

2/23

R.18896

COMPLEJOS ORGANICOS DE SILICATOS, COMPORTAMIENTO

=====

TERMICO Y ESTRUCTURA.

=====

BIBLIOTECA DE LA UNIVERSIDAD DE GRANADA	
GRANADA	
N.º Documento	613414380
N.º Copia	15351154

Visado en Granada el día
de Junio de 1966
EL DIRECTOR

MEMORIA presentada para aspirar
al grado de DOCTOR EN CIENCIAS
por
PURIFICACION FENOLL HACH-ALI

Granada, Junio de 1966

Fdo.: Juan L. Martín Vivaldi

Quiero expresar mi sincero agradecimiento a mi maestro el Prof. D. Juan L. Martín Vivaldi, que con su acertada labor de dirección y consejo ha hecho posible la realización de este trabajo.

A la Estación Experimental del Zaidín del C. S. I. C., en cuyos laboratorios se realizó todo el trabajo experimental.

Finalmente agradezco las ayudas recibidas de la Comisaría General de Protección Escolar y Asistencia Social y de la Comisión de Ayuda a la Investigación en la Universidad que han contribuido a la realización de ésta Tesis.

INDICE
=====

	<u>Páginas</u>
Abreviaturas.	7
I. - <u>Introducción</u>	
1. - Objeto del trabajo	8
2. - Generalidades acerca de los compuestos de inclusión.	
3. - Estructura de los silicatos laminares y de las hormitas ..	13
4. - Formación, estructura y comportamiento de los compues tos de inclusión de moléculas orgánicas en silicatos.	
4. (1). - Métodos de preparación y técnicas de estudios	23
4. (2). - Estructura y mecanismo de la formación	26
4. (3). - Energética y comportamiento de los compuestos de in clusión en silicatos	46
5. - El Análisis Térmico Diferencial como calorímetro. Otros métodos calorimétricos	71
II. - <u>Material y Métodos Experimentales</u>	
1. - Materiales empleados y preparación de las muestras	73
2. - Métodos experimentales	74
III. - <u>Resultados Experimentales y Discusión</u>	
1. - Normalización y calibrado del A. T. D. para medidas ca- lorimétricas	79

	<u>Páginas</u>
2. - Calores de vaporización de alcoholes y aminas normales alifáticas	90
3. - Características de los silicatos y moléculas orgánicas empleadas	95
4. - Superficie específica de la sepiolita	100
5. - Calores de desorción de alcoholes y aminas en función del tipo de arcilla y catión de cambio.	
5. (1). - Complejos de montmorillonita sódica - etilenglicol	106
5. (2). - Solvato de vermiculita magnésica con H ₂ O	112
5. (3). - Complejo vermiculita magnésica - etilenglicol	116
5. (4). - Complejo sepiolita cálcica - etilenglicol	122
5. (5). - Complejos de montmorillonita sódica con alcoholes normales alifáticos	126
5. (6). - Complejos de montmorillonita potásica con alcoholes normales alifáticos	130
5. (7). - Complejos de montmorillonita cálcica con alcoholes normales alifáticos	134
5. (8). - Complejos de vermiculita magnésica con alcoholes normales alifáticos	139
5. (9). - Complejos de sepiolita cálcica con alcoholes normales alifáticos	143
5. (10). - Complejos de montmorillonita sódica con aminas normales alifáticas	152

	<u>Páginas.</u>
5. (11). - Complejos de montmorillonita potásica con aminas normales alifáticas	156
5. (12). - Complejos de montmorillonita cálcica con aminas normales alifáticas	159
5. (13). - Complejos de vermiculita magnésica con aminas normales alifáticas	163
5. (14). - Complejos de sepiolita cálcica con aminas norma- les alifáticas	167
6. - Situación de las moléculas orgánicas.	
6. (1). - Complejos de montmorillonita con alcoholes y ami- nas.....	170-181
6. (2). - Complejos de vermiculita con alcoholes y aminas....	193-197
6. (3). - Complejos de sepiolita con alcoholes y aminas	202-205
6. (4). - Complejos de montmorillonita y vermiculita con oc- tanol, octilamina y hexadecilamina . <i>et. ex. ceto.</i>	207
7. - La oxidación del NH_4^+ de cambio y de las moléculas or- gánicas adsorbidas.	218
8. - Las curvas de A. T. D. de los complejos orgánicos de arcillas como método de identificación	224
IV. - <u>Conclusiones</u>	227

	<u>Páginas</u>
V. - <u>Apéndice</u>	234
VI. - <u>Agradecimiento</u>	238
VII. - <u>Bibliografía</u>	239

ABREVIATURAS

=====

- A. T. D.** : Análisis Térmico Diferencial.
- A. T. G.** : Análisis termogravimétrico.
- C. C. C.** : Capacidad de cambio de cationes.
- E. G.** : Etilenglicol
- H. R.** : Humedad relativa.
- Mont.** : Montmorillonita.
- m. s.** : Muestra seca.
- m. h.** : Muestra húmeda.
- P. E.** : Punto ebullición.
- P. m.** : Peso molecular.
- R₃-OH, R₄-OH, etc.** : Propanol, butanol, etc.
- R₃-NH₂, R₄-NH₂, etc.** : Propilamina, butilamina, etc.
- Sep.** : Sepiolita.
- T. E.** : Temperatura ebullición.
- T. D.** : Temperatura desorción.
- Verm.** : Vermiculita.

I. - INTRODUCCION.

I. 1. * OBJETO DEL TRABAJO

I.- 4 OBJETO DEL TRABAJO

Uno de los temas actuales de gran interés en la investigación en Silicatos es el de estudiar los compuestos de adsorción o inclusión de estos con moléculas orgánicas.

Llegar al conocimiento de la situación de las moléculas incluidas y a la energética de los complejos, aparte su interés teórico y técnico, presenta, desde el punto de vista de los silicatos, el conseguir un método valioso para su identificación y para deducir sus características estructurales y cristaloquímicas.

Una de las técnicas que ha dejado sentir su impacto es la de Análisis Térmico Diferencial mediante la obtención de curvas térmicas de silicatos asociados a compuestos orgánicos.

De nuestra experiencia y de los resultados la bibliografía se puede comprobar la variabilidad que presentan dichas curvas térmicas. Ello nos animó a iniciar una investigación sobre el comportamiento térmico de los compuestos de adsorción o inclusión de silicatos con moléculas orgánicas, eligiendo algunos tipos de silicatos y estudiando en cada caso la influencia de la longitud de la cadena carbonada, tipo de grupo polar, y catión de cambio del silicato y tipo del silicato.

Se inició este estudio con dos tipos de silicatos laminares de diferente carga reticular (montmorillonita y vermiculita) y uno fibroso (sepiolita), con sodio,

calcio, magnesio, potasio y amonio, como cationes de cambio. Como moléculas orgánicas se han elegido las series homologas de los alcoholes y aminas normales monosustituidos, así como etilenglicol, por ser este de general aplicación en la identificación de silicatos por difracción de Rayos X. El presente estudio, tenía pues por objetivo inicial estudiar las curvas térmicas obtenidas en función de las variables elegidas.

Para ello fué necesario sin embargo hacer un estudio previo de las variables de que depende la reproducibilidad de las curvas térmicas en nuestro equipo de A. T. D. Los resultados obtenidos resultan de interés general para la técnica de A. T. D. y se presentan en primer lugar como una contribución al mejoramiento de la misma.

Las diferencias encontradas en los efectos endotérmicos de las curvas de los complejos nos sugirieron la posibilidad de que la técnica empleada nos podría orientar acerca de la situación de la molécula polar en el complejo de adsorción. Por ello se calibró el equipo para obtener medidas calorimétricas.

Aunque otras técnicas son actualmente más poderosas, y están más perfeccionadas presentamos los resultados de calores de desorción obtenidos y se comparan con los resultados que suministran las técnicas calorimétricas estáticas por medida de calores de inmersión de silicatos en líquidos orgánicos.

Tuvo también que tomarse en consideración la oxidación de las moléculas desorbidas térmicamente y del amoniaco desprendido en la descomposición de los silicatos laminares saturados con catión amonio. Movidos por el interés de los resultados obtenidos en el segundo de los aspectos de la oxidación mencionados se presentan e interpretan experiencias sobre la oxidación del amoniaco en fun-

ción del tipo de arcilla amónica y otros variables de la técnica experimental.

Otro aspecto del problema resulta de la preparación de los complejos por desorción de muestras saturadas previamente con un exceso de líquido orgánico polar y del estudio de los mismos por difracción de Rayos X. Los resultados obtenidos no concuerdan en todos los casos con los de otros autores y por ellos se proponen algunos modelos para la estructura de los complejos obtenidos.

La dificultad del problema y la carencia de algunas técnicas experimentales han impedido el poder asegurar, de modo indudable en este primer estudio algunos de los puntos abordados.

El presente trabajo representa por tanto una contribución a los siguientes puntos:

- a) Algunos factores que modifican la linealidad y sensibilidad de los registros de A. T. D.
- b) Calibrado del A. T. D. para ser usado como calorímetro.
- c) Medidas por A. T. D. de calores de vaporización.
- d) Estudio de la descomposición de arcillas amónicas y oxidación del amonio desprendido.
- e) Estructura de los compuestos de inclusión de moléculas orgánicas sencillas en silicatos.
- f) Comportamiento térmico de estos compuestos de inclusión y energía de enlace de las moléculas orgánicas en los mismos.
- g) Diferencias estructurales entre las diferentes láminas de un mismo silicato laminar.

En lo referente al comportamiento térmico representa este trabajo una primera aproximación y por ello los resultados calorimétricos cuantitativos deducidos para las energías de enlace entre las moléculas orgánicas y los silicatos deben interpretarse en el sentido de órdenes de magnitud, hasta que las técnicas experimentales actualmente en vías de instalación (Cromatografía de Gases, Análisis elemental Orgánico, Calorimetría estática, "Oscillation-heating" etc.) nos permita asegurar de modo inequívoco los resultados.

Por otra parte la continuación de estas investigaciones está prevista en el sentido de estudiar con mayor detalle y precisión cada uno de los problemas planteados y por otra parte extender el estudio térmico a moléculas orgánicas más complejas y a nuevos tipos de silicatos capaces de formar complejos.

Señalamos que la introducción al tema de trabajo ha sido tratada desde un punto de vista lo más general posible ya que cada investigador se ha dedicado a utilizar los antecedentes inmediatamente relacionados con su problema sin relacionar otros aspectos que, sin embargo, están íntimamente ligados y pueden ofrecer luz al difícil problema de la mecánica de la formación y energética de los compuestos de inclusión. Por ello dicha introducción representa una puesta al día del tema, desde distintos puntos de vista, que faltaba en la bibliografía.

Finalmente advertimos que algunos de los puntos abordados han necesitado cálculos e hipótesis auxiliares que, para no interrumpir la línea esencial

del tema, se han colocado al final en forma de apéndices pero que en diversos casos representan cálculos y puntos de vista originales y son un aspecto más de la contribución al tema de investigación realizado.

**I. 2. - GENERALIDADES ACERCA DE LOS COMPUESTOS DE
INCLUSION.**

=====

I. 2. - Generalidades. - Aunque nuestra investigación se refiere a la unión de moléculas orgánicas con silicatos, conviene recordar que es bien conocido en el campo de la química orgánica el tipo de compuestos denominados "combinaciones de inclusión" (Cramer 1952) o compuestos moleculares (Powell 1950) entre los que se encuentran los aductos de urea, y tiourea, cuya estructura viene condicionada a la formación de redes con huecos en los que puede alojarse la molécula huésped. Dentro del mismo tipo de compuestos existen otros casos como en las ciclodextrinas (Freudenberg 1950) en las que los huecos o anillos preexisten en la molécula incluyente y las cavidades resultan de la disposición centrada de los anillos dando lugar a la formación de los canales. El tamaño del anillo condiciona la posibilidad de alojar benzol, naftalina, etc. dando lugar a lo que Cramer ha llamado una "Serie homóloga de cavidades". Dichos compuestos existen solo en estado sólido, pero ya en las dextrinas la estructura existe en disolución. Un paso más en el aprisionamiento de moléculas huésped en un incluyente es el de las combinaciones denominadas clatratos (del latín, clatratus=cerrojo) en las que en lugar de situarse en canales lo hacen en recintos cerra-

dos a modo de jaula, como el caso de la hidroquinona al recristalizar de metanol. Otro tipo de combinaciones, íntimamente relacionadas con las anteriores, son las que se denominan "sorbatos" y que se presentan en las sustancias coloidales. Algunos coloides presentan el fenómeno de hinchamiento, mediante el cual las moléculas adsorbidas se introducen entre las macromoléculas. Tal es el caso del caucho en benzol o la celulosa en álcalis.

Dentro de la misma línea de compuestos están la admisión de colorantes en una fibra de celulosa y los aductos azules de iodo y almidón. Posiblemente deben incluirse también entre los compuestos de inclusión las combinaciones de muchas albúminas que explicaría los antígenos y anticuerpos.

Semejante a las anteriores son las combinaciones que muchos compuestos inorgánicos dan con el agua, líquidos orgánicos, gases, etc. La diferencia fundamental estriba en que el canal o la cavidad preexiste, bien con la dimensión apropiada (zeolitas, ultramarinas, sepiolita) o bien modificando sus dimensiones según el tamaño de la molécula y de acuerdo con la energía del complejo, (Micas, montmorillonita, vermiculita, sulfato cálcico, grafito). Muchas de estas sustancias presentan un comportamiento coloidal semejante al de las moléculas orgánicas antes mencionadas dando lugar al fenómeno de hinchamiento y a la formación de sorbatos.

Su aplicación al estudio de configuraciones moleculares, separación de compuestos, etc, es en muchos casos similar.

Es por ello que hemos querido hacer aquí este breve resumen para llamar la atención de que una excesiva especialización puede hacer ignorar hechos a cada grupo de investigadores, privándoles de las enseñanzas que para unos u otros puede derivarse de cada campo de trabajo.

Como resumen de lo que antecede podemos denominar a todos ellos "compuestos de inclusión" ya que la molécula huésped no queda unida por energéticos enlaces covalentes, sino que en general se trata de fuerza de dipolo o fuerzas residuales, y puente de hidrógeno. Todos ellos tienen además de común la importancia del tamaño y configuración de la molécula en la formación del compuesto.

Podemos decir que la formación de los compuestos de inclusión requiere:

- a) El incluyente tiene que presentar cavidades, bien preexistentes, (dex--trinas, sepiolita) o que aparecen en la estructura cristalina al formar el complejo (aductos de urea).
- b) En el caso de "formación" de una red no preexistente, el tamaño de la molécula juega el papel fundamental en la formación del complejo, (aductos de urea, tiourea, etc.)
- c) En el caso de "deformación" de una red preexistente (hinchamiento de silicatos laminares, yeso, grafito, etc.) la energía del sistema "incluyente-molécula huésped" juega el papel fundamental.

- d) En el caso de inclusión en una red preexistente de dimensiones fijas, son probablemente el tamaño y la configuración molecular los factores dominantes.
- e) En la formación de un compuesto de inclusión juega no solo el tamaño del incluyente y molécula huésped, y la energía del sistema, sino la posibilidad de deformación de dicha molécula.

