

ACTA GEOLOGICA HISPANICA

INSTITUTO NACIONAL DE GEOLOGIA
(CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS)

Año V - N.º 2

Marzo - Abril de 1970

Depósito legal: B. 6661-1966

Comportamiento térmico del nitro, KNO_3 (Sal de piedra)*

por JOSÉ M.^a AMIGÓ (**)

RESUMEN

Se da una visión de conjunto de aquellas hipótesis que permiten seguir la evolución de los fenómenos térmicos que tienen lugar durante la transformación reversible $\beta\text{-KNO}_3 \rightleftharpoons \alpha\text{-KNO}_3$.

SUMMARY

A general view of those hypothesis that let us follow the evolution of thermal phenomena in the reversible transformation $\beta\text{-KNO}_3 \rightleftharpoons \alpha\text{-KNO}_3$ is given.

DATOS CRISTALOGRAFICOS

El nitro o sal de piedra (KNO_3) es uno de los nitratos más abundantes. En general se presenta en agregados aciculares y capilares, en eflorescencias finamente pulverulentas y en costras granudas. Raramente cristalizados, los cristales artificiales muestran por su forma y ángulos gran semejanza con el aragonito.

Cristaliza en el sistema rómbico. La estructura es isotípica de la del aragonito (1). Pertenece al grupo espacial $Pbnm$ (2), siendo las dimensiones de la celda fundamental las siguientes:

$$\begin{aligned} a &= 9,17 \text{ \AA} & Z &= 4 \\ b &= 6,45 \\ c &= 5,42 \end{aligned}$$

Los cristales de nitro (KNO_3) son pseudohexagonales, con desarrollo de las caras (110) y (100), y se presentan en general coronados por las caras del prisma {101} (3). Los cristales se caracterizan por el desarrollo de la zona [010]. Exfoliación según (011) casi perfecta; según (010) claramente buena; también según (110).

Groth (3) observó que el ángulo $(101) \wedge (\bar{1}01)$ crecía $44'$ al aumentar la temperatura $100^\circ C$, mientras que el $(110) \wedge (\bar{1}10)$ permanecía constante. Lonnapan (4) estudió la dilatación térmica del KNO_3 en el intervalo de temperaturas comprendido entre 30 y $100^\circ C$. El estudio no pudo extenderse a temperaturas más altas, por el hecho de que a $128^\circ C$, el cristal presenta un cambio polimorfo. A esta temperatura aparece la fase I, de simetría romboédrica y grupo espacial $R\bar{3}m$ (5), con estructura tipo calcita. El proceso no es enteramente reversible, pues, por enfriamiento, esta fase cambia alrededor de los $124^\circ C$ en una fase metaestable o fase III, que es ferroeléctrica (6). Por último Amorós estudió el comportamiento térmico del nitro, KNO_3 , a bajas temperaturas (-170 a $+20^\circ C$), calculando las traslaciones fundamentales del KNO_3 a baja temperatura y a temperatura ambiente, así como los correspondientes a Lonnapan, a alta temperatura (tabla I).

TABLA I

	$-170^\circ C$	$20^\circ C$	$100^\circ C$
a	9,17 Å	$9,20 \pm 0,01$ Å	9,23 Å
b	6,27	$6,43 \pm 0,01$	6,53
c	5,41	$5,45 \pm 0,01$	5,46

(*) Este trabajo ha sido realizado parcialmente con una beca de la Fundación "Juan March" y con la Ayuda para el Fomento de la Investigación en la Universidad.

(**) Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Barcelona.

Igualmente aplicó la teoría de Hartman (8), descripción de estructuras cristalinas por vectores de cadenas de enlace periódicos (vectores PBC), al estudio de la estructura del KNO_3 calculando las direcciones de los vectores PBC.

La estructura del nitro, KNO_3 , se caracteriza desde el punto de vista zonal por la gran diferencia de las energías de las zonas [100] y [010] ([001] es similar a esta última) (9).

Los coeficientes de dilatación del nitro, KNO_3 , las alta y baja temperaturas determinados por Lonnapan y Amorós se consignan en la tabla II.

TABLA II

Coefficientes	Eje	Alta (Lonnapan)	Baja (Amorós)	Energía de zona $e/\text{Å}$
$\alpha_{11} \cdot 10^6$	100	22,0	16,9	-0,45
$\alpha_{22} \cdot 10^6$	010	182,6	131,3	-0,016
$\alpha_{33} \cdot 10^6$	001	23,5	21,3	-0,35

La dirección de máxima dilatación coincide con el eje [010]. Estructuralmente esta dirección coincide con la zona de energía máxima del cristal. Por otra parte, la zona de dilatación mínima coincide con el plano (010), donde los coeficientes principales α_{11} y α_{22} son casi iguales. El valor de la energía de la zona es también equivalente, lo que explica además la pseudo-hexagonalidad del cristal según [010].

