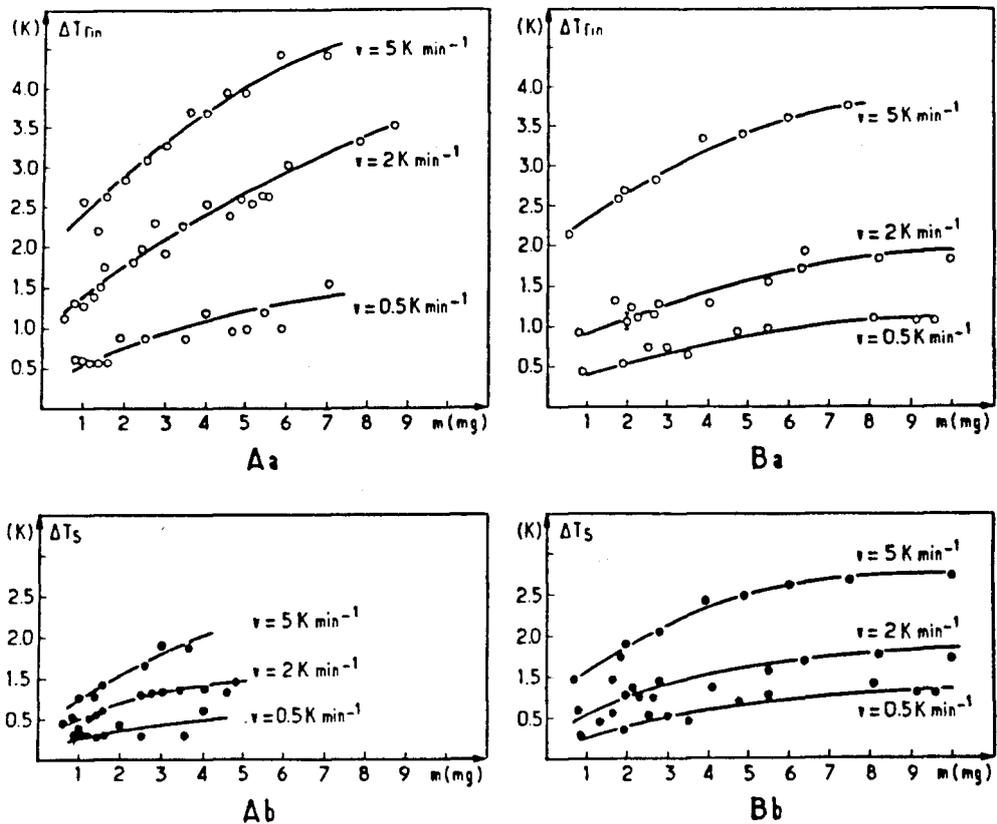


FIGURA II.11: Influencia de la velocidad de calentamiento. A: AED Dupont. B: DSC Perkin Elmer.

último punto el que vamos a desarrollar y, en concreto en el caso del estudio de diagramas binarios.

Considerando 2 compuestos puros A y B y, observando el paso sólido-líquido para un contenido x en B y $(1-x)$ en A, se pueden presentar dos tipos de situaciones: una primera, en que la miscibilidad a esta concentración será completa y tendrá lugar una aleación $A_{(1-x)} B_x$, (la palabra aleación, está tomada aquí en su más amplio sentido, no tratándose necesariamente A y B de dos metales) y una segunda situación en la que se estará en presencia de una mezcla de fases límites en equilibrio que llamaremos respectivamente S_A y S_B , trabajando con la hipótesis más general donde estas fases son soluciones sólidas (una más cercana a A y la otra a B. En ambos casos, la fusión genera un proceso no isoterma: comienza a T_{sol} , temperatura de solidus, donde aparece la primera gota de líquido; va continuando con la coexistencia de una fase líquida y otra sólida hasta T_{liq} , temperatura de liquidus, donde desaparece la última porción de sólido. Uno de los problemas del esta-