Antes de entrar en el caso de los compuestos que nos ocupan, damos en la Tabla 1, un resumen general de los compuestos de inclusión. Se excluyen de ella otros derivados orgánicos de los silicatos, por tratarse ya de verdaderos compuestos en sentido químico y que han sido estudiados por Berger (1941), Deuel (1950 á 1953), Martín-Vivaldi y Hendricks (1952), Martín-Vivaldi y Pino Vazquez y Cano Rojas (1956) (1956), Ekka y Fripiat (1957) y Uytterhoeven (1962).

TABLA 1

COMPUESTOS DE INCLUSIÓN

A) HUECOS NO PREEXISTENTES

1. - Inclusión en canal

<u>Incluyentes</u>	<u>Huesped</u>
Urea	Cadenas alifáticas, con varias función químicas, Schlenk (1949).
Tiourea	Compuestos cíclicos y con cadenas ramificadas. Schlenk (1951)
Ácidos colicos	Ácidos grasos, hidrocarburos, Kratky y Giacomello (1936).
Dinitro-difenilo.....	Difenil-derivados. Rapson, Souder y Theal-Stewart, (1946).

2. - Inclusión en recintos.

<u>Incluyente</u>	<u>Huesped</u>
Hidroquinona	Cl ₂ , SO ₂ , CNH, CO ₂ , etc. Palla (1947).
Niquel-diciano-arsina-benzonol..	Benceno, Tiofeno, Pirrol, etc. Powell. (1949)
Hidratos de gases	CH ₄ , C ₂ H ₆ , Cl ₂ , gases nobles. Stackelberg. (1949).

B) HUECOS PREEXISTENTES EN LA MOLECULA

Cicloextrinas (canal)	Hidrocarburos, Iodo, alcoholes, colorantes aromáticos, etc. Freudenberg. (1950).
Almidón (canal)	Iodo, Cramer, (1951, 1952).

TABLA 1 (continuación)

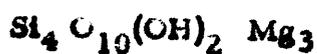
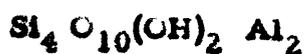
C) HUECOS PREEXISTENTES EN LA MACROMOLECULA.

Zeolitas (canal, capas)	Sales fundidas, gases, C_1NH_4 , moléculas orgánicas, hidrocarburos. Barrer (1944).
Sepiolita, Palygorskita (canal)	n-parafinas, alcoholes, etc. Neederbragt (1949), Barrer, (1944), Robertson (1957), etc.
Montmorillonita (capas)	Agua, cationes orgánicas, moléculas orgánicas, sales minerales. Bradley, (1945), MacEwan (1948), Hendricks (1941), etc.
Micas (capas)	Moléculas orgánicas polares, cationes orgánicas. Weiss (1963).
Vermiculita (capas)	Etilen glicol, cationes orgánicas, sales minerales. Bradley (1945) - Walker (1947), (1951) Weiss (1956) Norrish (1963), etc.
Acido grafitico (capas)	Alcoholes y aminas. Cano y MacEwan (1955), Cano y Ramirez (1961).
Halosita (capas)	Etilen glicol, agua. MacEwan (1948) Caillere (1950) Sand y Comer (1955)
Yeso	Etilen glicol. Cano (1955).
α -hidróxido de cinc	Etilen glicol, acetonitrilo, agua. MacEwan (1949)
Polimetafosfatos	Alcoholes, aminas, acetonitrilo, et Weiss (1958, 1960, 1961), etc.

**I. 3. - ESTRUCTURA DE LOS SILICATOS LAMINARES Y DE LAS
HORMITAS.**

I. - 3. - Estructura de los silicatos Laminares y de las Hormitas.

La solvatación de los silicatos utilizados en nuestras investigaciones es función de su estructura. Esto ha sido descrito con detalle en diversas publicaciones (Grim, 1953, Marshall, 1949, Brown, 1961, Bragg, 1965, etc). En el estado actual de nuestro conocimiento la montmorillonita, vermiculita y sepiolita son silicatos laminares de capas 2:1, basadas por tanto en la estructura del talco y la pirofilita, con la diferencia de que en vez de las fórmulas estructurales:



existen sustituciones isomórficas en los silicios tetraédricos y en los cationes que ocupan lugares octaédricos dando al retículo una carga compensada por los cationes interlaminares.

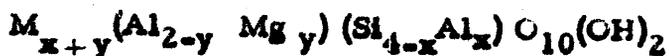
La presencia de estas cargas en las laminillas y la de los cationes de cambio, justifica la solvatación interlaminar y con ello la variación del espaciado según \vec{c} .

La sepiolita, como la atapulgita, además de las sustituciones indicadas, presenta una capa tetraédrica en la que a intervalos regulares (Nagy y Bradley (1955) y Brauner y Preisinger (1956), los tetraedros de sílice invierten su posición, dando lugar a que las láminas, continuas en el caso de la montmorillonita y vermiculita, se interrumpen periódicamente originando una estructura en canales cuyo espaciado es invariable.

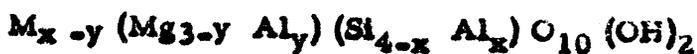
Los esquemas estructurales de los silicatos mencionados se dan en

las figuras 1, 2, 3 y 4.

Montmorillonita y vermiculita difieren esencialmente en que, la primera, en el caso más frecuente, es un mineral dioctaédrico, con una de las siguientes fórmulas estructurales límites (para media celdilla):



en donde $(x+y)$ varía entre 0.3 y 0.5, es decir con una carga por celdilla del orden de 0.5 - 1.2, (Foster, 1951). La vermiculita es generalmente trioctaédrica con una fórmula estructural



y por tanto con una carga por celdilla del orden de 1.6

Como resultado de ello, la montmorillonita presenta un espaciado variable, muy sensible a la humedad relativa, mientras que la mayor carga de la vermiculita y la presencia de iones magnesio interlaminados hace que las dimensiones según \vec{c} permanezcan estables en un amplio margen de humedades relativas.

Las dimensiones de la celdilla unidad son:

Montmorillonita

$$a = 5.2 \text{ \AA}$$

$$b = 9.2 \text{ " } \quad (\beta = 97^\circ)$$

$$c = 9.6 \text{ " (variable)}$$

Vermiculita

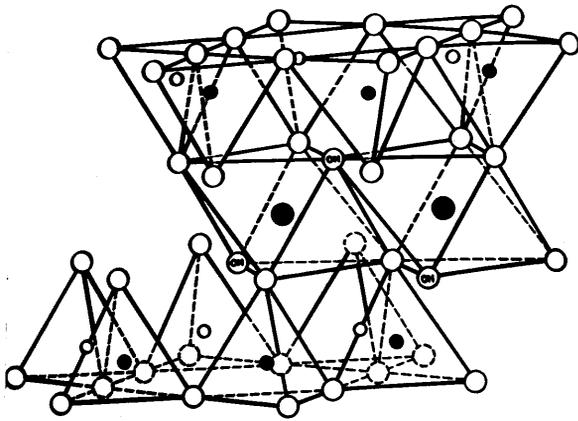
$$a = 5.33 \text{ \AA}$$

$$b = 9.18 \text{ " } \quad (\beta = 97^\circ)$$

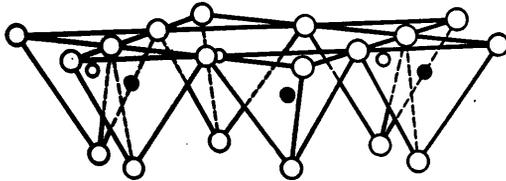
$$c = 9.6 \text{ "}$$

Estas dimensiones se modifican ligeramente con la composición química de las capas tetraédricas y octaédrica (Brändley y MacEwan (1953)).

Ambos son silicatos de espaciado interlaminar accesible, en el que

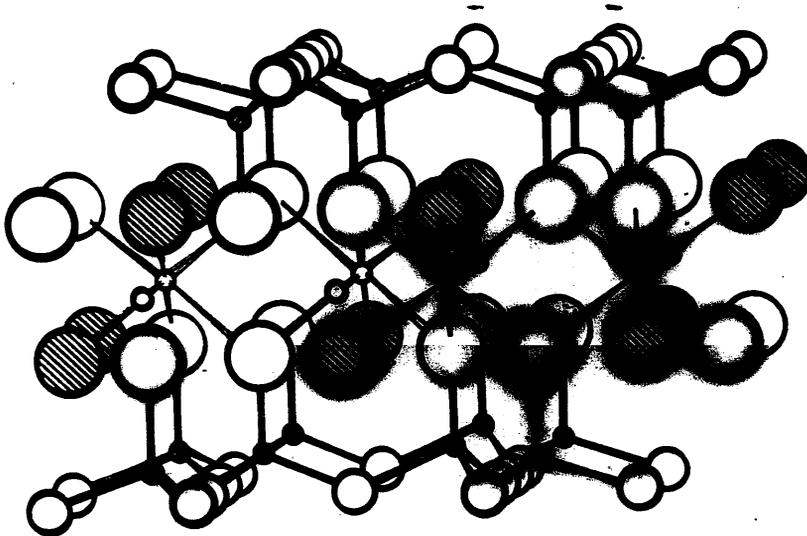


Exchangeable Cations
nH₂O



○ Oxygens ⊖ Hydroxyls ● Aluminum, iron, magnesium
○ and ● Silicon, occasionally aluminum

Fig. 1



6O
4Si

4O₂OH

4AlM₃

4O₂OH

4Si
6O

Fig. 2

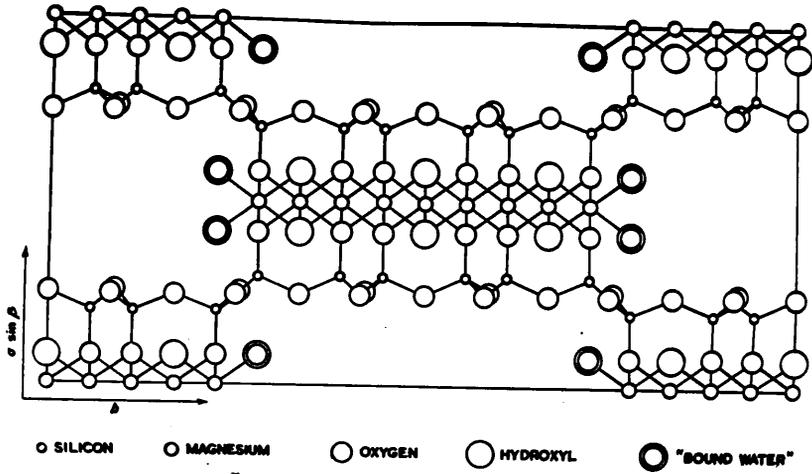


Fig. 3

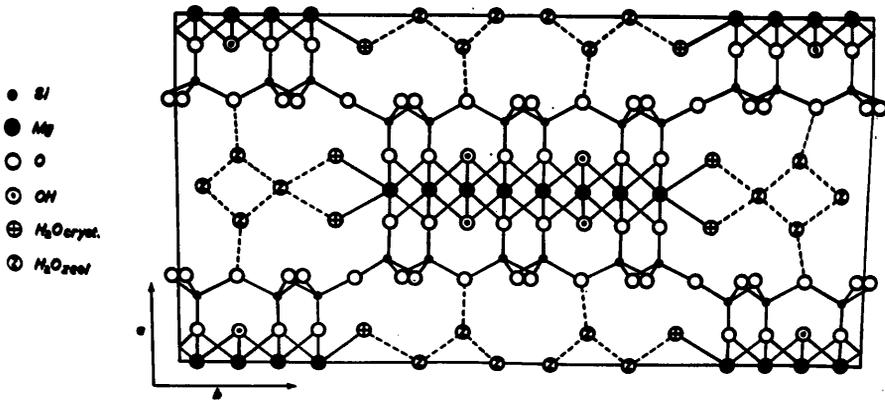


Fig. 4

los cationes pueden cambiarse unos por otros, así como los líquidos que solvatan dichos cationes y las superficies externas e internas.

Estos cationes interlaminares están situados en el caso de la montmorillonita (MacEwan, 1954), adoptando una disposición hexagonal. En la vermiculita, según Mathieson (1958), los iones interlaminares rodeados de su grupo de hidratación, se sitúan de forma tal que permanezcan separados unos de otros lo más posible.

La superficie de estos silicatos, de acuerdo con las dimensiones de la celdilla es la siguiente:

Montmorillonita

(Dyal Hendricks, 1950)

Total = 810 m²/gr.

Interna = 770 m²/gr.

Vermiculita

(Dyazmond y Kinter, 1956)

Total = 685 m²/gr. (n)

Estos valores son diferentes según sea el tamaño de la partícula, a causa de la variación de la superficie externa.

La sepiolita, como la atapulgita, presentan un grado de sustitución intermedio al de los minerales dioctaédricos y trioctaédricos, como ha sido discutido por Martín Vivaldi y Cano (1956, 1956).

De acuerdo con su estructura, la fórmula para media celdilla según el modelo de Nagy-Bradley (1955) es:



(n) Despreciando la superficie externa

y según Brauner y Preisinger (1956)



para una sepiolita totalmente magnésica.

La capacidad de cambio es del orden de 20-30 meq/100 gr. Esta capacidad de cambio se debe en parte al reemplazamiento de silicio por elementos trivalentes. Morel (1957), usando Ca, cobalthexamina y polivinilamina, encontró que la capacidad de cambio es independiente del tamaño del ión, lo que sugiere que los cationes de cambio no están encerrados en los canales sino que están situados en las posiciones accesibles. Las dimensiones de la celdilla son:

Nagy-Bradley (1955)

$$a \sin \beta = 13.4 \text{ \AA}$$

$$b = 27.0 \text{ \AA}$$

$$c = 5.3 \text{ ''}$$

Brauner-Preisinger (1956)

$$a = 13.4 \text{ \AA}$$

$$b = 26.6 \text{ ''}$$

$$c = 5.28 \text{ ''}$$

**1.4. - FORMACION, ESTRUCTURA Y COMPORTAMIENTO DE LOS
COMPUESTOS DE INCLUSION DE MOLECULAS ORGANICAS
EN SILICATOS.**

I.4(1). - METODOS DE PREPARACION Y TECNICAS DE ESTUDIOS

1.4.1. - Métodos de preparación y técnicas de estudio.

Los complejos con moléculas orgánicas neutras en los que predomina el tipo de adsorción física, se preparan por contacto del líquido orgánico con el silicato, o poniendo este en presencia de la fase vapor, bien con el silicato previamente deshidratado con vacío y un desecante, o por tratamiento térmico incluso acompañado de desecación con P_2O_5 . (Glaeser (1949, 1951), MacEwan (1948), Gutierrez Rios y Rodriguez (1961)) En general hay una tendencia a desecar previamente el silicato. Así, en el método de Dyal-Hendricks, (1950), para medir áreas superficiales por desorción de líquido orgánico en forma de destilación molecular, se recomienda una desecación previa con vacío $< 0,1$ ^{mm de Hg} en presencia de P_2O_5 . Tiene esta desecación previa el inconveniente de que muchas veces el complejo resulta difícil de obtener si ha sido perfectamente desecado. Tettenhorst, Beck y Brunton (1960) operan saturando el silicato con el compuesto orgánico durante dos meses bajo condiciones de humedad controlada. Así mismo Calvet (1963), en su puesta a punto de la formación de complejos por las arcillas dice concretamente que el agua adsorbida puede ser reemplazada por las moléculas orgánicas neutras, siendo expulsada una parte del agua.