La forma espacial del grupo NO_3 , discoidal y plano condiciona los cambios estructurales que tienen lugar en el nitro al ser sometido a un tratamiento térmico. Todos los grupos NO_3 se apilan paralelamente a (010), con lo que la estructura responde a un tipo en capas (7).

TRABAJO EXPERIMENTAL

a) *Roentgenografía*

Se ha utilizado un difractómetro Philips PW 1010, equipado con un tubo PW 1016, con ánodo de Cu, goniómetro vertical PW 1050 y panel electrónico registrador PW 1057.

Cuando se ha trabajado con pequeñas cantidades de muestra se ha utilizado una cámara Debye-Scherrer, marca Philips.

b) *Análisis térmico diferencial*

Se ha utilizado un "Dita Furnace Type II", marca A. R. Bolton & Co. Ltd., de horno horizontal, que presenta una gama potencial de trabajo comprendido entre temperatura ambiente y 1.100 °C. La velocidad de calentamiento es de 10 °C/mn. El tra-

tamiento térmico se ha realizado a atmósfera ambiente. Los termopares son de Cr-Al.

RESULTADOS OBTENIDOS

a) *Roentgenografía*

El nitrato potásico ha sido identificado por difracción de rayos X (tabla III). Igualmente se han obtenido los diagramas Debye-Scherrer correspondientes a la misma muestra a temperatura ambiente y calentada a 150 y 300 °C, respectivamente. Los diagramas obtenidos son idénticos a los de la tabla III, lo cual demuestra la reversibilidad de la transformación.

TABLA III

a) d (Å)	Ir	b) d (Å)	Ir	hkl
4,646	10	4,66	23	110
4,575	7	4,58	11	020
3,763	80	3,78	100	111
3,723	58	3,73	56	021
3,206	3	3,215	5	002
3,024	100	3,033	55	012
2,758	40	2,763	28	102
2,698	7	2,707	17	200
2,6415	69	2,647	55	112
2,6270	67	2,632	20	022
2,4045	5	2,409	7	211
2,3620	3	2,367	4	122
2,3265	5	2,332	9	220
2,1890	25	2,192	41	221
2,1560	16	2,159	20	041
2,0670	7	2,071	13	202
2,0445	14	2,050	18	132
1,9411	34	1,947	24	113

a) Diagrama n.º 1.211-3. Condiciones experimentales: Radiación $\text{K}\alpha\text{Cu}$; $\lambda = 1.54178 \text{ Å}$; filtro: Ni; KV, 40; mA, 20; RM, 16×1 ; Vent. $1^\circ-0, 1-1^\circ$; barrido a partir de $2\theta = 18^\circ$.

b) Nitrato potásico (nitro), KNO_3 ; Radiación Cu; $\lambda = 1.5405 \text{ Å}$; ASTM: 5-0377.

b) *Análisis térmico diferencial*

El termograma del nitro, KNO_3 (fig. 1) realizado al aire está caracterizado por un máximo endotérmico que se inicia a 110 °C, presentándose el máximo a 130 °C.

Si observamos la curva de enfriamiento, correspondiente al anterior calentamiento, veremos la formación de dos máximos que se presentan entre 125 y 100 °C.

Un posterior calentamiento de la misma muestra,

demuestra que el cambio que se ha producido en la muestra es reversible, ya que el máximo endotérmico es el mismo del anterior calentamiento.

CONSIDERACIONES A LOS RESULTADOS OBTENIDOS

El análisis térmico diferencial pone de manifiesto muy claramente la reversibilidad de la transformación r6mbico \rightleftharpoons rombo6drico, a 125-130 °C. Al enfriar, habiendo calentado la muestra por encima de los 200 °C, en el termograma se nos presentan dos m6ximos en-

Todos los autores est6n de acuerdo en que el nitrato pot6sico presenta entre 125-130 °C una transformaci6n polim6rfica reversible en la que la forma r6mbica (forma II o β -KNO₃) pasa a la forma rombo6drica (forma I o α -KNO₃).

Ahora bien, la presencia de dos m6ximos endot6rmicos entre 125 y 100 °C ha sido interpretado por un gran n6mero de autores como la posibilidad de aparici6n de una forma intermedia (forma III o γ -KNO₃) dando lugar a diversas hip6tesis (10), (11), (12), (13), (14). Ninguna de ellas explica claramente el mecanismo que tiene lugar, por lo que la conclusi6n a que se llega es que es muy dif6cil interpretar el paso I \rightarrow III.

6ltimamente, Mazi6res (15) ha vuelto otra vez a la interpretaci6n de esta transformaci6n polim6rfica, aplicando la t6cnica del microan6lisis t6rmico diferencial (16). Este m6todo dado su alto poder resolutivo, es de gran inter6s en el estudio de dichas transformaciones polim6rficas.