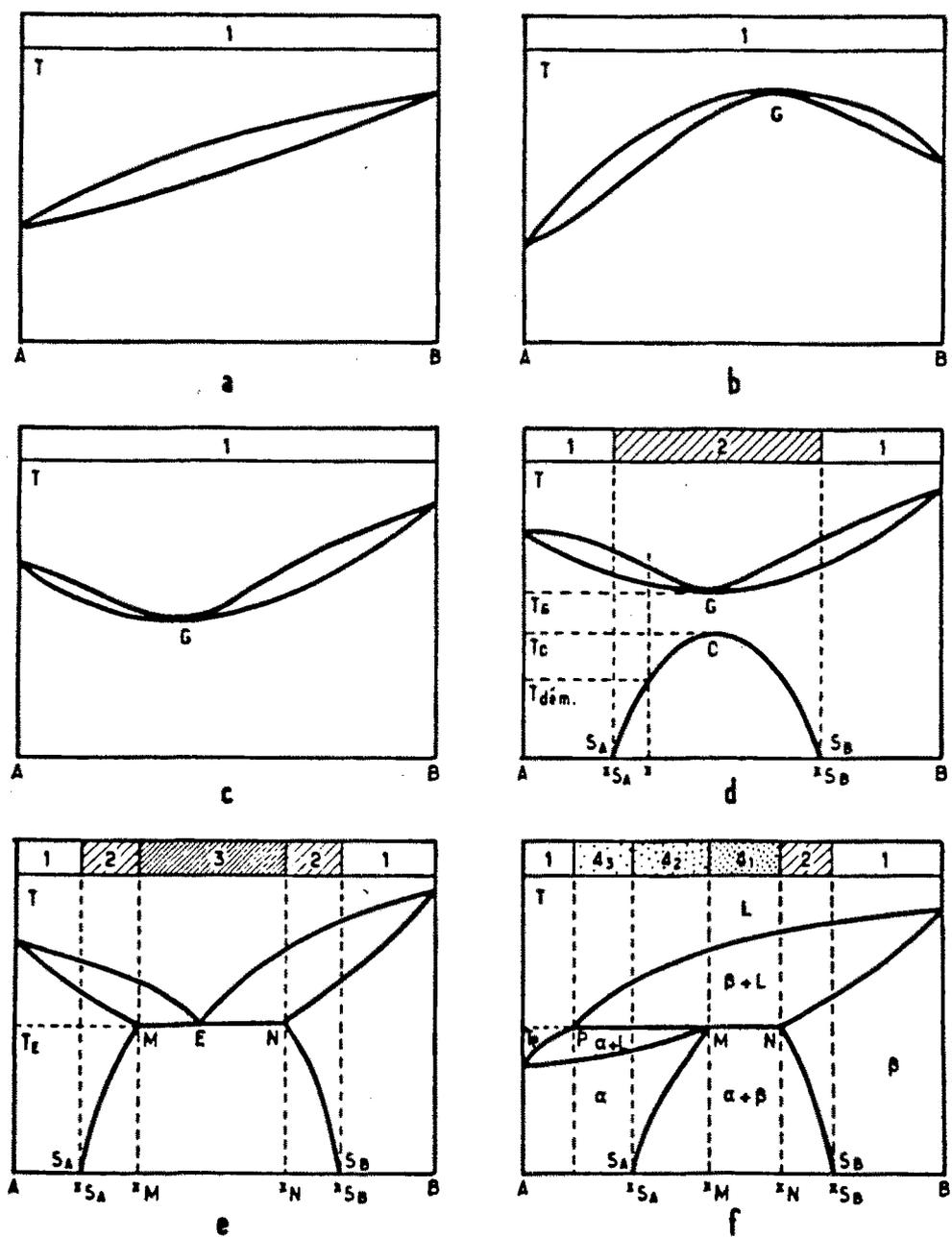


FIGURA II.12: Tipos de diagramas de fases binarios.

blecimiento de los diagramas de fase, consiste en determinar, para cada valor de x , las temperaturas características T_{sol} y T_{liq} , a partir de una observación de una señal térmica. En la mayoría de los casos, el analista no puede adoptar una sistemática para señalar estas temperaturas y, aún adoptando una sistemática definida, ésta varía de un analista a otro, es por ello que los valores propuestos son frecuentemente difícil de comparar. La elección generalmente, es la de tomar las temperaturas en el máximo del pico de la señal, éste método es el que puede resultar coherente si las calibraciones han sido realizadas de la misma forma; sin embargo, en la mayoría de los casos se obtiene un falso máximo, o bien la señal es muy amplia y el máximo del pico pierde su sentido. Es por ello que nuestro equipo ha tenido la necesidad de obtener resultados independientes y comparables en los dos laboratorios, a partir de la cual ha surgido el método que proponemos.

A partir de nuestro estudio podemos constatar:

- Para un compuesto puro y una condiciones experimentales determinadas ΔT_{fin} ΔT_s son parámetros constantes y característicos de la señal térmica observada.
- Para compuestos pertenecientes a una misma familia, estos factores de forma son idénticos; es de remarcar que estos parámetros pueden considerarse pues, como independientes de la temperatura del fenómeno estudiado.

Tomemos el caso de una muestra mixta, sea monofásica ($A_{(1-x)}B_x$) sea bifásica (S_A+S_B). En la mayoría de los casos A y B pertenecen a una misma familia y tomaremos pues como primera hipótesis de trabajo $(\Delta T_{\text{fin}})_A = (\Delta T_{\text{fin}})_B$ y $(\Delta T_s)_A = (\Delta T_s)_B$. En un caso así, nos parece natural admitir que las muestras mixtas tendrán propiedades térmicas globales muy próximas a las de sus constituyentes; por ello proponemos utilizar los factores de forma determinados para los compuestos puros en la explotación de las señales de las muestras mixtas. Vamos a ver a continuación la puesta en práctica de esta noción en las principales señales que se pueden encontrar en el establecimientos de diagramas de fase.

C.1- Fusión de una aleación y determinación de puntos de Gibbs particulares

Es el caso apuntado como número 1 en los diferentes esquemas presentados en la figura II.12. La fusión de un aleación, da lugar a la observación de señales térmicas que pueden tener diferentes aspectos como los que se pueden observar en la figura II.13. Las temperaturas características pueden deducirse de las siguientes formas:

- Para T_{sol} , no existe ningún problema, es el primer fenómeno que se manifiesta pues:

$$T_{\text{sol}} = T_0$$

- Para T_{liq} , por el contrario, tan sólo percibimos el final, a través de T_{fin} . Proponemos tomar:

$$T_{\text{liq}} = T_{\text{fin}} - \Delta T_{\text{fin}}$$

ΔT_{fin} deberá ser determinada a partir del estudio de la fusión de los dos cuerpos A y B, utilizando naturalmente unas condiciones experimentales idénticas a aquellas que impondrá la exploración de la aleación.

Si $(\Delta T_{\text{fin}})_A = (\Delta T_{\text{fin}})_B$ dentro de las condiciones experimentales empleadas, se tomará lógicamente este valor común para la aleación $A_{(1-x)}B_x$ considerada.

Si $(\Delta T_{\text{fin}})_A$ y $(\Delta T_{\text{fin}})_B$ no son idénticamente iguales, se procederá a una evaluación de $(\Delta T_{\text{fin}})_x$ admitiendo en general una variación lineal de este factor con la composición.

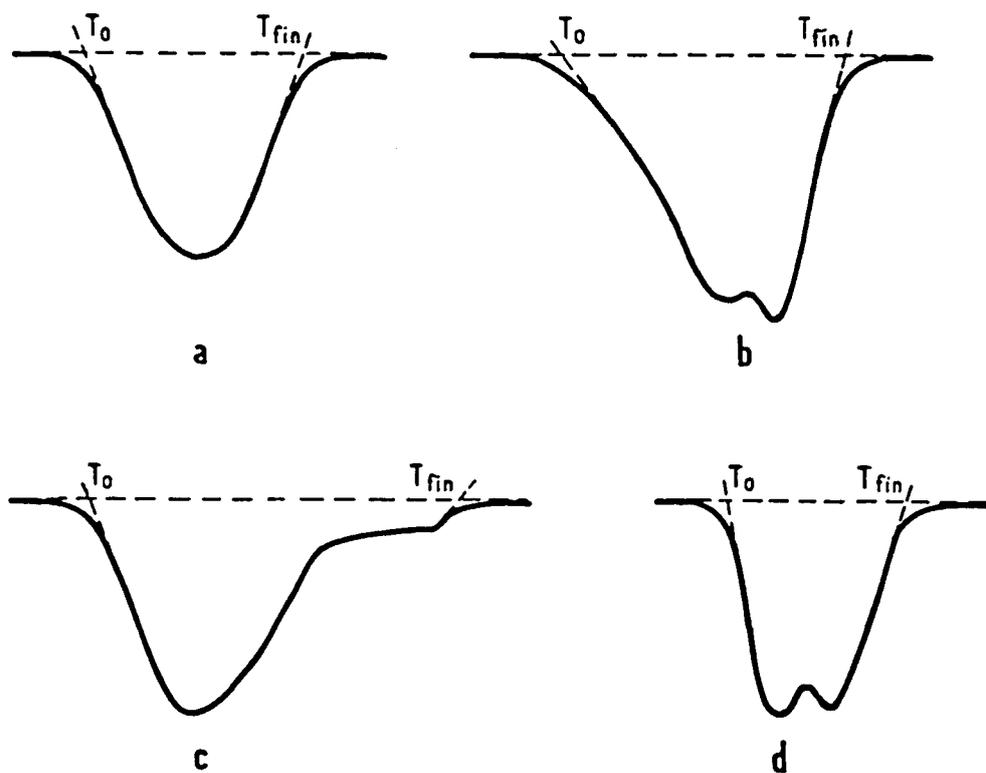


FIGURA II.13: Tipos de señales características de la fusión de una aleación.