En la formación del complejo entran en juego la carga del retículo, la polaridad y constante dieléctrica de la molécula orgánica, etc. De aquí que haya habido dificultad en preparar complejos con retículos tales como la moscovita, con un fuerte enlace entre los cationes y el retículo con alta sustitución

isomórfica. Ahora bien, se ha comprobado, (Weiss, 1963) que esta mayor o menor facilidad de formar un complejo, y el hinchamiento consiguiente, que ha sido incluso un criterio de clasificación de los filosilicatos, (Robertson 1962), es tan solo un problema de velocidad de reacción, habiéndose preparado, entre otros, complejos de moscovita, manteniendo^{los} en estufa a 60°C durante seis meses, con el líquido orgánico.

Para estudiar la formación y estructura de estos complejos se han seguido diversos caminos:

Uno de los métodos más inmediatos es el de observar la modificación de la estructura del silicato mediante difracción de rayos X, en aquellos casos en que el retículo varíe su dimensión con la adsorción del compuesto orgánico. Una síntesis de Fourier unidimensional según \vec{c} puede completar el estudio de la posición de la molécula orgánica. Otro método ha sido el de las isotermas de adsorción-desorción, (Dyal y Hendricks (1950), Glaeser (1949, 1951a, 1951b, 1953, 1954, 1954), López González (1952), Cano y Vivaldi (1956), Rodríguez García (1957), Barrer (1954, 1955, 1956, 1957)) y el estudio de las vibraciones en la zona del infrarrojo, de las moléculas absorbidas (Tettenthorst(1960), Bradley y Serratos(1960)y Serratos(1965)). El tratamiento térmico conjuntamente con la observación por difracción de rayos X(método oscillating-heating) ha sido también empleado con éxito por Bradley et al (1958) y Tettenthorst (1960), para conocer la energía de unión de la molécula orgánica con el silicato.

Otras técnicas que pueden suministrar datos útiles respecto a la energética de los complejos son las medidas calorimétricas en la formación de los mismos, bien como calores de adsorción o de desorción. Medidas del primer ti-

po han sido efectuadas por Green-Kelly(1962), Barrer (1954a, 1954b) y González y Dios Cancela (1965).

Cuando se inició el presente trabajo faltaban en absoluto medidas del segundo tipo, ya que los únicos estudios de desorción por tratamiento térmico, realizados con la técnica de A. T. D. eran los de Allaway (1948) y Byrne (1954), aunque tan solo con la idea de utilizar las curvas térmicas obtenidas como técnica de identificación de arcillas y para analizar diferencias estructurales en montmorillonitas. Posteriormente han aparecido nuevas investigaciones en igual sentido, (Oades (1963), Ellis y Mortland (1963)). Estos últimos ya realizan la medida de calores de desorción de amoníaco y $R-NH_3^+$ citando algunas curvas de desorción de moléculas polares, aunque en este caso, indican que los efectos son tan pequeños que no pueden hacerse medidas.

I. 4(3). - ESTRUCTURA Y MECANISMO DE LA FORMACION

I.4.2.- Estructura y mecanismo de la formación.

Como resultado de los estudios mencionados se ha llegado a interesantes conclusiones respecto a la estructura y mecanismo de formación de los complejos de adsorción.

En los complejos interlaminares la molécula orgánica se fija entre las láminas formando en general una o varias capas monomoleculares, cuyo número y extensión varían con la longitud de la cadena, la función orgánica, la carga del retículo, y el tipo de catión de cambio. Se origina una variación en el espaciado basal $d(001)$ a causa de la introducción de la molécula orgánica.

Como resultado de la inclusión de las moléculas sucede pues:

- a) que las hojitas se separan.
- b) que el agua y los líquidos orgánicos se cambian unos por otros.
- c) se crean enlaces entre la molécula orgánica, la superficie de los silicatos y los cationes de cambio.

En el mecanismo de formación de los complejos juegan pues un papel importante las características de la molécula orgánica que se une al silicato, así como las de la red del mismo.

Por el interés de las conclusiones que puedan deducirse nos vamos a referir brevemente en primer lugar a los complejos de silicatos con el agua.

En montmorillonita se ha demostrado de modo evidente la influencia

de los cationes interlaminares en la adsorción, aunque es normal un diferente grado de hidratación en las hojitas de un cristal cuando estructuras de tipo capas mezcladas, con efectos de difracción basal difusos.

En los primeros estudios (Nagelschmidt (1936) Hofman y Bilke (1936)) pareció que había un crecimiento continuo de $d(001)$ con el contenido en agua. Bradley, Grim y Clark (1937) encontraron que se formaban capas monomoleculares, en número de una, dos, tres, etc., según el catión de cambio, es decir, que la hidratación se produce escalonadamente. Investigaciones ulteriores (Mooney, Keenan y Wood, 1952) (Cornet, 1950), comprobaron el aserto anterior estudiando el proceso en función de la presión de vapor.

En cuanto a la estructura de estos hidratos, Hoffman y col. y Bradley et al. supusieron un empaquetamiento compacto de las moléculas de agua. Posteriormente Hendricks y Jefferson (1936) sugirieron una estructura hexagonal con formación de puentes de H entre los oxígenos de la superficie del silicato y los H de la capa de agua, no teniéndose en cuenta el papel de los cationes interlaminares. Mering (1940) tuvo ya en cuenta este hecho y encontró que en la montmorillonita Ca^+ , el espaciado $d(001)$ de 14 \AA correspondía a grupos octaédricos $Ca(H_2O)_6$. Posterior hidratación hace subir el espaciado a 19.3 \AA , con dos capas de moléculas de agua. A resultados similares habían llegado Hendricks et al. (1940) encontrando los hidratos: $Li(H_2O)_3$, $Ca(H_2O)_6$ y $Mg(H_2O)_6$, mediante un cuidadoso estudio por A. T. D. de muestras homogéneas a distintas humedades relativas. La estructura del agua a bajas hume-

dades relativas consiste en una capa de agua unida a las láminas y en parte a los cationes, lo que se traduce en la curva de A. T. D. en dos efectos endotérmicos a unos 200°C y 240°C para cada uno de los tipos señalados. A mayores humedades relativas se organiza una nueva capa unida a las láminas, lo que se manifiesta en A. T. D. por la aparición de un nuevo efecto endotérmico a menor temperatura ($\sim 160^\circ\text{C}$). Con cationes alcalinos (excepto Li) solo aparece un efecto de baja temperatura a bajas H.R. y otro a mayores H.R. aunque ninguno corresponde al asignado a los cationes.

A resultados similares respecto a la estructura de los hidratos de montmorillonita, llegaron G. Ríos y M. Vivaldi (1949) mediante el estudio de las curvas termoponderales de montmorillonitas homoiónicas en equilibrio de peso a diversas H. R. Encuentran estos autores que la cantidad de agua adsorbida, H , es función lineal de la capacidad de polarización del catión de cambio para cada presión parcial de vapor de agua, obedeciendo a la ecuación general

$$H = A + \beta \frac{Ze}{r^2}$$

El valor de A es para las muestras con los cationes de la serie alcalina.

$$A = \frac{b_p}{i}$$

y para las saturadas con cationes alcalinotérreos

$$A = \frac{b_p}{i} + \alpha i$$

en cuyas expresiones \underline{b} es una constante para cada tipo de mineral. Del ti-

po de ecuaciones obtenidos deducen que en las muestras alcalinas hay dos tipos de agua adsorbida, una unida directamente a la pared micelar independiente de la capacidad de polarización del catión y otra que varía con esta.

En muestras con cationes alcalinotérros el término α_i representa la cantidad de agua correspondiente al exahidrato.

Más recientemente se han realizado numerosas investigaciones de adsorción de agua y otros gases en diversos silicatos laminares (Keenan, Mooney y Wood (1951, 1952a y 1952b).

Zettlemoyer, G. J. Young y J. J. Chessick (1955) operan sobre montmorillonita de Wyoming y obtienen, además de las isotérmicas de adsorción, los calores de inmersión en muestras desgaseadas a 25°C y a 100°C, y a distintas presiones parciales, midiendo los espaciados $d(001)$ en dichas condiciones. Ni el nitrógeno ni el agua penetran interlaminares, para el margen de presiones BET (p/p_0 de 0,05 á 0,35); por el contrario el amoníaco penetra dando un área interna de 556 m²/gr.

Los espaciados son para el agua de $\sim 9.6 \text{ \AA}$, $\sim 12.3 \text{ \AA}$ y $\sim 15.5 \text{ \AA}$ (leídas en las gráficas) para valores de p/p_0 hasta 0,3, 0,7 y 0,95 respectivamente, lo que está en contradicción con las experiencias de Mooney (1952a) y las de Hendricks et al (1940), pues ellos encuentran que en ese margen de presiones entran no solo en las superficies externas sino en las internas, aunque sí está de acuerdo en la entrada escalonada del agua y en el número de capas.

En vermiculita los trabajos de Grudemo (1954), Mathieson y Walker (1954)

han demostrado que las moléculas de agua y los cationes ocupan lugares - definidos, en forma de dos capas para la "vermiculita-Mg²⁺" con una coordinación octaédrica, en torno a estos iones situados equidistantes de ambas capas.

En la muestra estudiada solo están ocupados por cationes una novena parte de los lugares disponibles y 2/3 de los correspondientes al agua, estando estas moléculas agrupadas en torno a los cationes. Al colocar vermiculita en agua penetran nuevas moléculas de acuerdo con la misma pauta.

La deshidratación modifica la fase con espaciado de $14.36 \text{ \AA}^{\circ}$ dando una nueva a $13.82 \text{ \AA}^{\circ}$ en las que las dos capas de moléculas de agua están en diferente ordenación. Posteriormente pasa a otra fase con $11.59 \text{ \AA}^{\circ}$ de espaciado (hidratado en monocapa). Sigue una deshidratación total en un 50 % de los cristallitos dando un espaciado de 20.6 \AA° ($11.59 + 9.02$) y finalmente se llega a una fase anhidra de 9.02 \AA° .

Hay una fase más hidratada ($14.81 \text{ \AA}^{\circ}$) que contiene 16 mol/catión. La deshidratación le hace pasar a $14.36 \text{ \AA}^{\circ}$ con 12 mol/catión. La deshidratación continúa sin contracción hasta que abruptamente pasa a $13.82 \text{ \AA}^{\circ}$ cambiando la disposición de los cationes a otra octaédrica menos regular. Continuando la deshidratación, se llega a un hidrato en monocapa con $11.59 \text{ \AA}^{\circ}$ con 8 mol/catión. La deshidratación continúa hasta quedar solo 3 mol/catión que son atrapadas y difíciles de eliminar. Una vermiculita de Westches-ter a 50 % H.R. a 209C dió la fase de $14.36 \text{ \AA}^{\circ}$ a 509C pasó a $13.82 \text{ \AA}^{\circ}$ a 709C a $11.59 \text{ \AA}^{\circ}$ y cerca de 1109C comensó a desarrollar la fase de 9.02 \AA° .

Estas etapas en la deshidratación, con la aparición de diferentes hidra-

tos se manifiestan en una curva de A. T. D., como en el caso de la montmorillonita, por la aparición de varios efectos endotérmicos en la región de bajas temperaturas. Así, en la vermiculita de Westchester, (Walker y Cole) (1957), aparecen tres efectos que se inician a las temperaturas indicadas, solapándose parcialmente los dos primeros. El número de moléculas de agua por catión eliminadas durante las tres etapas de la deshidratación (es decir, aproximadamente cuatro, cinco y dos y cuarto respectivamente) están en un acuerdo razonable con la estimación de las áreas de los efectos de la curva térmica.

En cuanto a los complejos con moléculas orgánicas no polares, MacEwan (1948) ha mostrado que no penetran entre las láminas del silicato, restringiéndose su adsorción a las superficies externas. Medidas de adsorción con butano, por ejemplo, han sido hechas por J. López González y C. Pino (1959) sobre una montmorillonita procedente de liofilización de un gel tixotropo en cuyo caso aunque se obtienen áreas mayores no penetra entre láminas.

Los hidrocarburos cíclicos sin embargo sí penetran entre las láminas como han probado Bradley (1945) y MacEwan (1948) (con benceno y naftaleno), suponiéndose (Green-Kelly, 1955), que el anillo está perpendicular a las hojitas del silicato, aunque otros pueden quedar planos.

Cuando los cationes de cambio son sustituidos por grandes cationes orgánicos (Barrer y Macleod, 1955) (Barrer y Reay, 1957) encuentran que pueden penetrar entonces hidrocarburos y gases permanentes, al mantenerse separadas las láminas del silicato, dejando espacio suficiente para la entrada de es

tos.

Weiss (1963) estudia también el hinchamiento de beidellita saturada con n-dodecilamonió frente a hidrocarburos. Los alcanos (ciclohexano, n-decano, etc.) no producen hinchamiento. Los alquenos y los hidrocarburos aromáticos (tetralina, benceno, tolueno, etc.) se intercalan, sin embargo, fácilmente.

La importancia del momento dipolar en la adsorción fué puesta de manifiesto por MacEwan (1946, 1948) operando con montmorillonita y haloisita, frente a diversos compuestos orgánicos, desde hidrocarburos alifáticos con $\mu = 0$ hasta acetonitrilo con $\mu = 3.36$. Atribuye la necesidad de esta polaridad al hecho de que el silicato incluyente es un sistema de láminas cargadas negativamente unidas por iones positivos, móviles, entre aquellas. La energía de un complejo de adsorción por solo fuerzas de van der Waals, es para MacEwan insuficiente para la disrupción del sistema "lámina cargada-ión-lámina cargada" mientras que si existen grupos polares, estos se congregarán en torno a los puntos cargados de las láminas y los iones positivos, con lo que el radio de éstos aumentará disminuyendo la fuerza eléctrica y conduciendo a una estructura más estable que con los iones "desnudos". El poder de formar complejos de una, dos o tres capas es función según MacEwan del cociente $\mu / [P]$ siendo $[P]$ el paracoro de Sudgen.

Sin embargo, MacEwan no ha tenido en cuenta el efecto de la constante dieléctrica.

Según Barshad (1952) la energía de la reacción o sea, la fuerza de atracción ión-dipolo es proporcional al momento dipolar e inversamente proporcional a la constante dieléctrica. Y en efecto, cuanto mayor es el momento dipolar mayor es la expansión. Las cosas se complican al considerar la constante dieléctrica, pues unas veces es directa y otras inversamente proporcional a ella. Parece que la constante dieléctrica juega un doble papel. En efecto su papel como dieléctrico, de acuerdo con la ley de Coulomb es debilitar los enlaces en la red y cuanto mayor es la constante dieléctrica mayor debe ser el hinchamiento. Pero desde el punto de vista de formación del complejo (unión molécula-red) - cuanto menor sea la constante dieléctrica mayor será la fuerza de atracción entre los puntos activos de la red y la molécula orgánica. Por tanto para ver el doble aspecto de la constante dieléctrica hay que considerar el sistema de fuerzas en la red y entre la red y la molécula orgánica. Cuando las primeras son iguales o ligeramente menores que las segundas, el hinchamiento es directamente proporcional a la constante dieléctrica. Pero cuando las fuerzas de unión red-molécula orgánica superan a las de la red, cuanto menor es la constante dieléctrica menos debilitación de los puntos activos se produce y mayor es el hinchamiento.