Mazi6res (15) distingue dos casos: que la temperatura de calentamiento del nitrato pot6sico no haya sobrepasado los 150 °C o que se haya llegado cerca de los 200 °C. En el primer caso, al enfriar se efect6a el proceso I \rightarrow II; en el segundo, el proceso I \rightarrow III \rightarrow II.

En un posterior trabajo intentaremos, mediante la t6cnica de difracci6n de rayos X a alta temperatura, poner de manifiesto el mecanismo de dicha transformaci6n.

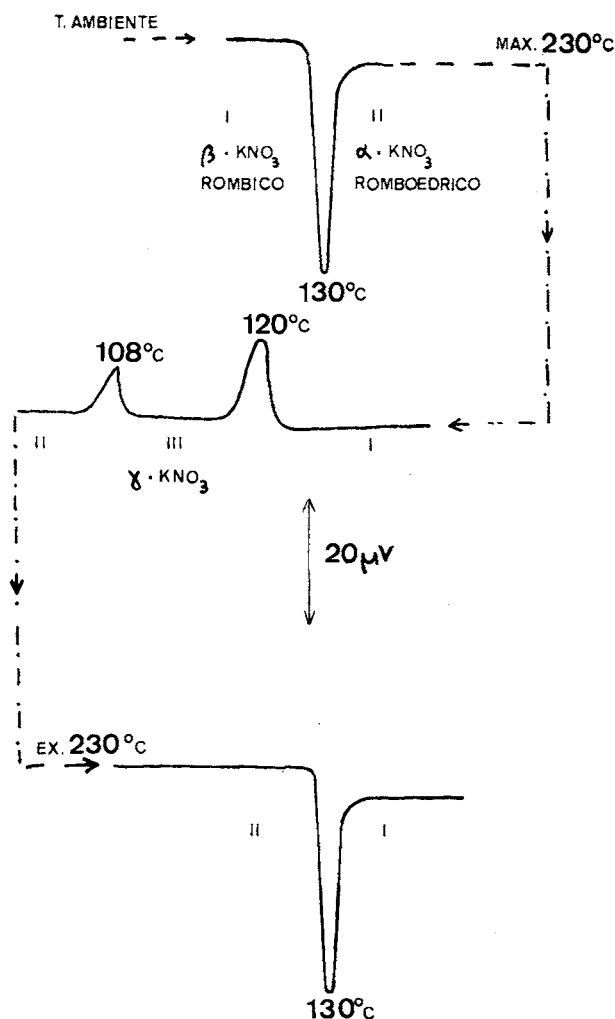


FIG. 1. -- Reversibilidad de la transformaci6n β NO₃K \rightleftharpoons α NO₃K.

dot6rmicos entre 125 y 100 °C, los cuales podr6an explicarse como una consecuencia de la anisotropia t6rmica que, como se ha observado en el apartado correspondiente a la dilataci6n t6rmica, presenta el nitrato pot6sico.

BIBLIOGRAFÍA

1. EDWARDS, D. A. (1931): *Z. Kristallogr.*, 80, 154.
2. WYCKOFF, R. W. G. (19): *Crystal Structures*, II, 11.
3. GROTH, R. (1908): *Chemische Kristallographie*, 2, 74.
4. LONNAPAN, M. A. (1955): *Proc. Indian Acad. Sci.*, 41, 239.
5. TAHVONEN, P. E. (1947): *Ann. Acad. Scient. Fennicae*, AI, 44, 126.
6. SAWADA, S.; NOMURA, S., y FUJII, S. (1948): *J. Phys. Soc. Japan*, 13, 1549.
7. AMOR6S, J. L.; GUTI6RREZ, M., y CANUT, M. L. (1964): *Bol. R. Soc. Espa6ola Hist. Nat. (G)*, 62, 23.
8. HARTMAN, P. (1953): Relations between structure and morphology of crystals. *Tesis doctoral*. Universidad de Groningen.
9. MADELUNG, E. (1918): *Phys. Zs.*, 19, 524.
10. KRACEK, F. C. (1930): *J. Phys. Chem.*, 34, 225.
11. LEONAHRT, J., y BORCHERT, W. (1936): *Naturwiss.*, 24, 412.
12. BORCHERT, W. (1936): *Z. f6ur Krist.*, 95, 28.
13. BARTH, F. W. (1939): *Z. Physik Chem.*, B 43, 443.
14. MIEKK-OJA, H. (1941): *Ann. Acad. Scient. Fennicae*, AI, 7.
15. MAZI6RES, CH. (1961): 6tude sur microchantillons, des phenom6nes thermiques li6s aux transformations structurales. *Tesis doctoral*. Universidad de Par6s.
16. MAZI6RES, CH. (1964): *An. Chem.*, 36, 602.