La anchura de un dominio sólido líquido a una composición x vendrá dada por:

$$l_x = (T_{\text{fin}} - \Delta T_{\text{fin}})_x - (T_0)_x$$

Gracias a este método, los puntos particulares tales como los puntos de Gibbs o puntos de eutexia pueden ser determinados fácilmente; corresponden evidentemente a $l_x = 0$ (como para el caso de un compuesto puro).

C.2- Fusión de una aleación precedida de un fenómeno de desmezcla

Estos son los casos apuntados como 2, en los esquemas de la figura II.12. La dificultad, radica de hecho en el calentamiento, ya que se va a atravesar una curva de desmezcla, por ejemplo a la temperatura T_c (figura II.12); a esta temperatura, debe teóricamente efectuarse el tránsito:

2 fases sólidas \rightarrow 1 fase sólida

esta transformación, procede por difusión al estado sólido; es decir que es relativamente lenta. En análisis a través de un aumento de temperatura, esta transformación se inicia a T_{dem} , pero como es termoactiva, se acelera a medida que la temperatura continúa aumentando; si la diferencia entre $T_g - T_c$ es pequeña obtenemos una señal como la de la figura II.14.

Para determinar T_{dem} , convendrá señalar el fenómeno desde el momento en que se manifiesta, es decir, que se tomará:

$$T_{\text{dem}} = T_D$$

Hay que señalar sin embargo que señalar que puede tratarse de un valor algo sobreestimado de T_{dem} . De hecho, está claro pues para determinar con precisión T_{dem} , será necesario recurrir a análisis complementarios utilizando otros métodos, a este respecto conviene señalar que los análisis RX en cámara de Guinier-Lenné serán útiles. Se podrá proceder en dos etapas: en una primera, T_{dem} será identificado mediante un ascenso de temperatura muy lento; en una segunda etapa, se determinará con precisión T_{dem} , mediante análisis en escalonamientos isotérmicos sucesivos.

Para determinar T_{sol} , se procederá a otra serie de mediciones que consistirán en la realización de "recocidos" isotérmicos prolongados, a una temperatura superior a T_{dem}

lo más próxima, si es posible, a T_{sol} ; de tal manera que se podrá observar una fusión "liberada" de los fenómenos perturbadores debidos a la desmezcla (figura II.14). Esto, es clásico en metalurgia, donde se aplica de la misma manera a otros tipos de materiales.

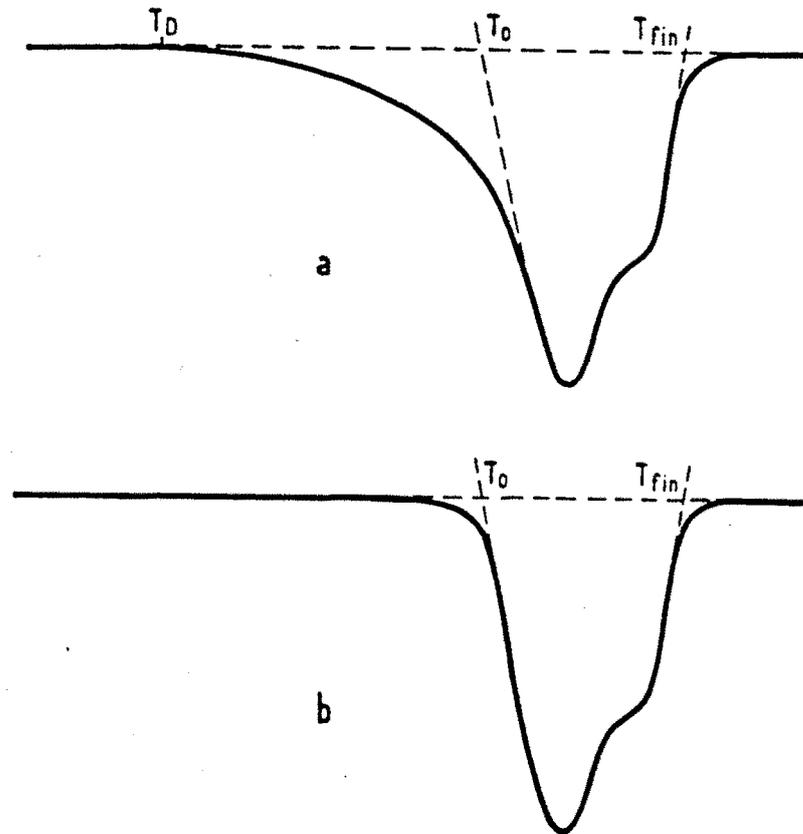


FIGURA II.14: Señales características del caso 2 en la figura II.12.d. a.- sin "recocido" previo. b.- con "recocido" previo.

C.3- Fusión de aleaciones e invarinates

Entre los ejemplos más frecuentemente considerados, vamos a considerar dos casos, el de la eutexia y el el de la peritexia.

- El primer caso es el número 3 de la figura II.12. Está muy bien conocido y no ofrece dificultades particulares. Se observa que si bien, el calentamiento previo a $T < T_E$ no se impone de una forma tan acusada como en el ejemplo precedente, es no obstante muy aconsejado pues facilita una buena observación de la señal de fusión. Se trata todavía de un continuum (a excepción de $X = X_E$); la señal se presenta como aparece en la figura II.15.a con dos máximos. Insistimos en que se trata de una señal continua con dos máximos

y no de dos señales discretas como algunos erróneamente creen, pudiendo discriminar entre la fusión inicial y la fusión final adoptando velocidades de exploración muy lentas, esto no tiene otro efecto más que el de reducir la resolución de la señal global. Las temperaturas características se determinan fácilmente mediante:

$$T_E = T_{sol} = T_0$$

$$T_{liq} = T_{fin} = \Delta T_{fin}$$

Hay que señalar que el valor de T_E será determinado mediante el conjunto de observaciones efectuadas por $X_M < X < X_N$.