Esto justifica el que en los complejos alcohol-montmorillonita el espacio $d(001)$ crezca cuando se pasa del R_{14} -OH al R_9 ó R_{10} -OH, pues como el momento dipolar es pequeño, predomina la fuerza entre las hojas a la unión "silica

to-molécula orgánica" y por tanto se deja sentir el aumento de la constante dieléctrica que debilita estas fuerzas. Sin embargo con moléculas de alto momento dipolar predomina el efecto de enlace "silicato-molécula orgánica"

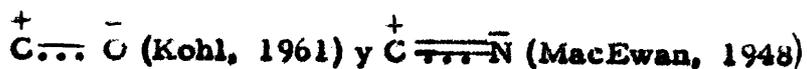
TABLA 2

<u>Complejos</u>	<u>Momento dipolar</u>	<u>d(001)</u>
Montmorillonita Ca: + benceno solo	-	-
+ benceno+p-nitrobenceno	0,3	13,4
- +m-nitrobenceno	3,7	15,1
- +c-nitrobenceno	6	15,1
+glicerol	-2,8	16,8
+acetónitrilo	3,13	17
+nitrometano	3,51	19,3
Nitrobenceno puro	4,24	15,2

Otros autores han supuesto que el hinchamiento es proporcional al número de electrones π (Haxaire 1956). Se ha supuesto también un enlace C-H...O (MacEwan, 1948)(Bradley, 1945a, 1946), entre los hidrógenos de la cadena hidrocarbonada y los oxígenos negativos de la pared del silicato, a causa del efecto de desplazamiento de los electrones hacia el grupo polar, dando una cierta polaridad positiva a los hidrógenos unidos al carbono próximo al grupo polar.

Dicho efecto disminuye al alejarse del mismo y se justifica así que desde el propanol no se forme en montmorillonita más que complejo de monocapa, y

que las cetonas den complejos de bicapa y el nitrilo de 3 capas por el gran efecto inductor de los grupos:



Aparte esta unión "pared del silicato-molécula orgánica" hay un enlace fundamental cación grupo polar de la molécula que ha sido estudiado con detalle por Glaeser (1954), mediante desorción de compuestos orgánicos en montmorillonita saturada con catión Na, Ca ó H. Así el butanol se desorbe lentamente en "montmorillonita-Na" dando líneas de difracción difusas, mientras que con Ca no se desorbe dando un diagrama de rayos X con series racionales. Para ambos cationes observa además que el número de moléculas por malla unitaria es practicamente constante (1,25 para el Ca y solo 0,75 para el Na), cubriendo una area sensiblemente constante (entre 35 y 45 Å²) y superior al area de la molécula. De ello se infiere que las moléculas orgánicas se sitúan rodeando centro activo aunque con Na solo sucede con los compuestos orgánicos que tienen grupos muy negativos (acetona y no con alcoholes), o sea, son fuertes dadoras de electrones, siendo los aceptores los cationes cambiables, con tanta mayor intensidad, cuanto mayor es su potencial de ionización (son más electroafines). La idea de Glaeser es por tanto resaltar la importancia del enlace cación-molécula orgánica y así se lo confirma el hecho de encontrar siempre los dipolos horizontales, aunque la causa no es el momento dipolar sino la cesión de pares electrónicos. A similares conclusiones ha llegado Servais (1960) con diaminas en solución, y Barshad (1950) con glicerol.

Ahora bien, si el complejo se ha de formar a base de las fuerzas electrostáticas del sistema, la capacidad de cambio de la arcilla, o sea, la carga de la malla, debe tener una influencia fundamental, y así, en las experiencias de Glaeser con dos montmorillonitas de 116 meq/100 y 75 meq/100 gra, las retenciones son menores en la 2ª, pero debe existir un límite, creciendo la retención hasta vermiculita y disminuyendo de nuevo al aumentar más la carga de la malla como en el caso de la mica.

El papel fundamental de los cationes en la formación de los complejos de adsorción de compuestos orgánicos en silicatos laminares ha sido estudiado con detalle por Gutierrez Rios y A. Rodriguez (1961) y G. Rios y M.I. Galachs (1961).

En el primer trabajo utiliza acetona frente a "montmorillonita Ba" y "montmorillonita K". En el segundo, se estudian los complejos formados por montmorillonita Ba, K, Cd y Ni con metil^{-etil-}-cetona, metanol y acetonitrilo.

La técnica seguida para obtener los complejos y determinar la cantidad retenida es el de isotermas de adsorción, midiendo los espaciados $d(001)$ en puntos diversos de la curva.

Con "montmorillonita Ba" y acetona encuentra dos tipos de complejos con 4 y 3 moléculas de acetona por ión Ba, con un paso irreversible del primero al segundo. Con "montmorillonita K" se presenta un solo complejo con 2 moléculas/catión y menos estable que los de Ba, aunque con igual cantidad de acetona por mol. de montmorillonita que el complejo de 4. Las moléculas de

acetona están completamente planas, con un espesor mínimo en dirección perpendicular a las láminas y siempre en monocapa, aunque en el complejo con "montmorillonita K" y el de Ba dé 4 moléculas/cación, solo se ocupa la mitad de la superficie y en montmorillonita-Ba·8 CH₃-CO-CH₃ se ocupa toda la superficie interlaminar. Se supone un desplazamiento de las láminas en el complejo de 8 para que cada grupo de 4 tenga la misma situación energética (unidas a carga (+) o a carga (-)) y se justifique la irreversibilidad del de 8 respecto al de 4. La existencia de doble número de cationes en la "montmorillonita K" justifica estéricamente la imposibilidad del complejo de 8 moléculas/cación.

A conclusiones similares llegan G. Rios y Galache (1961) en las experiencias citadas en el sentido de encontrar que la molécula orgánica queda retenida por un enlace químico formando verdaderos compuestos de coordinación. En "montmorillonita-Ba" con metil-etil-cetona es de 3 moléculas/cación y en metanol y acetonitrilo con Ba, Cd y Ni de 4 moléculas/cación la "montmorillonita-K" con la cetona es 1.4 moléculas/cación.

También aquí las moléculas yacen planas con un " Δ " equivalente al espesor del grupo metílico 4.1 Å. En ningún caso queda totalmente cubierta la superficie interna del silicato sino solo de un 37 á un 50 %. En el caso de la "montmorillonita-K" con la butanona se llega a una interlaminación al azar. Es curioso señalar que la coordinación IV del Cd es aquí plana en vez de la tetraédrica normal para este cation.

En relación con la estructura de estos complejos. Aragón et al. (1959), -

estudian la sección interlaminaar de aminas alifáticas por montmorillonita y Cano y MacEwan (1956) por ácido grafitico. Según sus medidas de rayos X las moléculas se colocan siempre perpendiculares a las láminas formando los llamados complejos β , que solo se presentan en los alcoholes al ascender en la serie homóloga. Así se explican los grandes espaciados obtenidos por Barshad (1952) para algunos alcoholes.

En compuestos oxigenados (alcoholes, ésteres, cetonas), se orientan paralelamente a las hojitas, de forma plana (Bradley (1945), MacEwan(1949), Glaeser(1954), G. Rios y Rodriguez, (1961), G. Rios y Galache(1961)) y dentro de ella con dos situaciones, es decir, con el zig-zag horizontal o normal a la superficie (α_{II} y α_I respectivamente), (Brindley y Hoffman(1962)). Los alcoholes se sitúan, erguidos, perpendicularmente a las hojitas a partir del R_9 -OH (Barshad 1952). Como hemos visto antes en las aminas, por el contrario, ya desde la R_4 se sitúan erguidas y perpendiculares, inclinándose desde R_{16} (Aragón, Cano-Ruiz, MacEwan (1959)). Además el espaciado no corresponde a la longitud total lo que les hace pensar que dos ó tres átomos de C están en contacto con la pared, o sea, que la molécula orgánica se retuerce. A conclusiones similares llegó Weiss (1963) en complejos de alquilamonium, dependiendo el que las moléculas estén verticales o inclinadas, de la densidad de carga de las láminas del silicato. Recientemente Brindley (1965) explica cuantitativamente el espaciado basal de los complejos de aminas neutras obtenidos por MacEwan suponiendo, de acuerdo con Weiss, dos capas de moléculas de aminas erguidas y sin retorcerse e inclinadas unos 65° (Weiss indica una inclinación de 56°) respecto a 001

con los grupos NH_2 íntimamente unidos a parejas de átomos de oxígeno del silicato. Demuestra que esta orientación está de acuerdo con un buen empaquetamiento molecular y con un posible enlace $\text{NH} \cdots \text{O}$.

Parece pues que cuando el efecto inductor del grupo polar es grande la molécula yace plana por formarse enlaces $\text{CH} \cdots \text{O}$ con la pared de la hojita. Cuanto mayor es este efecto se forman capas múltiples. Así en montmorillonita los alcoholes dan monocapa, las cetonas bicapas, el etilén glicol bicapa y los nitrilos 3 capas. Las aminas dan también monocapa, pero el efecto inductor es menor y se debilita ya desde los primeros términos permitiendo la erección de la molécula. En alcoholes esto solo sucede desde términos más avanzados. El estudio de la adsorción de moléculas cíclicas antes mencionadas (Green-Kelly 1955a y b. 1956) es también muy instructivo en cuanto al papel de los enlaces pues del análisis efectuado se llega a la conclusión de que el grupo polar oxígeno o nitrógeno tiende a alejarse de la carga negativa de la pared colocándose de canto (benzidina, nitrobenzeno, furano). Esto queda aún más explícito comparando los espaciados de α y γ metilpiridina, dando la primera un aumento mayor al tener que adoptar una posición de modo que el CH_3 queda próximo a las hojitas y el nitrógeno lejos.

Cabe preguntarse ahora qué estado físico es el de la molécula adsorbida, es decir, si se comportará por ejemplo como ha pensado MacEwan, como un líquido bidimensional de gran movilidad. Esto implicaría enlaces entre las

moléculas adsorbidas, del tipo de los existentes en estado líquido. Debe pensarse que el fenómeno de la desorción representa vencer las fuerzas de unión entre las moléculas del líquido, las que en una situación más o menos libre, (vaporizadas?) adquieran determinadas configuraciones frente a los cationes y las paredes del silicato, estructura que entonces recuerda más la de un sólido. El proceso de adsorción de moléculas en fase líquida recuerda pues a una vaporización seguida de una cristalización. En realidad la concepción del solvato como una estructura cristalina bidimensional para las moléculas de agua tiene sus antecedentes en el esquema propuesto por Hendricks y Jefferson (1938) para el agua en montmorillonita aunque sin contar con los cationes de cambio. A la existencia de un grupo de moléculas con una estructura en torno al catión de cambio en montmorillonita llegaron también varios autores, entre ellos G. Ríos y Martín Vivaldi (1949) y Hendricks; Nelson y Alexander (1940). En vermiculita fué puesto de manifiesto de modo evidente por Mathieson y Walker (1954) con una coordinación octaédrica en torno al catión, como ha sido ya mencionado. En el caso de moléculas orgánicas sencillas, (alcoholes, cetonas, nitrilos) ha sido también demostrada la existencia de una estructura cristalina bidimensional del sorbato, G. Ríos y A. Rodríguez (1961), G. Ríos y Galache (1961).

Resumiendo lo dicho, parece pues que el mecanismo de la formación de un complejo (hidrato o solvato) de un filosilicato implica: la separación de las hojitas y la fijación de la molécula.

El sistema "lámina-catión de cambio" hidratado o sin hidratar, forma

un sistema de equilibrio de fuerzas. El primer paso de la formación del complejo debe ser la adsorción de la molécula orgánica por los cationes y la pared de las hojitas. La energía de esta adsorción es suficiente para establecer un nuevo estado de equilibrio, venciendo las fuerzas atractivas y produciendo el fenómeno de hinchamiento interlaminar. Dichas fuerzas atractivas son vencidas no solo por la energía de solvatación sino por la debilitación debida a la constante dieléctrica de la molécula orgánica.

Una vez formado el complejo, este tendrá una estructura determinada:

La molécula orgánica formará monocapas, o capas múltiples. La molécula orgánica yacerá plana o de canto e incluso levantada, como los cepillos moleculares en la separación de dos fases. El problema, es en parte función de la forma y dimensiones de la molécula, pero no es esta la causa, sino la tendencia a un sistema de energía mínima. La forma y dimensiones, la posición de los grupos polares, etc. contribuirán a hacer posibles determinadas configuraciones, pero en suma es una problema energético.

En cuanto al estado físico en que se encuentran adsorbidas las moléculas parece ser que se encuentran en estado cristalino adaptando una estructura bidimensional o tridimensional en torno al catión.

En los complejos orgánicos de silicatos con canales estructurales suceden fenómenos similares, solo que por ser realmente un edificio silicatado tridimensional, su espaciado es fijo y no puede seguirse la formación del complejo por medidas de rayos X de la dimensión del retículo según \vec{c} (eje \vec{a} con el -

cambio de nomenclatura de ejes en sepiolita y atapulgita.

La penetración de moléculas gaseosas y moléculas orgánicas en silicatos con canales estructurales de dimensión fija ha sido estudiada en zeolita - por Barrer e Ibbotson (1944 a, b), Barrer (1944, 1949, 1949) y por Kington y Laing (1955) y en sepiolita y atapulgita por Nederbragt y Jong (1946) Nederbragt (1949), Barrer y Mackenzie (1954), Barrer, Mackenzie y MacLeod (1954), Martín Vivaldi y Cano (1956), y por Martín Vivaldi, J. y Martín Vivaldi, V. (1959).

Nederbragt haciendo percolar hidrocarburos de alto peso molecular disueltos en pentano, por Fl-oxidán (atapulgita), justifica la separación de Hidrocarburos de moléculas alargadas o compactas, por la posibilidad de penetración o no de las cadenas en los canales estructurales.

Barrer y Mackenzie (1954 a, b) han estudiado la adsorción de gases y vapores en los canales de sepiolita y atapulgita encontrando que el agua no solo penetra entre las rugosidades moleculares de la superficie externa y de una manera rápida, sino que se introduce en los canales, si estos se han evacuado previamente. El NH_3 presenta una fuerte penetración y en parte lo hacen también los alcoholes metanol y etanol. Ni el nitrógeno ni el oxígeno penetran en el interior de dichos canales aunque en sepiolita parece que al menos la boca de los mismos es ocupada por estos gases en muestras previamente degaseadas. Igual comportamiento tiene el CO_2 . En el caso del nitrógeno y oxígeno, en la adsorción externa, primero se ocupan los valles y después las -

cúspides.

Según Barrer es pues, la polaridad, más que las dimensiones moleculares, quién gobierna la entrada de moléculas en los canales de estos silicatos, como encontró con anterioridad (1944, 1949) en zeolitas, pues solo acomodan pequeñas moléculas polares.

Llega también a la conclusión de que la sorción es medible dentro de un cristal si $\Delta G < 0$ al suceder la oclusión. Hay veces en que la acomodación de la molécula le hace sufrir una distorsión, lo cual es un proceso endotérmico, pero la adsorción sucede si la interacción de la molécula polar con el medio polar es suficientemente exotérmica como para compensar el efecto de distorsión. Esto no puede suceder con moléculas no polares. (Barrer 1954a, 1949)

La existencia de sustituciones isomórficas y con ello la presencia de cationes en los canales, junto con las moléculas de agua, son barreras de energía para la libre difusión, lo que dificulta la entrada de las moléculas gruesas en canales que, como las de sepiolita y atapulgita tienen sección suficiente. A ello se une también según Barrer la falta de interconexión entre los canales.

En la tabla 3 se dan los valores obtenidos por dichos autores para área superficial de atapulgita, con algunos absorbentes después de desgasear a 202.C.

La adsorción decrece con la temperatura de desgasado lo que sucede en opinión de Barrer (1954, b) por sinterización y reacción de grupos OH superficiales dando enlaces Si-O-Si en las arrugas externas y en los canales.

TABLA 382
AArea mol.Area superficial m²/gr.

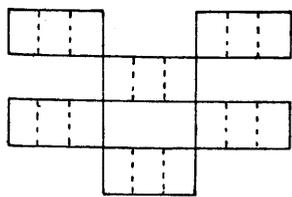
H ₂	15,4	195
O ₂	14,6	210
NH ₃	12,6	685
H ₂ O	11,0	209
CH ₃ -OH	18,5	216
C ₂ H ₅ -OH	23,4	199
n-Heptano;	39,4	152
n-Pen tano	49,7	172

TABLA 4ButanoN₂E. G.Desgaseado con
vacío y P₂O₅

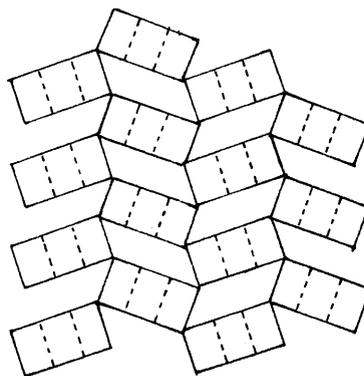
	-	-	912 m ² /gr.
a 1102 C	218	182	888 "
a 2002	-	-	842 "
a 2752	105	-	-
a 3102	-	-	430 "
a 4002	98	-	324 "
a 5502	-	-	268 "
a 7002	-	-	188 "
a 8502	-	-	100 "

Martín Vivaldi y Cano (1956) y Martín Vivaldi, J. y Martín Vivaldi, V. (1959) hacen un detenido estudio de la situación del agua en sepiolita y atapulgita mediante A. T. D. y A. T. G. desorción de etilen glicol y medida del area por nitrógeno y butano, en muestras naturales y tratadas térmicamente. En la tabla 4 se dan algunos de los valores obtenidos en sepiolita.

De sus estudios llegan a la conclusión de que de acuerdo con la fórmula estructural existe agua libre en los canales, agua coordinada a los Mg terminales y agua de OH. El tratamiento térmico afecta al agua coordinada ya a 400°C, modificando las reflexiones (110), sin afectar la dimensión b del retículo, lo que sucede a 600°C, modificando la reflexión (060) con la pérdida del agua de OH. El butano y el nitrógeno solo se adsorben en las superficies mientras que el etilen glicol penetra en los canales en forma de dos cordones moleculares. La deformación de estos canales con el calentamiento va dificultando la penetración del etilen glicol de modo que a partir de 600°C, solo queda adsorbido superficialmente como el nitrógeno y butano. Esta deformación debe consistir en un giro de los listones estructurales como ha sido puesto de manifiesto por Preisinger (1957) dejando la celdilla de ser centrada como se indica en el esquema siguiente:



segun 001



deshidratada (segun 001)

**I. 4(3). - ENERGETICA Y COMPORTAMIENTO DE LOS COMPUESTOS
DE INCLUSION EN SILICATOS.**

I. 4-3. - Energética y comportamiento térmico de los compuestos de inclusión en silicatos.

Una primera idea acerca de la estabilidad de los solvatos y de los factores de que depende se obtienen observando las curvas de A. T. D. de los distintos minerales. Una revisión de estos estudios relativos al agua en silicatos laminares con dicha técnica ha sido hecha por Mackenzie (1957). En montmorillonita la forma y temperatura de los picos endotérmicos en la región de 100-300°C es una función del catión de cambio, (Hendricks, Nelson y Alexander(1940). Mackenzie (1957) ha encontrado una relación lineal entre temperatura de los picos y energía de hidratación en kcal/ion gr.

Los estudios de A. T. D. con complejos orgánicos moleculares son escasos. La mayor parte de ellos se refieren a complejos con catión orgánico. Hendricks (1941) estudia con A. T. D. un complejo montmorillonita-p-fenilendiamina, a distintas H. R. Bradley y Grim(1948), estudian la diferencia entre las curvas de A. T. D. de complejos orgánicos catiónicos y de adsorción sobre montmorillonita. Como base, usan dodecilamina y como compuesto polar, el eter dimetílico de etilenglicol. Allaway(1948), opera con complejos catiónicos "montmorillonita-piperidina", por titulación de la "arcilla-H" con piperidina base. Pero en ambos casos su interés se centra en los efectos exotérmicos de oxidación de la base, en relación con irregularidades estructurales de unas láminas respecto a las otras. Byrne(1954) con objeto de es-

clarecer el mismo hecho, estudia complejos de diversas montmorillonitas mediante rayos X y A. T. D. Los líquidos polares empleados son, agua y etilenglicol y las bases piperidina y dodecilamina. Las curvas de las muestras solvatadas con etilenglicol son, salvo el efecto exotérmico, similares a las hidratadas; sin embargo la forma y temperatura de los efectos en la región de 100-300°C es diferente, ^{pues} aunque persiste el pico de ca. 150°C, aparece uno más intenso a 200°C y otro a 250°C. Además, así como las curvas de las muestras hidratadas difieren según el catión de cambio, con etilenglicol las curvas para diferentes cationes son muy semejantes.

Para analizar el significado de los efectos endotérmicos examina las muestras con rayos X después de algunos de ellos encontrando para las muestras con etilenglicol que los espaciados evolucionan desde 17 Å en el primer pico, a 16 Å en el segundo (14 Å en algún caso), a 14 Å en el tercero (12 Å cuando aparece un 4º pico). Byrne supone una pérdida de etilenglicol variable en los distintos espacios interlaminares, ya que se producen espaciados de capas mezcladas y añade que la única conclusión posible es que el calentamiento va eliminando gradualmente el etilenglicol entre algunas láminas, lo que soporta su idea de que una montmorillonita consiste en una superposición de láminas diferentes. No obtiene conclusiones respecto a la energética del enlace molécula-catión.

Mackenzie (1957) (p. 159) presenta también algunos resultados obtenidos por él, en complejos de montmorillonita Li, y Na con piridina, nitro-

benceno y etilenglicol apareciendo claramente efectos endotérmicos similares a los que produce el agua, a veces sencillos (montmorillonita-Mg + piridina, montmorillonita-Li y nitrobenzeno; montmorillonita-Li + decahidro-naftalina) y a veces dobles (montmorillonita-Li y Na + piridina; montmorillonita-Co + piridina, montmorillonita-Li + etilenglicol) denotando, que dependiendo de las moléculas orgánicas y del catión, existen diferentes situaciones energéticas para la molécula adsorbida. Las temperaturas de los efectos están en la región de 100 á 300°C así que debe tratarse de complejos similares a los del agua. Talibudeen (1952) estudia las curvas de A. T. D. de complejos orgánicos de montmorillonita con almidón, sacarosa, edestina y de hectorita con gelatina, pero enfoca el problema desde el punto de vista de los efectos exotérmicos, ya que por el modo de preparar los complejos, los efectos endotérmicos de baja temperatura son debidos al agua de hidratación.

Cartew (1955) estudia con A. T. D. complejos de piperidina con varios minerales de la arcilla con vistas al análisis de los efectos exotérmicos. Del mismo tipo son las investigaciones de Oades y Townsend (1963) obteniendo curvas de A. T. D. de "montmorillonita-K" y de "montmorillonita - piperidina catiónica."

Un método que se ha mostrado de gran eficacia para el estudio de la estabilidad de los solvatos de los silicatos es el de "Oscillating Heating" idea de por Weiss y Rowland (1956), consistente en calentar la muestra progresi-

vamente mientras se oscila el contador del difractor para registrar la línea deseada. Con dicha técnica Rowland, Weiss y Bradley (1956) han estudiado la estabilidad de los hidratos de montmorillonitas homoiónicas y Bradley, Rowland, Weiss y Weaver (1958) los complejos de etilenglicol con vermiculita y montmorillonita. De estos estudios se deduce que el complejo a 17 \AA de doble capa en montmorillonita-Mg, Ca y Na, pasa a 130°C a un complejo de monocapa a 14 \AA similar al de vermiculita. Esta monocapa en montmorillonita-Ca va desapareciendo, pasando el espaciado de 14 \AA a $12,8 \text{ \AA}$ a unos 220°C con poca intensidad, y desde aquí va perdiendo el etilenglicol gradualmente hasta que a unos 380°C aparece a $9,8 \text{ \AA}$ y no alcanza el valor de $9,6 \text{ \AA}$ hasta 750°C . En la montmorillonita-Mg, el proceso es análogo solo que el complejo parece más estable y aún a 300°C tiene un espaciado de $12,6 \text{ \AA}$ y a 400°C de $10,4 \text{ \AA}$. El complejo de monocapa de vermiculita comienza a destruirse a unos 250°C ; antes de esta temperatura pierde intensidad ya a los 150°C , pero sin contracción. Posteriormente Bradley, Weiss y Rowland (1963) estudian un complejo de etilenglicol con vermiculita sódica ($12,9 \text{ \AA}$ según d_{100}), que es estable hasta unos 220°C . Se trata de una vermiculita con una capacidad de cambio del orden de una moscovita y por ello el complejo no se formó bien, consiguiéndolo por conversión de magnésica en sódica y por repetida ebullición en el líquido orgánico. Por síntesis Fourier unidimensional según \vec{c} , deducen que la molécula tiene su plano en zig-zag normal a

las hojitas del silicato con dos moléculas por celdilla.

McAtee y Concillo (1959) estudian con la misma técnica el comportamiento térmico de un complejo de montmorillonita con dime-didodecildodecilonium, encontrando una expansión reversible hasta 180°C para el complejo de cuatro capas (28 \AA pasa a 32 \AA) con un colapso brusca a $14,5 \text{ \AA}$ de monocapa y una pérdida gradual de dicha monocapa alcanzando el espaciado de $9,8 \text{ \AA}$ a ca. 700°C.

Beck y Brunton (1960), Tettenhorst, Beck y Brunton (1962) y Brunton, Tettenhorst y Beck (1963) investigan con esta técnica y con infrarrojo el comportamiento térmico de complejos montmorillonita y hectorita con guanidina en forma catiónica, y con polialcoholes, con la idea de analizar el enlace y la orientación de las moléculas. En el caso de complejos con guanidina base y sus derivados, encuentran que los espaciados corresponden a una monocapa planar ($9,6 + 3,1 = 12,7 \text{ \AA}$) ya que oscilan entre $12,6 \text{ \AA}$ y $12,8 \text{ \AA}$, tanto para hectorita como para montmorillonita. Cuando se pone un exceso de un 200 % sobre la capacidad de cambio se llega en la metil-guanidina a $13,6 \text{ \AA}$ lo que atribuyen a una libre rotación de los grupos metilo ($2,0 \text{ \AA}$ que pasan a $4,0 \text{ \AA}$ y con ello $9,6 + 4 = 13,6 \text{ \AA}$). Con mayor exceso se llega a valores de incluso $13,9 \text{ \AA}$ lo que atribuyen a un intercrecimiento al asar de monocapas y bicapas ($12,7/2 + 15,8/2 = 6,35 + 7,9 = 14,25 \text{ \AA}$) con menos del 50 % de bicapas de acuerdo con la idea de Hendricks (1941). El tratamiento térmico en muestras saturadas al 25 % de la capacidad de cambio, las temperaturas a que -

se inician la descomposición son similares a las de las muestras sódicas hidratadas originales ($\sim 400^{\circ}\text{C}$) pero las temperaturas finales de descomposición (espaciado $d = 10 \text{ \AA}$) superan a las de las muestras no tratadas, oscilando en montmorillonita de 809 á 2200°C según la molécula orgánica en vez de 689°C para la original. En hectorita, con mayor capacidad de cambio las temperaturas son superiores; desde 1109 á 3550°C en vez de 790°C en la muestra original. Cuando se tratan con exceso de base las temperaturas son aún superiores llegando incluso a 6000°C en hectorita, y a 5300°C en montmorillonita. De todo ello inferen que estas bases en forma catiónica están mucho más tenazmente unidas que compuestos polares tales como agua y alcoholes.

En el caso de los complejos con polialcoholes los silicatos empleados tienen capacidad de cambio de 80 , 105 y 130 meq/100 gr. Los complejos se forman por adición del alcohol líquido en exceso, sobre muestras que han estado en equilibrio a diversas H.R.

Los complejos dan espaciados mayores a menor carga del retículo y a mayor valencia del catión, pero solo si hay grupos $-\text{CH}_2$ no unidos a grupos OH. Es decir, que este efecto no se produce ni con glicerol ni con etilenglicol. Con alcoholes con grupos $-\text{CH}_2$ de dicho tipo tiene influencia también la H.R. de equilibrio inicial de la muestra, en el sentido de que a menor H.R. se alcanza menor espaciado, indicando falta de penetración de la molécula de alcohol. Les atribuyen a que el agua "libre" es fácilmente

sustituida pero a bajas H.R. queda el agua asociada a los cationes que es difícil reemplazar. El glicol y glicerol dan rápidamente complejos estables al máximo de espaciado lo que indica que, o son completamente miscibles con el agua o la reemplazan facilmente.

Del estudio del comportamiento térmico deducen que el complejo de dos capas se destruye a menor temperatura que el de una capa. Un estudio estadístico dá para el complejo de una capa mayor estabilidad cuando el catión es divalente (Ca) que cuando es monovalente lo que atribuye a un aumento del momento dipolar interlaminar cuando los iones son de mayor valencia. En efecto la temperatura media de la descomposición total es de 225°C, descomponiéndose el complejo de monocapa con catión calcio a unos 260°C ^{que} mientras el de Na lo hace de 170°C á 200°C. Tanto el complejo de bicapa como el de monocapa, cuando el catión es Na, son menos estables cuanto mayor es la carga del retículo.

En lo que respecta al alcohol la estabilidad térmica y el valor del espaciado varían en sentido inverso. Así, en el complejo de bicapa dan más espaciado los alcoholes con menor razón OH/C pero se desprenden a menor temperatura. Así el propanodiol-1, 2 da 18,4 Å y el glicerol 17,8 Å con una montmorillonita Ca. Pero la primera capa se va a 120°C en glicerol y a menos de 25°C con el 1, 2 propanodiol.

El comportamiento y la energética de la sustancia incluida en un dilicato se puede analizar también a la luz de la posición de la molécula incluida.