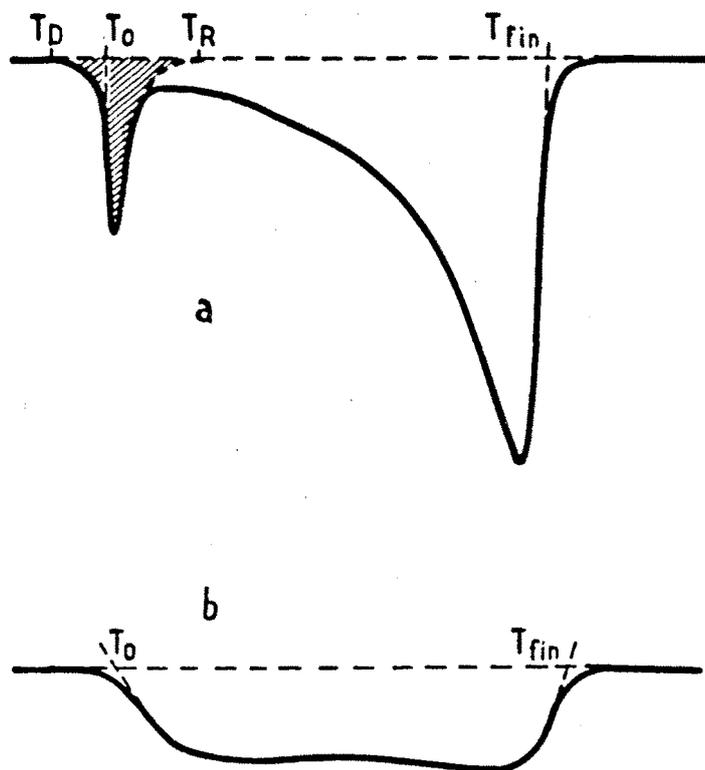


FIGURA II.15: a.- Señal característica de una mezcla de aleaciones en una invariante eutectica para $X_M < X < X_N$. b.- Señal característica de una invariante peritética.

- El segundo caso, más delicado de tratar, está mostrado en la figura II.12, donde ésta aparece como número 4. Recordemos que existen dos tipos de señales debidas a la fusión peritética según el valor de X .

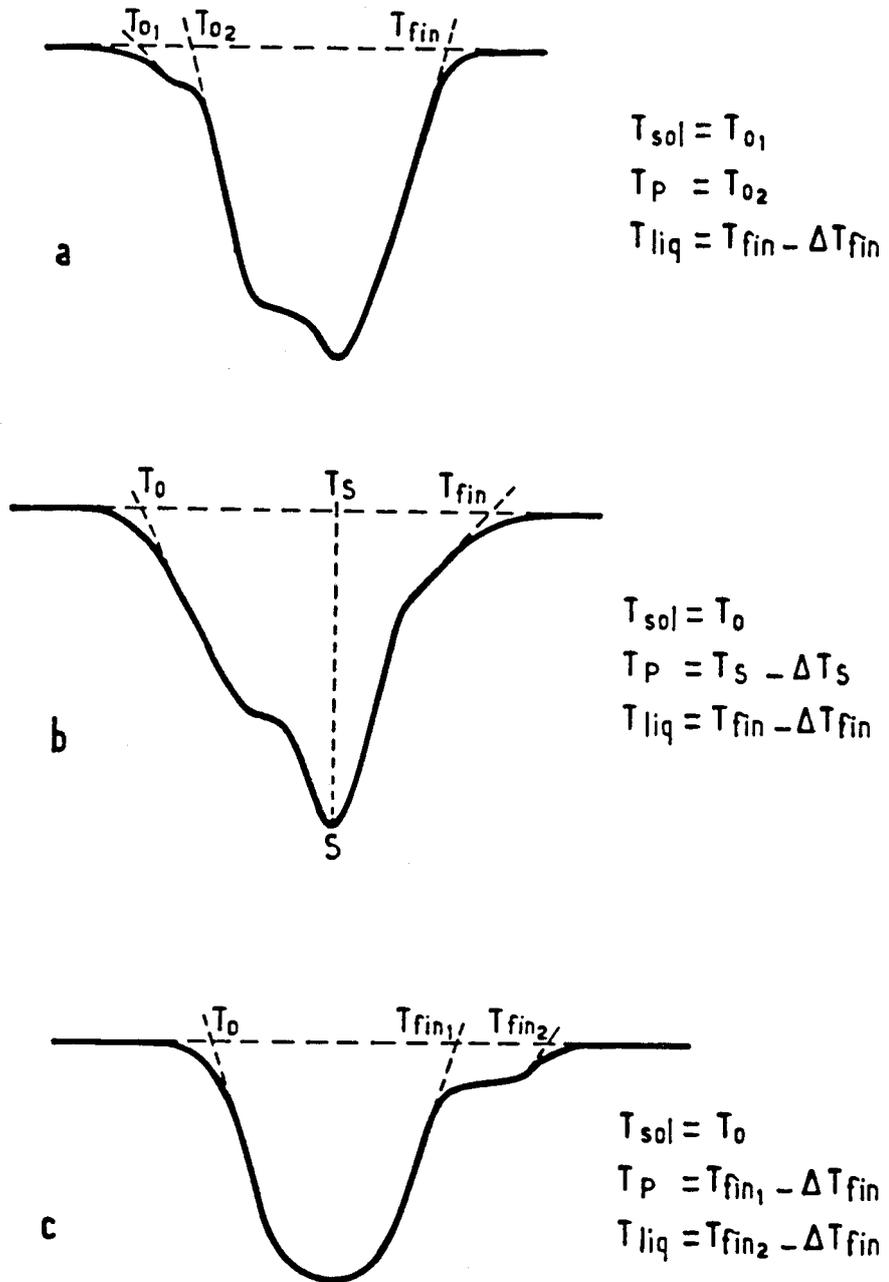
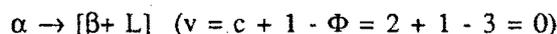


FIGURA II.16: Algunos ejemplos de señales de fusión peritectica con $X_p < X < X_M$.

. Si $X_M < X < X_N$ (caso 4 de la figura II.15), la invariante hace pasar de un dominio bifásico $[\alpha + \beta]$ a otro $[\beta + L]$. La reacción peritética se escribe:



Dicho de otra forma, a T_p la aleación α se transforma en aleación β y líquido. Cuando la aleación α se transforma en aleación β comienza a fundir y la temperatura puede elevarse ($v = c + 1 - \Phi = 2 + 1 - 2 = 1$). Nosotros proponemos (ver la figura II.16)

$$T_p = T_s = T_o$$

y también evidentemente,

$$T_{liq} = T_{\Delta_{fin}} = T_{\Delta_{fin}}$$

.Si $X_p < X < X_M$: es el caso 4₂ y 4₃ de la figura II.16. Es bien evidente que la diferencia entre las dos situaciones es la dificultad suplementaria ligada al hecho que para $X_{Sa} < X < X_M$, la fusión está precedida por el paso a través de un dominio de desmezcla como en el caso 2; el remedio es el mismo: deberán realizarse "recocidos" previos al estudio del fenómeno de la fusión.