El espectro infrarrojo, al modificarse las vibraciones de los grupos funcionales de la sustancia puede suministrar datos valiosos respecto a su posición y enlaces existentes. Así Bradley y Serratosa (1960) han estudiado la situación de las moléculas de agua interlaminada en vermiculita analizando las frecuencias de vibración que atribuyen: la de 3600 cm^{-1} al OH libre, la de 3450 cm^{-1} a la frecuencia de distensión del agua y la de 3350 cm^{-1} a los OH con puente hidrógeno OH ... O

Fripiat, Chaussidon y Touillaux (1960) estudian también con esta técnica la energía de enlace del H_2O en los hidratos de montmorillonita y vermiculita. Analizan para ello la intensidad de la banda de vibración angular del agua ($6,1 \mu$) y la intensidad y composición de las bandas de vibración del OH (de $2,7$ a $3,5 \mu$), en función de la temperatura de deshidratación, encontrando que las moléculas de agua permanecen en el espacio interlaminar aún después de la contracción del espaciado según \vec{c} de las láminas, comenzando la deshidroxilación antes de alcanzarse una completa deshidratación. Supone que las moléculas de agua retenidas, están alojadas en los huecos hexagonales de la capa tetraédrica.

Russell y Farmer (1964) siguen la deshidratación de montmorillonita y saponita saturadas con varios cationes alcalinos y alcalino-térreos mediante las bandas de absorción a 3430 cm^{-1} que atribuyen a los OH y a unos 1640 cm^{-1} a vibraciones de "aleteo" o sea, implicando el ángulo de enlace H-O-H, estableciendo que existen dos esferas de coordinación o tipos de agua: una más labil, con un espectro similar al del H_2O líquida que pertenecen a la es

fera externa de coordinación de los cationes y otra más firmemente unida que implica tan solo un débil enlace hidrógeno con fuerte adsorción a 1630 cm^{-1} y que se atribuye a la primera esfera de coordinación del catión, en oposición a las conclusiones de Fripiat et al (1960) que la atribuyen a agua incrustada en los huecos exagonales de la red del silicato. Con cationes al calinos la esfera más externa, o no existe o se pierde a muy baja temperatura (40°C). La coordinada al catión lo hace de 150 a 200°C o hasta 300°C en saponita. Con alcalino-térreos y Li la esfera externa solo se pierde a 100°C dejando los cationes trihidratados (solo monohidratados con Li,) agua que no se pierde hasta 350°C a vacío. La saponita igual que la vermiculita -Mg no rehidrata si se le expulsa todo el agua a 600°C. Con montmorillonita esto ya sucede a 350°C, con un espectro que indica interacción de los ca tiones con la red.

Beck y Brunton (1960) estudian por esta técnica los complejos de -montmorillonita y hectorita con guanidina y derivados de la misma, indicando la existencia de una modificación en la frecuencia e intensidad de las vi braciones C-N y NH_2 , y la existencia de un enlace H entre el catión orgánico y la arcilla.

Tettenhorts, Beck y Brunton (1962) estudian al infrarrojo las bandas de vibración -CH y -OH en varios polialcoholes y en los complejos de ellos con montmorillonita cálcica y sódica. Encuentran nuevas bandas del CH que sugieren enlaces CH ... O, pero sin desplazamiento, lo que indica que la -

energía de dicho enlace no es alta. A dicha conclusión llegan también comparando las vibraciones simétricas y asimétricas de los CH_2 encontrando una correlación entre amplitud del pico de la vibración simétrica del CH_2 y el aumento de valencia del catión interlaminado a causa del "más alto momento dipolar interlaminar" que crean dichos cationes. Al mismo tiempo la unión es más activa cuanto más grupos CH_2 , no unidos al grupo funcional existen y cuanto más larga es la cadena. El estudio de la vibración de los OH es poco conclusivo, suponiéndose que su ensanchamiento se debe a uniones OH, bien entre las moléculas de alcohol, con los cationes de cambio o con las moléculas de agua.

Recientemente (1965) en la 2ª Conferencia de la Sociedad Americana de Arcillas, en California, Serratosa ha presentado una comunicación sobre los complejos de piridina con montmorillonita y vermiculita.

El espectro infrarrojo de la piridina adsorbido sobre montmorillonita Na está solo ligeramente modificado respecto al espectro de piridina líquida. De la notable modificación en intensidad de la banda a 1443 cm^{-1} con el ángulo de incidencia, deduce que la molécula se sitúa con su plano predominantemente perpendicular a las capas de silicato. Por el contrario del estudio del aumento de intensidad de las bandas 677 y 748 cm^{-1} con la inclinación en complejo con piridinium deduce que en este caso la molécula yace paralela entre las hojitas del silicato.

Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por Greene-Kelly

(1955) por difracción de rayos-X y confirman los del mismo autor (1963) estudiando el cambio de birrefringencia en agregados orientados de complejos montmorillonita-piridina.

Para el complejo vermiculita-piridinium se deduce que en este caso el catión orgánico no yace plano sino vertical a las láminas del silicato con sus grupos NH dirigidos hacia las mismas, lo que atribuye a diferencias en el espacio disponible debido a una mayor carga de las capas en vermiculita que en montmorillonita.

Por otra parte al colocar un silicato desecado en agua u otros líquidos, alcoholes por ejemplo, se desprende calor; (calor de solvatación por inmersión); una revisión y discusión de este fenómeno ha sido hecho por Grim (1953). En la tabla 5 se recogen valores de calores de solvatación para varios silicatos con agua y otros líquidos orgánicos, expresándose en números redondos, cuando el valor es el que corresponde a varios cationes con valores similares.

Janert (1934) mostró que el calor de solvatación puede ser mayor con líquidos orgánicos que con agua siendo mayor con líquidos polares que con los no polares, aunque no se encontró correlación directa entre la polaridad y calor de solvatación, de donde deduce que dicha polaridad no es el único factor determinante. Con los alcoholes normales Miller et al (1950) dieron valores menores que para el agua, decrecientes con la longitud de la cadena.

Se observa que la montmorillonita da los valores más altos aunque le siguen próximos los de atapulgita. Los valores para ésta, deshidratada a tem

TABLA 5 Calores de solvatación (x)

Autor	Muestra	H ₂ O	Cl ₄ C	Benceno	Etolol
Janert (1934)	Arcilla de ladrillería	11.2	1	-	-
Miller et al. (1950)	Atapulgita	10.6	-	4.2	-
"	"	id. desecada a 400°C	17.7	-	11.6
"	"	id. a 550°C	25.6	4.3	17.1
Siefert (1942)	Caolinita Ca ó H	1.4	-	-	-
	" Na ó K	1.25	-	-	-
Endell et al. (1938)	Caolinita natural	2.2	-	-	-
Parmelee (1942)	" "	1.9			
Siefert (1942)	Montmorillonita (Ca ó H)	21	-	-	-
"	" (Na y K)	12.1 - 9.1			
Endell et al. (1938)	Montmorillonita Ca	22			
"	" Na	16.1			
Parmelee (1942)	Montmorillonita natural	11.8			
"	Ilita	4.0			

Tabla 5

57

(x) en cal/gr. de arcilla seca (cuando no se indica la temperatura suelen ser desecadas a 110°C).

peratura de 400°C y superiores, no son comparables pues probablemente se mide ya el calor de solvatación del agua zeolítica. Le sigue la illita y los menores de todos son los de caolinita.

También se observa la influencia del catión de cambio. Otras investigaciones lo han confirmado como son las de Pate (1925) Anderson (1929) y Janert (1934). Este autor da la secuencia $Ca > Mg > H > Na > K$. Harmon y Fraulini (1940) demuestran que hay un aumento en el calor de solvatación para caolinita al disminuir el tamaño de la partícula creciendo proporcionalmente a la capacidad de cambio, con el consiguiente aumento de la superficie.

Los hechos anteriores y las experiencias de Anderson y Mattson (1926) y Bayer (1929) demuestran una relación entre capacidad de cambio de cationes y el calor de solvatación.

Como causa del calor de solvatación se han postulado diversas ideas. Según Behrends (1935) se debe a adsorción superficial, condensación capilar, etc. En general se acepta que es debido a dos factores. Al cambio en el estado del agua junto a las superficies y a la hidratación de los cationes de cambio. Bayer y Winterkorn (1936) le han asignado gran importancia a la orientación de las moléculas de agua.

Para Janert (1934) el calor por equivalente es inferior al calor de hidratación de los iones en soluciones diluidas, lo que atribuye a que el ión está ligado y por tanto no se rodea de toda la coordinación permitida. Tabla 6

TABLA 6

Cation de cambio	H	-Mg	-Ca	-K	-Na
Calor de solvatación	1/11.5	1/9	1/7	1/5	1/4.9
Calor hidratación					

Siefert (1942) calculando las calorías por miliequivalente de catión encuentra que es en caolinita mayor que en montmorillonita de lo que deduce que el calor de hidratación de la superficie es mayor que el de los cationes.

Greene-Kelly (1962) determina calores de hidratación en caolinita, haloisita, moscovita, illita, montmorillonita y beidellita homoiónicas con ca tión Na. Opera con un microcalorímetro (Greene-Kelly y Gallavan) (1957) Gallavan (1959) con gran sensibilidad (0.012 cal), desgaseando previamente las muestras a 150°C para evitar pérdida de agua reticular en caolinita y asegurar reversibilidad en la hidratación para las muestras de montmorillonita-Na.

Las calorías por gramos de sustancia, por m² y por equivalente, re calculados a partir de sus tablas se recogen en la Tabla 7. Los calores de hidratación/gr. son del mismo orden que las recogidas en la ta- bla 5. Los correspondientes a illita son muy variables llegando algunos a cifras similares a las de montmorillonita. De la columna 3 se observa que calculados por m² los valores más altos se obtienen en moscovita y los más bajos en montmorillonita o sea están en íntima relación con la densidad de carga.

TABLA 7

Calores de hidratación (Greene-Kelly)(1962)

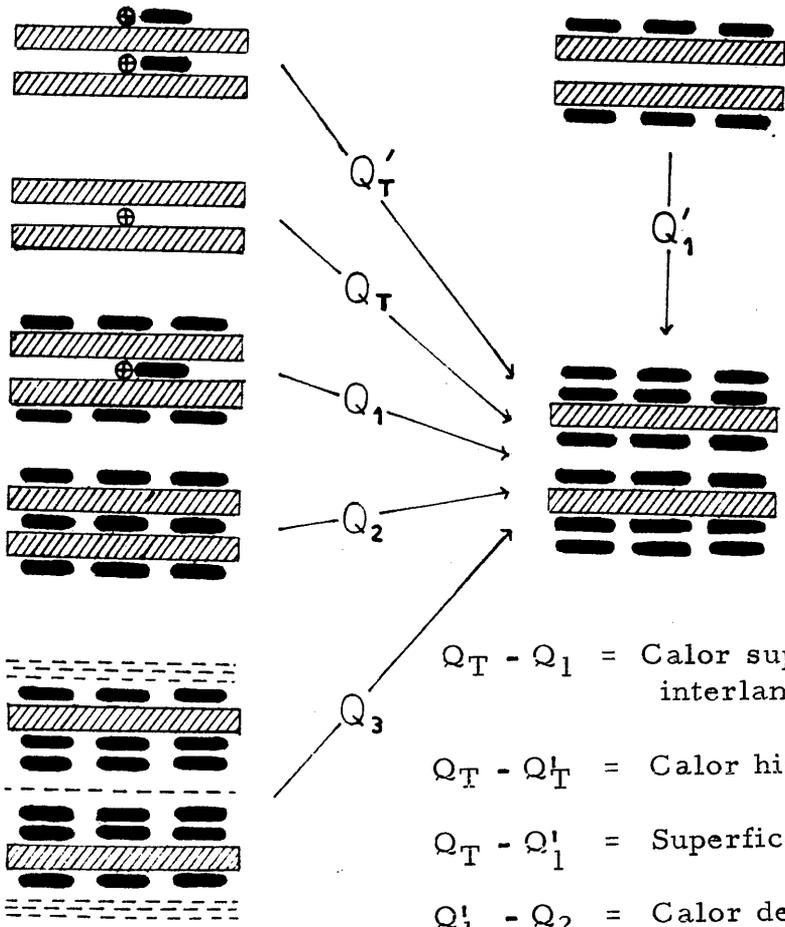
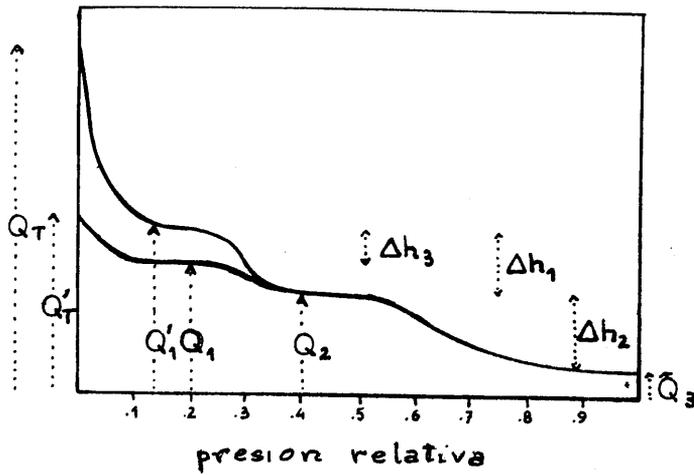
	1 cal/gr.	2 kcal/eq.	3 cal/m ²
Caolinita	1.63	50	0.11
	1.44	60	.
	1.45	75	.
	2.14	50	.
Haloisita	9.60	.	
	4.80	.	
Moscovita	1.64		0.15
Illita	7.68	30	
	4.80	28	
	7.92	26	
	16.56	38	
Montmorillonita	16.32	18	0.02
	17.52	22	
	22.32	20	0.03
Mont. con Li.	1.58	.	0.03

De la magnitud de los calores de inmersión deduce que la adsorción de agua es de carácter principalmente físico. También concluye que dada la pequeña diferencia en los calores de inmersión en montmorillonita cuando el hinchamiento es interno a cuando es externo, la energía de hinchamiento en agua es pequeña.

Zettlemoyer, Young y Chessick (1955) miden los calores de inmersión de montmorillonita de Wyoming, desecada a vacío a 25°C y 100°C y después de poner en equilibrio a diferentes presiones relativas P/P_0 . Según deducen de las curvas de adsorción la iniciación de la adsorción sucede en la superficie externa. En la figura se reproduce la curva obtenida con un esquema de la hidratación deducida de su trabajo, para ayudar a su interpretación. Del análisis de la curva infieren los autores que la primera caída brusca indica la desaparición de la superficie libre externa y la formación de un film sólidamente unido. La formación de la primera monocapa viene indicada por la primera inflexión y la de la segunda monocapa por la segunda inflexión más los calores de hinchamiento correspondientes.

La curva de la desgasada a 25°C va por debajo de la desgasada a 100°C y solo alcanzan igual valor cuando la presión relativa se hace de 0,3; esto les hace suponer que la desecación a 100°C deshidrata los cationes superficiales y los interlaminares, es decir deja la muestra completamente seca, -- mientras que la evacuación a 25°C deja hidratados cationes interlaminares y -- superficiales. La diferencia $Q_T - Q_T' \simeq 8.4 \text{ cal/gr.}$ debe representar por tan-

Fig. 5



- $Q_T - Q_1 =$ Calor superficial más catión interlaminar.
- $Q_T - Q'_T =$ Calor hidratación de cationes
- $Q_T - Q'_1 =$ Superficie externa.
- $Q'_1 - Q_2 =$ Calor de formación de la primera capa.
- $Q_2 - Q_3 =$ Calor de formación de la segunda capa.
- $Q_3 =$ Calor de las capas multimoleculares o más de dos capas internas.

to el calor de hidratación de los cationes. La diferencia en el contenido de agua entre las muestras desgasadas a 25°C 100°C es de 0,0122 grs. $\text{H}_2\text{O}/\text{gr. arcilla,} = 6.7 \times 10^{-4}$ mol $\text{H}_2\text{O}/\text{gr. arcilla,}$ de donde resulta que el calor de hidratación de los cationes es de 12.6 kcal/mol de H_2O .

Al alcanzarse la presión relativa de 0.6 sucede una nueva inflexión que debe representar la formación de la segunda monocapa. El calor Q_3 a mayores presiones relativas debe representar una adsorción multimolecular ya que no se modifica el espaciado.

Chessick y Zettlemyer (1956) aplican la misma técnica a atapulgita, que contiene sepiolita, y algo de montmorillonita como impureza. Parten de muestra en equilibrio de peso en atmósfera de presión relativa de 0,2 y obtienen isothermas a 25°C a partir de muestras desgasadas a: 25°C, 14 días; 100°C 24 horas y 500°C, 4 horas. Las pérdidas de peso de la deshidratación se dan respecto a peso de muestra en equilibrio a H. R. 20 % y para los calores de humectación se tomó como peso el de la muestra evacuada a 25°C 14 días.

En la tabla 8 se recogen los valores del area para N_2 y H_2O y los calores de hidratación correspondientes.

De este estudio se deduce que si se deseca a 25°C el N_2 mide solo el area externa mientras que el H_2O debe penetrar entre las finas agujas o algo dentro de los canales estructurales. El calor de hidratación decae rápidamente con la presión de vapor de saturación de la muestra. La diferen-

TABLA 8

Muestra desgaseada a:	Area en m ² /gr.		H
	N ₂	H ₂ O	(cal/gr.)
250C	217	243	-26.2
1000C	200	286	-37.2
1900C	160	279	-41.1
Desgaseada a 250C y saturada con H ₂ O	204	-	-27.2
5000C	135	154	-21.6
Desgaseada a 250C y saturada con H ₂ O	140	-	-

cia entre el calor de hidratación de la muestra desecada a 250C y la que ya tiene una monocapa es de unos -300 erg/cm² (\sim 4kcal/mol H₂O) lo que cae en el margen de adsorción física. En bentonita es casi el doble (-575 erg/cm²).

Cuando se calienta a 1000C decrece el area para el N₂, en concordancia con los resultados de Barrer (1954a, b). Tanto el area para H₂O como el calor de inmersión resulta mayor que en la desgaseada a 250C lo que indica nuevos lugares, activados con la desecación a 1000C; las calorías por gramo (37,2 - 26,2 = 11,0 cal/gr.) representan un 50 % más, lo que según sus cálculos son -13,2 kcal/mol., que atribuyen, como en el caso de -

bentonita a los cationes de cambio. La desecada a 190°C aún da mayor número de cal/gr. (-41.1) que solo representa ($41.1 - 37.2 = 3.9$ cal/gr.) - aproximadamente un 10 % (-2.3 kcal/mol H₂O). Suponen que hay una distorsión de los canales ya a dicha temperatura, cuya energía de regeneración compensa el calor de hidratación.

La activación a 500°C debe distorsionar tanto la red que solo da -21.6 cal/gr. y no se rehidrata totalmente. Lo atribuye a distorsión de los canales, irreversible, aunque no se acompañan estudios de difracción de rayos X que lo justifiquen.

Keay y Wild (1961) hacen un estudio de deshidratación de vermiculita a diferentes temperaturas y con diferentes cationes, hidratando las fases obtenidas y midiendo los calores de hidratación.

Con la vermiculita-Mg obtienen tres fases a partir de muestra en equilibrio en atmósfera de presión parcial de vapor de agua 12.4 mm Hg. (solución saturada de (NO₃)₂Mg.6H₂O a 20°C):

- a) Una fase más hidratada (β) con 11.1 mol H₂O/cat., que debe ser equivalente a la de 12 mol H₂O/cat. Mg, encontrada por Walker y Cole (1957).
- b) Una fase más deshidratada (δ) con 2.8 mol H₂O/cación Mg. perdiendo por tanto 8.3 mol H₂O/cat. Mg, a partir de la β ; es pues la fase que solo tiene la hidratación de los cationes y es estable entre 120°C, en que aparece, hasta 190°C en que comienza a deshidratarse de nuevo.
- c) Una fase aún más deshidratada (ϵ) con 1 mol H₂O/cat. Mg. estable entre 200°C y 270°C.

d) A 270°C se inicia una nueva pérdida de agua hasta que queda anhidra a 510°C, -fase η -estable hasta 600°C, temperatura a la cual empieza la deshidratación de la red.

La comparación con el trabajo de Walker y Cole (1957) se da en la tabla 9. La hidratación de cualquiera de las fases, con agua líquida durante 10 minutos, conduce a la fase más hidratada, que no es exactamente la β sino un estado de hidratación algo superior. No obstante el paso del estado de hidratación en la fase β al de esta nueva obtenida con agua líquida es poco energético por lo que los datos los refiere a la fase β .

En la representación gráfica (fig. 6) "calor de hidratación(kcal/mol. Mg) -agua eliminada antes de la rehidratación en (mol H₂O/mol. Mg)" obtienen tres tramos rectos cuya pendiente:

$$\frac{\text{kcal/mol. Mg}}{\text{mol H}_2\text{O/mol Mg}} = \text{kcal/mol H}_2\text{O, eliminada y por tanto tomada en la hidratación}$$

Valen respectivamente -3.8 kcal/mol H₂O, -5.5 kcal/mol H₂O y -18 ± 3 kcal/mol H₂O. Las inflexiones aparecen cuando se han eliminado 2.5 mol H₂O/cación Mg; 9.3 mol H₂O/cación Mg. y 11.1 mol H₂O/cación Mg. de lo que deducen que:

Calor de hidratación fase β	-3,8 ± 0.1 kcal/mol H ₂ O		
" " " δ	-5,5 ± 0.1	"	"
" " " ϵ	-18. ± 3	"	"

En la tabla 10 se dan los valores obtenidos con la muestra magnética y con muestra saturadas con los cationes Ca, Sr, Ba y Na. Con

TABLA 9

Fases encontradas en la deshidratación de Vermiculita

		α	β	γ	δ	ϵ	ζ			
Mol. H ₂ O Cat. Mg.	Keay y Wild (1961)	16	11.1	$\xrightarrow{\Delta = -6.3}$	2.8	$\xrightarrow{\Delta = -1.8}$	1	0		
id.	Walker y Cole (1957)	-	12	$\xrightarrow{\Delta = -4}$	8	$\xrightarrow{\Delta = -5}$	3	$\xrightarrow{\Delta = -2.25}$	0.75	0
Espaciado d(001) en Å	id.		14.4	13.8	11.6	20.6			9	
Situación de las moléculas	id.	<u>OOOOOOOO</u> <u>OOOOOOOO</u>	<u>XOOOOOOX</u> <u>XOOOOOOX</u>	<u>XXOOOOXX</u> <u>XXOOOOXX</u>	<u>XXOOOOXX</u>	Intercrecimiento de 9 11.6 Å	<u>XXXXXXXXXX</u>			

Δ = Pérdida de moléculas de H₂O

X = Posiciones vacantes

O = Moléculas de agua.

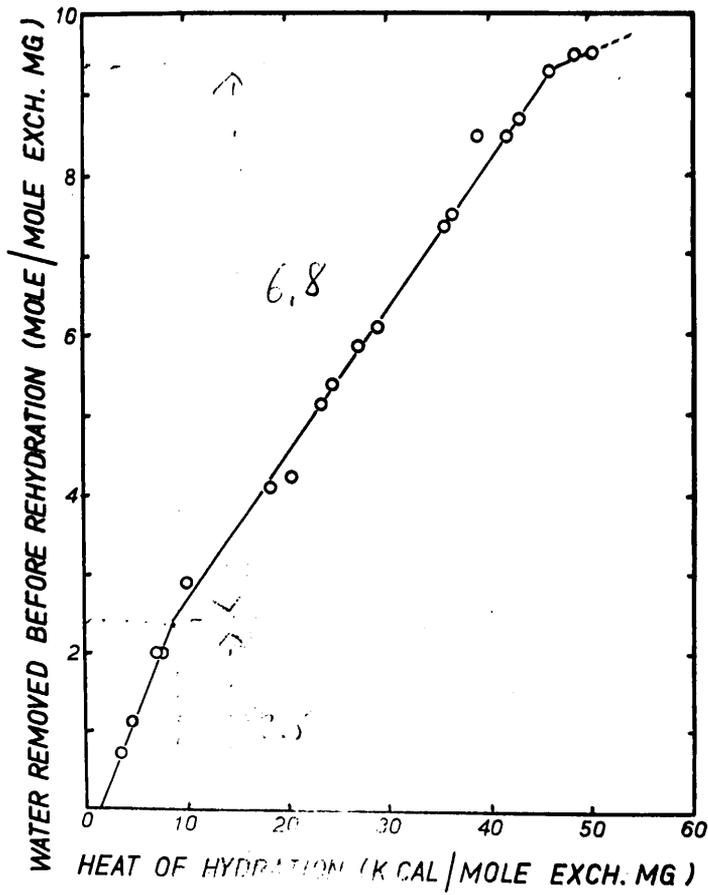


Fig. 6

estos últimos miden los calores de hidratación a partir de muestra deshidratada a 120°C y vacío hasta peso constante. La cuarta columna da el estado de hidratación de la muestra a hidratar después de la desecación, mientras que la columna tercera contiene el estado de hidratación de la muestra empleada

TABLA 10

Cation	Cambio de fase al hidratar	Contenido en agua (mol/cat.)		Calor hidratación kcal/mol de catión de cambio	Calor hidratación en resina de poliestirena
		inicial	residual		
1	2	3	4	5	6
Mg	β	11.1	2.8	-41. \pm 1	-39.4
Ca	β	12.2	3.3	-33.8 \pm 1	-24.6
Sr	β	12.3	3.0	-30.3 \pm 1	-
Ba	(β)?	6.6	1.1	-25.2 \pm 1	-20.8
Na	(β)?	5.2	0.4	-16.6 \pm 0.5	- 9.1

antes de la desecación. Los calores de hidratación de la tabla representan los que desprende la vermiculita desde el estado de hidratación de la columna 3 al estado de hidratación de la columna 4. Como los autores indican estos calores de hidratación se refieren a un margen arbitrario y sin embargo siguen un decrecimiento similar al de las resinas de cambio, saturadas con los mismos cationes decreciendo con el aumento del radio iónico y denotando la importancia del catión de cambio en el calor de hidratación de vermiculita.

Muy recientemente aparece el trabajo más completo hasta la fecha sobre calores de solvatación con líquidos orgánicos (González García, S. y Días Can-

cela (1964) y G. Dios Cancela (1965)) investigan el calor de solvatación de montmorillonita saturada con los cationes de la serie alcalina y alcalino-térrica en un microcalorímetro con termistores y una precisión de $\pm 0.0029\text{C}$ en la medida de temperatura y un error en las determinaciones de $\pm 2\%$. Coloca de 0.3 á 0.5 gr. de muestra desecada con vacío y P_2O_5 hasta peso constante que vierte sobre 40 c. c. del líquido en cuestión. Invierte 15 min. en cada determinación pero ya a los 5' la curva de producción de calor en función del tiempo se inclina asintóticamente y se dispone prácticamente paralela al eje de abscisas. En la Tabla 11 se reproducen los valores de las energías de hidratación para la misma montmorillonita saturada con diversos cationes y solvatados con diversos líquidos. Se encuentra el siguiente orden con todos los líquidos empleados $\text{Mg} > \text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba} > \text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$, orden que está en concordancia para la energía de hidratación de los cationes en disolución.

Las calorías son del orden de 20 á 13 para los 4 primeros, de 12 á 10 para Li y Na y de 10 á 8 cal/gr. para los últimos.

Se infiere pues que el cation de cambio juega un papel primordial en la hidratación encontrándose una relación lineal frente al potencial iónico $\frac{Z}{r}$ y solo aproximadamente frente a $\frac{Z}{r^2}$. No quiere decir con ello, dicen, que el calor de hidratación procede solo de la unión cation-dipolo, sino que como la micela es la misma, solo queda como variable el cation de cambio. Por ello resulta una relación lineal de representar calor de hidratación de las muestras frente a calor de hidratación de los iones co-

TABLA 11

Energía de inmersión (x)

	H ₂ O	E.G.	A.C.N.	D.M.S.O.	$\frac{Z}{r}$	$\frac{Z}{r^2}$
Li	10.2	10.7	10.8	11.4	1.67	2.53
Na	10.7	11.2	11.9	12.5	1.05	1.18
K	9.7	9.6	10.4	11.4	0.75	0.56
Rb	8.5	8.8	9.6	11.4	0.68	0.46
Cs	9.6	8.1	8.9	9.9	0.59	0.35
Mg	17.1	17.6	18.9	21.4	3.04	4.75
Ca	15.2	16.3	17.6	19.6	2.02	2.05
Sr	14.3	15.3	16.5	18.4	1.77	1.57
Ba	12.9	13.6	14.5	16.8	1.48	1.10

(x) referido a c. c. c. de 80 meq/100gr. y expresadas en cal/gr. m.

respondientes en disolución. Anomalías negativas en el calor de hidratación con Li y Mg los atribuyen a que la deshidratación de estas muestras con vacío y P₂O₅ no elimina el agua de hidratación de los cationes. En el caso de los líquidos orgánicos polares, la anomalía negativa la atribuye el consumo de energía de sustituir este agua residual por el líquido polar. Por un ingenioso camino indirecto valoran la participación que, en el calor de inmersión en agua tiene la superficie y el catión de cambio estimando la de

la superficie en la muestra estudiada en unas 9 cal/gr. de donde se infiere que con cationes K, Rb y Cs, prácticamente no contribuyen al calor de hidratación. Un valor similar encuentran en un cálculo indirecto para solvatación de las láminas con etilen glicol. En suma aunque resulta artificiosa la idea de evaluar separadamente la contribución de la lámina y el catión a la energía de inmersión, se observa que hay una contribución de ambas.

Con muestra de igual catión, el calor de solvatación es función directa del momento dipolar, lo que prueba la importancia de este en la energía de formación del complejo. Sin embargo como no se dan medidas de difracción de rayos X no se puede estimar en cada caso la contribución de la energía consumida en el hinchamiento, y por tanto, si los hinchamientos no son iguales, los valores pueden no ser comparativos. Ello unido a la falta de datos sobre area superficial y cantidad retenida hace imposible calcular la energía del enlace.

**I. 5. - EL ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL COMO CALORIMETRO.
OTROS METODOS CALORIMETRICOS.**

I.-5 El análisis térmico diferencial como calorímetro.