La aleación α comienza a fundir a T_{sol} . Esta fusión continúa hasta traspasar la invariante, que hace pasar de un dominio bifásico $[\alpha + L]$ a otro $[\beta + L]$ con un enriquecimiento en líquido, ya que interviene la reacción peritética $\alpha \rightarrow [\beta + L]$. Cuando la aleación α ha desaparecido, comienza la fusión de la aleación β la cual se mantiene progresivamente al aumentar la temperatura hasta llegar a T_{liq} . En este caso la transición aleación $\alpha \rightarrow$ aleación β interviene durante la fusión, siendo a menudo difícil de determinar. En efecto, para T_{sol} y T_{liq} proponemos tomar:

$$T_{sol} = T_o$$

$$T_{liq} = T_{fin} = \Delta T_{fin}$$

¿ Cómo se manifiesta la energía correspondiente a la transición peritética en nuestro caso?. La experiencia nos ha demostrado que la respuesta no es única, depende lógicamente de la importancia de esta energía, pero también de las longitudes respectivas y relativas de los segmentos PM y MN, y evidentemente del hecho de que X esté más o menos cercano de P o de M. En la figura II.16 aparecen algunos de los ejemplos mas representativos. El analista debe apreciar cuál es la parte de la señal de la transición, mas representativa, dicho de otra forma, la que está menos perturbada por la fusión de las aleaciones α o β . Por ejemplo, en el caso de la figura II.16.a, donde T_p está muy próximo a T_{sol} , se puede admitir de una forma razonable que la débil energía liberada por la fusión de las aleaciones α no

modifica prácticamente la señal inherente a la transición $\alpha \rightarrow \beta$, la cual debe ser tomada como $T_P = T_{O_2}$. El mismo tipo de razonamiento se aplica para el ejemplo dado en la figura II.16.c donde se puede admitir que $T_P = T_{fin1} = \Delta T_{fin}$. Si por el contrario, la transición interviene sensiblemente a mitad de camino, se traduce en un máximo relativamente fácil de localizar y señalar, pudiéndose en este caso escribir como $T_P = T_s - \Delta T_s$ (figura II.16.b).

Es evidente que para apreciar T_P con un mayor grado de exactitud, debemos ayudarnos de los valores obtenidos para $X_M < X < X_N$ y, por otro lado deberemos recurrir a los análisis complementarios mediante otras técnicas, tales como la observación al microscopio aumentando la temperatura y/o análisis de RX en cámara de Guinier-Lenné.

II.2.4- DETERMINACION DE ENTALPIAS DE TRANSICION

Las entalpías de transición se han determinado a partir de la integración del área de las señales térmicas de DSC, referidas a la superficie del pico de fusión del Indio tomado como patrón (su valor teórico es de $28.45 \text{ J}\cdot\text{gr}^{-1}$).

Para cada composición analizada, el valor obtenido es la media de varios análisis independientes, generalmente seis, acompañada de un margen de variación calculado a través del método de Student y con un índice de confianza de un 95% (es el mismo que se ha descrito para la obtención de las temperaturas). Cabe señalar, que se han rechazado aquellos análisis, en los que la variación de peso después de la experiencia, es superior a un 5%.

II.3- METODOS PARA LA OBTENCION DE ALEACIONES

En el presente trabajo se han utilizado dos métodos diferentes de preparación de las soluciones solidas: disolución más cristalización, a una temperatura determinada, y por fusión-templado.

El primer método consiste en disolver completamente en eter dietílico, una mezcla mecánica de los dos compuestos de partida en las proporciones apropiadas; bajo una ligera corriente de nitrógeno y a una temperatura controlada, se procede a evaporar el disolvente, lo más rápidamente posible y con agitación continúa, para evitar una cristalización diferencial y obtener una composición homogénea. Operando así, aparece la fase o fases estables a esta temperatura, por lo que es el método que hemos sistematizado en la determinación de los diagramas de fases. Hemos de señalar, que la composición de las aleaciones obtenidas por este método, se ha comprobado con análisis por cromatografía de gases; observándose una variación en la composición de como máximo un 1% molar.

En el segundo método, la mezcla mecánica es fundida, agitando continuamente para obtener un líquido homogéneo, y templándose rápidamente con un baño helado o nitrógeno líquido. Este método permite estabilizar soluciones sólidas que sólo son estables a alta temperatura. El retorno al equilibrio es suficientemente lento, como para que estas aleaciones metaestables puedan ser estudiadas. Este método se revela particularmente útil, en el estudio de propiedades de las aleaciones en función de la composición, en sistemas que presentan un dominio de desmezcla a la temperatura ambiente.

Estos dos métodos nos han permitido obtener las aleaciones moleculares en forma policristalina. Sin embargo, existen otros métodos de obtención, tanto para muestras policristalinas como monocristalinas, de los cuales puede hallarse una descripción detallada en un artículo recientemente realizado por nuestro equipo (Cuevas et al, 1989) y que aquí sólo nombraremos. Por ejemplo, un método muy empleado en la obtención de monocristales, es el método **Bridgman**, basado en la cristalización muy lenta de una mezcla fundida; el de sublimación-cristalización, que consiste en sublimar una mezcla a una temperatura determinada, y cristalizar la solución sólida formada en fase vapor, en una superficie más fría. Finalmente, nombraremos los métodos por interdifusión al estado sólido, que en los sistemas con desmezcla, permiten obtener aleaciones dentro de las composiciones spinodal, y los métodos conocidos como de "fusión de zona", que consisten en hacer pasar una zona pequeña líquida a través del material sólido, repetidamente, a velocidad constante y muy lenta, obteniéndose así una solución sólida comparable a aquellas obtenidas por disolución-cristalización; sin embargo este método, aunque asegura la homogeneidad de la muestra, requiere un tiempo considerable de preparación.

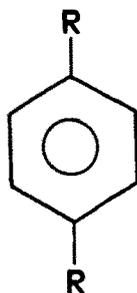
CAPITULO III

PRODUCTOS DE PARTIDA

En este apartado describiremos los productos de partida que constituyen los sistemas binarios de esta memoria. En primer lugar mencionaremos su procedencia, pureza y los procesos por los cuales ésta se ha mejorado y controlado. Finalmente realizaremos una síntesis de las características cristalográficas y energéticas de cada uno de ellos.

III.1- NOMENCLATURA

Los productos implicados en este trabajo forman parte de la familia de derivados para disubstituidos del benceno. La molécula de todos ellos, puede describirse como un anillo bencénico en el que dos átomos de hidrógeno, situados en posición para, son substituidos por distintos halógenos. Estos, pueden ser átomos de cloro, bromo o iodo, dando lugar a compuestos diferentes, cuya fórmula general desarrollada es la siguiente:



R: Cl, Br, I

De la combinación de estos halógenos surgen seis compuestos, de los cuales en este trabajo se han estudiado cinco:

Halógenos	Nombre del compuesto	Abreviatura
Cl-Cl	paradichlorobenceno	pDCB
Br-Cl	parabromoclorobenceno	pBCB
Br-Br	paradibromobenceno	pDBB
Cl-I	paracloroiodobenceno	pCIB
Br-I	parabromoiodobenceno	pBIB

III.2- PROCEDENCIA Y PUREZA

Todos los productos de partida tienen un origen comercial, y su pureza inicial se ha cuantificado por cromatografía de gases (C.G.).

III.2.1- PROCESOS DE PURIFICACION

En general, todos los productos han estado purificados antes de realizar las distintas experiencias.

La tabla III.1. muestra para cada compuesto, su origen, pureza del producto comercial, método de purificación y los resultados después del tratamiento.

Los métodos de purificación pueden ser muy diversos, dependiendo del producto y del tipo de impureza que poseen. El pDCB se ha purificado por el método de fusión de zona en el Laboratorio de Burdeos. En los demás compuestos se ha utilizado el método de recristalizaciones sucesivas. Este consiste en la disolución total en un solvente apropiado, filtración en caliente y cristalización por enfriamiento, recuperándose únicamente los primeros cristales. El número de recristalizaciones dependerá de la pureza inicial del producto. En nuestro caso, han sido suficientes tres recristalizaciones.

III.2.2- METODOS DE CONTROL DE PUREZA

El grado de pureza se ha determinado por cromatografía de gases; sin embargo, el seguimiento del proceso de purificación se ha realizado a través del análisis térmico. Es posible evaluar la pureza de un compuesto, ya sea orgánico o no, a partir de las señales obtenidas por DSC y aplicando el método de "factores de forma". No insistiremos aquí en la definición de los mismos, ya que en capítulo anterior se ha realizado una extensa descripción; tan sólo daremos las pautas de su utilización en la determinación de la pureza de los materiales.

Podemos agrupar las impurezas en dos grandes grupos: los que forman una mezcla eutéctica, o bien, los que son miscibles con el producto principal, dando lugar a una solución sólida.

Existen diversos métodos, basados en el análisis térmico, Marti (1972), Palermo (1976), que se han mostrado eficaces cuando la impureza forma un sistema eutéctico. Sin embargo, no nos encontramos con las mismas condiciones para impurezas solubles.

El método de los "factores de forma" que proponemos, puede ser aplicado tanto en impurezas eutécticas como en las que forman aleaciones con el compuesto principal. Además, si se conoce el diagrama de fases entre el compuesto y la impureza, este método puede indicar la cantidad de impureza presente (Calvet et al, 1990).

Producto	Procedencia	Pureza inicial	Métodos de purificación	Pureza final
pDCB	Merck-Schuchardt	99%	Fusión de zona	CG > 99%
pBCB	Aldrich	99%	Recristalización alcohol etil.	CG > 99%
pDBB	Fluka	> 98%	Recristalización alcohol etil.	CG > 99%
pCIB	Aldrich	> 99%	Recristalización alcohol etil.	CG > 99%
pBIB	Aldrich	> 98%	Recristalización acetona	CG > 99%

TABLA III.1: Procedencia y pureza de los productos de partida

Ya hemos visto en el apartado II.2.3, que la señal isotérmica de un compuesto puro puede caracterizarse por dos "factores de forma", ΔT_s y ΔT_{fin} , y que para unas condiciones experimentales determinadas, son característicos de cada familia de compuestos. Así, incluso en el caso de que no se conozcan estos valores para un producto puro en concreto, éstos pueden ser determinados por analogía con los otros miembros de la familia a la cual pertenece.

La presencia de una impureza modifica la fusión de un compuesto de tal forma que ésta deja de ser isotérmica, y, por lo tanto, se produce un ensanchamiento de la señal térmica. La anchura del pico de fusión I , definida como $(T_{fin} - T_o)_{muestra} - \Delta T_{fin}$, está directamente relacionada con el contenido de la impureza. A través de la disminución de I podemos controlar, de un modo fácil y rápido, el proceso de purificación. Este proceso se da por finalizado cuando I es 0; es decir, cuando ΔT_{fin} de la muestra alcanza el valor determinado como óptimo, en dos ciclos de purificación consecutivos. En la Figura III.1, mostramos la señal térmica de pBIB con diferentes grados de pureza.

El valor óptimo de I para la familia de derivados para disustituídos, es el ΔT_{fin} , determinado en el apartado II.2.3, para distintas condiciones experimentales, sobre productos, claro está, de elevada pureza conocida (> 99%). En concreto, los controles se han realizado mediante análisis de DSC, con una velocidad de 2 K/min y con aproximadamente 2.5 mg de muestra, condiciones para las que la figura II.9, indica que el valor óptimo de ΔT_{fin} ha de ser de 1.1 K, en el que se alcanza una pureza deseada.

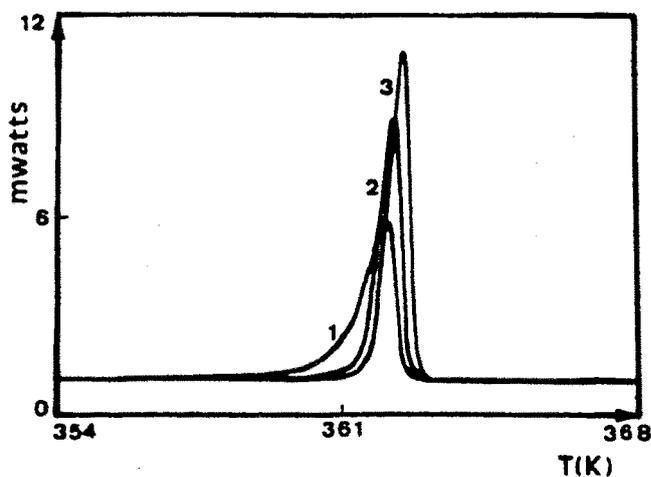


FIGURA III.1: Evolución de la fusión del pBIB con diferentes grados de pureza.
1- comercial, 2- primera purificación y 3- segunda purificación

III.3- CARACTERIZACION CRISTALOGRAFICA Y TERMODINAMICA

III.3.1- PARADICLOROBENCENO

La caracterización de este compuesto se ha realizado en el estudio previo de los sistemas pDCB-pDBB (Maiga 1983) y pDCB-pBCB (Labrador 1985), de los cuales realizamos, a continuación, una síntesis.

El polimorfismo del pDCB es conocido desde principios de siglo. A presión normal, puede presentarse en tres formas cristalinas diferentes. Una forma γ de baja temperatura, la forma α estable a temperatura ambiente y la forma β de elevada temperatura. Más recientemente ha sido determinada una fase de alta presión δ por Hamann (1976) y Adam et al, (1981).

La forma γ es monoclinica, $P2_1/a$ con $a = 8.624(2)\text{\AA}$, $b = 6.021(2)\text{\AA}$, $c = 7.414(2)\text{\AA}$ y $\beta = 127.5^\circ$, según Wheeler et al (1975). La forma α también es monoclinica. La estructura fue resuelta por Croatto et al, (1952) y afinada posteriormente por Frasson et al, (1959). Se describe como $P2_1/a$ con $Z = 2$.

Los parámetros cristalinos determinados por nuestro equipo (Haget et al, 1984) a partir de los datos de difracción de polvo a 293 K son: $a = 14.792(6)\text{\AA}$, $b = 5.839(2)\text{\AA}$, $c = 4.036(2)\text{\AA}$ y $\beta = 112.52^\circ$ (JCPDS nº 34-1987).

La forma β fue resuelta Housty et al, (1957) a 300 K. Es triclinica, $P\bar{1}$ con $Z = 1$, $a = 7.361(2)\text{\AA}$, $b = 5.963(12)\text{\AA}$, $c = 3.959(1)\text{\AA}$, $\alpha = 92.13(2)^\circ$, $\beta = 112.52(2)^\circ$ y $\gamma = 91.42(2)^\circ$.

La molécula que presenta una ligera desviación respecto a un plano ideal en la fase β , es perfectamente plana en las fases α y β , debido a un desorden de posición que podría aumentar al pasar de la fase α a la fase β . El origen de este desorden todavía está por determinar (Perstein et al, 1981).

Son muy numerosos los trabajos en los que se ha estudiado las tres fases del pDCB, utilizando diferentes espectroscopías. Sólo nombraremos los más recientes, debido a Figuiere et al, (1974), Ganguly et al, (1979) y Reynold et al, (1974).

También, se han realizado muchos estudios sobre las transiciones de estas fases, en los que se pone de manifiesto los problemas de metaestabilidad y cinética de tales transformaciones. La fase β puede mantenerse metaestable en el dominio de existencia de la

fase α e incluso en el de la forma γ , y lo mismo para la fase α . Esta metaestabilidad se ha aprovechado para establecer el espectro Raman de las tres fases (Ghelfenstein et al, 1971) y para determinar sus estructuras a una misma temperatura para compararlas entre sí (Wheeler et al, 1976). El gran inconveniente de esta metaestabilidad es que con frecuencia, estamos en presencia de una mezcla de fases; sin embargo, junto con el fenómeno de histéresis, son criterios suficientes para clasificar estas transiciones como de primer orden.

A esto se le añaden problemas de cinética. Todas las transiciones son muy lentas, en parte explicado por la proximidad de un punto triple a 301 K y 980 bars (Figuiere et al, 1974). La cinética está relacionada con el tamaño y calidad de los cristales; cuanto más perfecto y grande es el cristal, más alejada del equilibrio será la temperatura a la que se produce la transición. Así, puede darse el caso de que el pDCB funda en forma de α (Kitaigorodskii et al, 1965). En las muestras policristalinas, la transición está controlada por la nucleación en el interior de cada monocristal, lo que explica que el fenómeno se alargue cuando la muestra es policristalina.

Así, la definición de la energía y la temperatura de transición $\alpha \rightarrow \beta$, se ha realizado sobre cristales en forma de plaquetas preparadas por sublimación lenta a temperatura ambiente. La transición $\gamma \rightarrow \alpha$ se ha observado por análisis térmico siguiendo el protocolo experimental descrito en el apartado II.2.2. Los valores de temperaturas y entalpías de transición determinadas por Haget et al, (1984) y utilizados en este trabajo se hallan en la tabla III.2.

$T_{\gamma \rightarrow \alpha}(\text{K})$	$T_{\alpha \rightarrow \beta}(\text{K})$	$T_{\beta \rightarrow \text{L}}(\text{K})$
281.4	313.5	325.7 \pm 0.4
$\Delta H_{\gamma \rightarrow \alpha} (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H_{\beta \rightarrow \text{L}} (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$
1210 \pm 125	164 \pm 17	17740 \pm 180

Tabla III.2.: Temperaturas y energías de transición de las diversas fases del pDCB.

III.3.2- PARABROMOCLOROBENCENO

En un estudio realizado anteriormente en el seno de nuestro equipo por Labrador (1985), muestra que entre las temperaturas del nitrógeno líquido y su fusión, el

pBCB se presenta en una sólo fase monoclinica, $P2_1/a$ y con $Z = 2$; isomorfa a la fase α del pDCB. Igualmente demuestra que la miscibilidad entre estos dos compuestos es total.

Son numerosos los trabajos basados en diferentes técnicas dedicados a este compuesto, y en los que no se dan referencias de la existencia de otras fases. De ellos nombraremos sólo los más recientes: Pies et al, (1981), Weiss (1982) por NQR; Viennot et al, (1970), Kondilenko et al, (1972), Le Calvé et al, (1974), Parquier et al, (1976), Bellows et al, (1977) y Prasad et al, (1979) por espectroscopía Raman.

La existencia de cuatro posiciones generales en el grupo espacial $P2_1/a$, y la presencia de dos moléculas por celda elemental, implican que el centro de simetría esté situado en el interior del anillo bencénico, lo que se contradice con el hecho de que la molécula de pBCB presenta dos halógenos diferentes en posición para.

La estructura de este compuesto se conoce a partir del estudio realizado por Hendrichs (1933), mediante la difracción de Rayos X con monocristal (método de Weissenberg, cristal oscilante y rotatorio). Este autor determina el grupo $P2_1/a$ con $Z = 2$, y como solución a la contradicción anterior, sugiere que la simetría ha de ser estadística; es decir, que las posiciones de los halógenos en la estructura habrían de ser ocupadas aleatoriamente por cloro y por bromo, o bien que existiesen dos orientaciones equiprobables, de una molécula dada, separadas por 180° .

Posteriormente Klug (1947) confirma el grupo espacial, y afirma que sólo es posible una simetría estadística con el centro de inversión en el interior de la molécula promedio. No encuentra ninguna señal de difusión en el espectro de difracción y constata que su aspecto es compatible con una ocupación aleatoria de las posiciones de las halógenos de la molécula. El valor del enlace carbono-carbono es de 1.41Å y la distancia carbono-halógeno de $1.77 \pm 0.04\text{Å}$, próximo al valor medio de las distancias carbono-cloro y carbono-bromo dadas por Laszlo (1934) de 1.69Å y 1.88Å y por Croatto et al, (1952) de 1.64Å y 1.85Å .

Estudios posteriores de esta relación simetría-desorden, refuerzan las ideas de simetría estadística y desorden orientacional. Son trabajos realizados a través de espectroscopía Raman combinada con difracción de Rayos X (Kondilenko et al, (1972), Prasad et al, (1977), Prasad et al, (1979), Hess et al, (1982)) y por NQR (Pies et al, (1981), Weiss (1982)).

Los parámetros cristalinos a 293 K, la entalpía y temperatura de fusión determinados por Labrador et al, (1986), y adoptados por esta memoria son:

$a = 15.134(4) \text{ \AA}$, $b = 5.843(2) \text{ \AA}$, $c = 4.073(1) \text{ \AA}$, $\beta = 112.53(1)^\circ$, (JCPDS nº 36-1995),
 $T = 337.1 \pm 0.3 \text{ K}$, $\Delta H = 18570 \pm 140 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$.

III.3.3- PARADIBROMOBENCENO

Este compuesto tiene un comportamiento similar al pBCB, se presenta en una sólo fase sólida monoclinica. Sin embargo, algunos autores (Beck et al, (1906), Deffet (1940)) han descrito una transición de fase $\alpha \rightarrow \beta$ a 8.5°C .

Estudios realizados con RQN entre 196 K y 317.5 K por Fuke (1961), espectroscopía de neutrones entre 100 K y 330 K por Reynolds et al, (1972) y por espectroscopía Raman entre 40 K y 300 K por Bellows et al, (1978), no revelaron ninguna señal de polimorfismo en el pDBB.

El trabajo realizado por nuestro equipo (Maiga, 1983) mediante análisis térmico y difracción de Rayos X, ha demostrado que este compuesto se presenta en una sólo fase monoclinica, entre la temperatura del nitrógeno líquido y la fusión. Esta fase tiene simetría $P2_1/a$ con $Z = 2$, isomorfa a la fase α del pDCB (Bezzi et al, (1942) y Croatto et al, (1949)).

Los parámetros cristalinos determinados a 293 K por nuestro equipo son los siguientes: $a = 15.487(2)\text{\AA}$, $b = 5.836(2)\text{\AA}$, $c = 4.108(1)\text{\AA}$, $\beta = 112.74(1)^\circ$, (JCPDS nº 34-1985).

Desde el punto de vista energético, el único incidente es la fusión, que se sitúa a la temperatura de $359.6 \pm 0.3 \text{ K}$ y su entalpía es de $20220 \pm 510 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$.

III.3.4- PARACLOROIODOBENCENO

A partir de espectros de difracción de monocristal, por el método de Precesión, Britton (1976), muestra que el pCIB es isomorfo a los tres paradihalobencenos descritos anteriormente; a partir de las extinciones sistemáticas determina el grupo espacial $P2_1/a$ con $Z = 2$.

El estudio realizado por Prasad et al, (1977) de los espectros Raman desde -143°C hasta la fusión, no han dado muestras de un polimorfismo. Los trabajos realizados por nuestro equipo (Alcobé, 1986), también han confirmado la ausencia de polimorfismo entre las temperaturas de 293 K y su fusión.

Dada la multiplicidad del grupo espacial y la existencia de dos moléculas en la celda elemental, el centro de simetría ha de situarse en el centro del anillo bencénico. Por tanto, la estructura del pCIB, al igual que en el pBCB, está desordenada con el cloro y el yodo ocupando posiciones equivalentes al azar en el cristal, a pesar de la diferencia apreciable entre los tamaños del cloro y del yodo.

Este desorden estadístico ha sido estudiado por diversos autores, en muchos casos, paralelamente al pBCB. De ellos citaremos a Korshunov et al, (1974), Pasquier et al, (1976), Prasad et al, (1977) y Bellows et al, (1977), los cuales analizan la consecuencia de este desorden en los espectros Raman. En concreto observan una ampliación de las bandas de fonones, y los dos últimos autores hacen referencia a una mayor influencia del desorden en el pCIB respecto del pBCB, ya que se observa una mayor ampliación de las bandas en el pCIB y la aparición de una nueva, no observada en ningún otro p-dihalobeneno. Los resultados obtenidos por Pies et al, (1981) y Weiss (1982) a través de NQR confirman los anteriores.

Los parámetros cristalinos obtenidos por Alcobé (1986), los cuales adoptamos en esta memoria, a través de difracción de Rayos X por el método de polvo a 293 K, son: $a = 15.818(4)\text{Å}$, $b = 5.912(2)\text{Å}$, $c = 4.214(2)\text{Å}$, $\beta = 113.61(1)^\circ$, (JCPDS nº 37-2000).

En cuanto a la entalpía y temperatura de fusión, los valores son: $\Delta H = 16100 \pm 100 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $326.2 \pm 0.3 \text{ K}$.

III.3.5- PARABROMOIODOBENCENO

Es el compuesto del que se posee menor información bibliográfica de toda la serie de paradihalobenenos. La única referencia es el trabajo realizado por Prasad et al, (1977) del que hemos hecho mención repetidamente. Estos autores muestran que el espectro Raman del pBIB es similar, tanto en el número como en la posición de las bandas, a los del resto de la familia de paradihalobenenos obtenidos a la misma temperatura de 130 K, esceptuando al pDIB.

A través de la difracción de Rayos X por el método de precesión, determinan el isomorfismo de este compuesto con los demás derivados del benceno; las extinciones sistemáticas indican un grupo espacial $P2_1/a$.

Los parámetros cristalinos y temperatura de fusión obtenidos por estos autores son: $a = 14.96\text{Å}$, $b = 5.89\text{Å}$, $c = 4.25\text{Å}$, $\beta = 99.1^\circ$ y 363.7 K .

Estos valores muestran un buen acuerdo con los obtenidos en esta memoria. Se han realizado diversos análisis térmicos, desde 293 K hasta la fusión del pBIB, los cuales han confirmado la ausencia de transiciones polimórficas en este margen de temperatura. La entalpía y temperatura de fusión son, respectivamente, $18840 \pm 130 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $363.2 \pm 0.3 \text{ K}$.

Los espectros de difracción de Rayos X obtenidos por el método de polvo cristalino a 293 K, han sido totalmente indexados con una celda monoclinica, de simetría $P2_1/a$, y cuyos parámetros cristalinos son: $a = 16.196(6) \text{ \AA}$, $b = 5.872(3) \text{ \AA}$, $c = 4.233(2) \text{ \AA}$, $\beta = 113.86(2)^\circ$.