La calorimetría dinámico-diferencial, como varios autores han puesto de manifiesto (1) permite una evaluación cuantitativa de los efectos térmicos implicados en una reacción.

De forma análoga al A. T. D. la C. D. D. (calorimetría dinámico-diferencial), trabaja según el procedimiento diferencial conocido ya desde Le Chatelier, habiéndose sido aplicada en numerosos campos tales como metalografía, polímeros orgánicos, arcillas, etc. Realmente no existe una neta separación entre la calorimetría diferencial y el análisis térmico diferencial.

Varios autores han puesto de manifiesto que la naturaleza y el tamaño de grano de la muestra pueden tener un gran efecto en la forma y tamaño del efecto térmico correspondiente, afectando igualmente al valor de la temperatura en un efecto de transición correspondiente a una reacción de primer orden.

El principal factor a tener en cuenta, evidentemente es la conductividad térmica de la propia muestra, muy diferente cuando se trata de un material pulverulento o en estado fundido. Así mismo el tipo de portamuestras usado, cerámico o metálico, y la velocidad de calentamiento, son factores a tener en cuenta en cada caso particular.

Si se trabaja a velocidades de calentamiento bajas y el material objeto

(1) Barrall, (1962, 1963 y 1964). David (1964); O'Neill (1964); Watson (1964); Wasilewski (1964) y Webber (1965).

de estudio se diluye con el usado como inerte, es posible considerar que el área del efecto térmico es función lineal del calor de reacción, a condición de que los intercambios calóricos se verifiquen a la misma velocidad en todos los puntos de la muestra.

De otra parte, y según Sabatier (1954) las mismas cantidades de calor puestas en juego no producen los mismos efectos térmicos a todas las temperaturas. De ahí la necesidad de seleccionar materiales cuyos calores de descomposición sean perfectamente conocidos, así como que dicha descomposición tenga lugar a diferentes temperaturas, con vistas a una posible calibración del equipo.

Una vez calibrado de esta forma el aparato de A.T.D. usado, la altura o el área de los efectos puede relacionarse con el calor de transformación - ya sea de una muestra ^{pura} o, en el caso de una mezcla, con el contenido de cada uno de los constituyentes activos presentes.

La precisión de éste método de C.D.D., ciertamente inferior al de la calorimetría clásica, es suficiente en muchos casos. Los errores en cualquier caso, no pasan del 5 %.

II. • MATERIAL Y METODOS EXPERIMENTALES

II. 1. - MATERIALES EMPLEADOS Y PREPARACION DE LAS MUESTRAS

II. 2. - METODOS EXPERIMENTALES

II. - MATERIAL Y METODOS EXPERIMENTALES

II.-1 Materiales empleados y preparación de muestras.

a) Las muestras utilizadas han sido:

Montmorillonite Volclay de South Dakota (Black Hill) suministrado por la American Colloid Company (Kerr y Kulp (1949) y Kerr et al(1950)).

Vermiculita de Beni-Buxera, (González Garcia, F. y Martín Vivaldi, (1950)).

Sepiolita de Vallecas. (Martín Vivaldi, Cano Ruiz (1953)).

b) Los reactivos orgánicos usados han sido:

Alcoholes: Los correspondientes a la serie normal alifática desde el propanol hasta el octanol, ambos inclusive, y etilenglicol.

Aminas: Las de la serie normal alifática desde propilamina hasta decilamina y hexadecilamina.

Todos estos reactivos son purísimos de las casas FLUKA (Switzerland), SCHUCHARDT (München) y B D H. No se han destilado previamente ninguno de estos productos por considerarse de suficiente pureza.

c) Tratamientos previos:

Las muestras naturales han sido previamente molidas y tamizadas por 270 ASTM. Se hicieron homoiónicas de los siguientes cationes: K^+ , NH_4^+ , Ca^{++} . Para las K^+ y la Ca^{++} se operó del siguiente modo: 3 grs. de muestra se trataron con 250 c.c. de acetato del catión correspondiente - (sol. 1 N) dejando en contacto durante una noche, centrifugando la suspensión y continuando el tratamiento con porciones de 50 c.c. de acetato hasta un total de 600 c.c. A continuación se lavó la muestra, con agua destilada

(100 c. c.) en una o dos porciones y posteriormente con alcohol etílico de 60° hasta que este no dió reacción del acetato. Las muestras amónicas se prepararon de igual modo, usando en este caso ClNH_4 .

II.-2. Métodos experimentales.

a) Preparación de los complejos orgánicos y determinación de la superficie específica.

Se ha operado del siguiente modo: 1 gr. de muestra se ha tenido en desecador con P_2O_5 y vacío $< 0,1$ mm. de Hg. hasta peso constante. Una vez alcanzado este se le añadió el reactivo orgánico en exceso (generalmente suele ser suficiente 1 c. c.) para que la muestra quedase perfectamente mojada. Se deja estar en contacto durante la noche. Entonces se colocó en una balanza de Jolly y se operó según el método descrito por Dyal y Hendricks, (1950) usando un equipo modificado (Fig. 7). Se operó a un vacío de 0,1 a 0,2 mm. de Hg. hasta que la espiral permanece prácticamente inmóvil lo que sucede cuando las diferencias de peso son inferiores de 0,02 grs. Mediante este procedimiento se consigue desorber el reactivo orgánico hasta que solo queda en la muestra parte del quemisorbido en aquellas condiciones. El portamuestras usado ha sido de vidrio de diámetro 2 cm. y altura 2cm. *La altura de la muestra en ellos ha sido de unos 15 mm.*

En el caso de la hexadecilamina (sólida), se mezclaron, en una cantidad determinada, la muestra y el reactivo orgánico y se mantuvieron durante la noche en estufa a 60°C.

b) Análisis por difracción de Rayos X. -

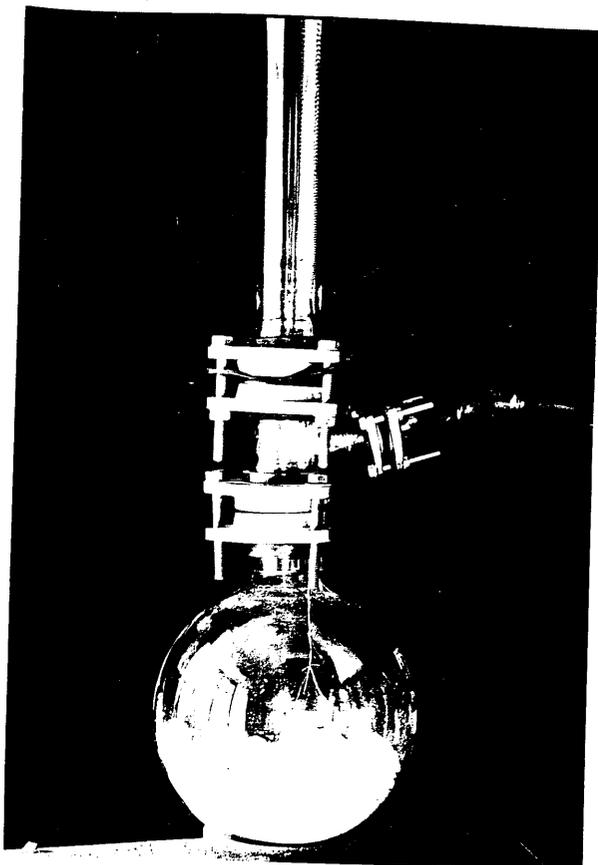


Fig. 7

Se utilizaron un equipo de difracción de rayos X Philips modelo 11704/23 operando fotográficamente con radiación de $\text{Cu K}\alpha$ filtrada con Ni y operando a 35 KV y 35 m A, y un equipo de Difracción de Rayos X Philips modelo PW 1010 utilizándose los dos sistemas de registro; fotográfico y con contador; se operó en este caso a 36 KV y 26 m A con radiación de $\text{Cu K}\alpha$ filtrada con Ni. Para el registro fotográfico se utilizaron cámaras Philips de 114,7 mm. de ϕ modificados (Martín Vivaldi^{Girela,} y MacEwan, (1957)) para poder registrar espaciados del orden de 30 \AA .

Se obtuvieron diagramas de polvo, de las muestras naturales, molidas y tamizadas por 270 ASTM y de las muestras tratadas con los reactivos orgánicos inmediatamente después de la desorción. Para estas últimas muestras se colocaron en capilares de vidrio Lindeman de 0,3 mm ϕ cerrándose los dos extremos para evitar una posible rehidratación.

c) Análisis térmico diferencial y Termogravimetría.

Se utilizó un equipo de registro fotográfico con un programa de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. (Martín Vivaldi, Girela Vilchez y Rodriguez Gallego(1963)). En nuestro caso el horno utilizado ha sido construido siguiendo en parte las normas dadas por Saunders y Giedroyc (1950) y en esencia consta de los siguientes elementos:

Horno: Está constituido por un tubo A (Fig. 8 b) de sílice fundida de 5,8 cm. de ϕ , grueso de pared 4 mm. y largo total de 54 cm. En el centro de este tubo y en una longitud de unos 20 cm. la superficie exterior se encuentra estriada helicoidalmente por una ranura de 1 mm. de profundidad y 3,5 mm. de paso aproximadamente. Sobre esta ranura se arrolla la resistencia calefactora de hi-

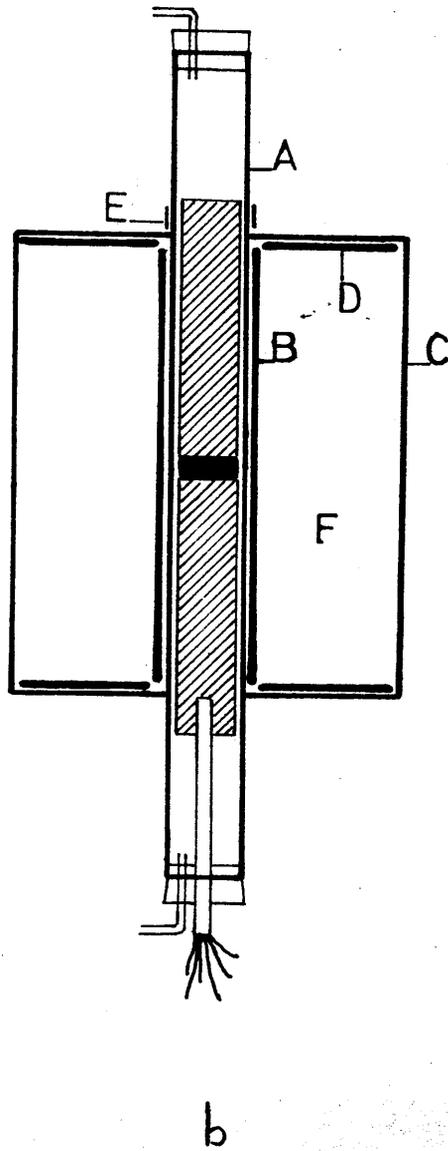
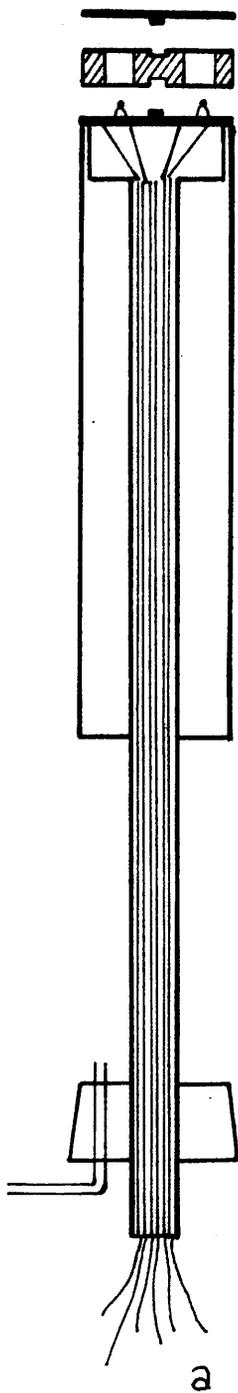


Fig. 8

lo Kanthal A de 0,9 mm. \varnothing , con una resistencia en frío de 14 ohmios, que puede soportar temperatura de hasta 1,350°C. La temperatura máxima en el interior del horno es de más de 1.100°C, suficiente para las necesidades a que se destina.

Concéntrico a este cilindro se encuentra otro de refractario (B) de 6 cm. de \varnothing , quedando entre este y la zona central del tubo de cuarzo una cámara de aire. La longitud de este cilindro queda toda ella encerrada en una carcasa cilíndrica de chapa de hierro (C) en la que permanece centrado el conjunto anterior mediante dos discos (D) de refractario en contacto con las tapas metálicas de la carcasa, que dejan salir al exterior los dos extremos del tubo de cuarzo. Este queda sujeto a las tapas del horno mediante dos abrazaderas flexibles (E) metálicas, que oprimen dicho tubo, y protegido por tiras de amianto.

Todo el espacio libre ha sido llenado con Diatosil P (Kieselgur comercial) (F) comprimiendo a una densidad aparente de 0,3 Kgs/dm³.

Este conjunto queda solidamente montado en un trípode metálico.

Bloque: Es de níquel puro, capaz de operar con dos muestras a la vez (Fig. 9,10). Está formado por tres piezas separables que permiten retirar fácilmente las muestras ya calentadas aún en el caso de que se sinteticen. Así mismo esta disposición permite soldar comodamente los termopares y el correcto centrado de los mismos en el pocillo.

En dos de los pocillos se pueden colocar las muestras problema y en los contiguos la inerte. Un quinto orificio contiene también sustancia inerte y en ella se mide la temperatura del horno. La disposición de los cinco agu



Fig. 9

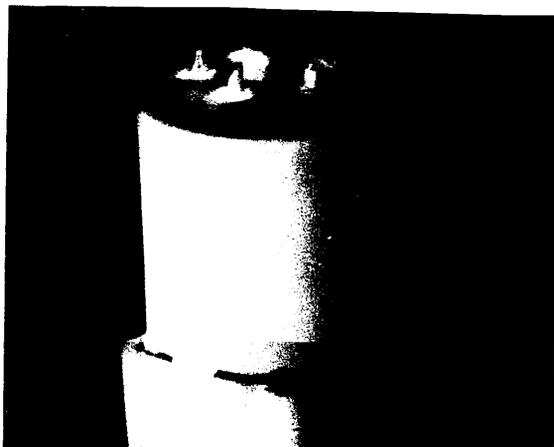


Fig. 10

jeros asegura una igualdad de condiciones térmicas para cada muestra.

Los termopares se encuentran soportados por cortos cilindros de refractario cuidadosamente centrados. Son de Pt-Pt (10 % Rh) de 0,35 mm. de ϕ .

Los extremos de los termopares descienden, introducidos en tubitos de cuarzo (Fig. 8a) primero por el interior de un cilindro refractario de 4 cm. de ϕ y 16 cm. de longitud que soporta al bloque de níquel y después a través de un tubo de cuarzo translucido que va cementado por un extremo al cilindro de refractario anterior. El otro extremo del tubo de cuarzo, después de atravesar un grueso tapón de goma, ha sido taponado cuidadosamente con una mezcla de escayola y colofonia fundida, que solo deja salir a su través los extremos de los termopares. El tapón de goma citado lleva también un codo de vidrio por el que se efectúa la entrada de aire o gases según el tipo de experiencias que se realicen.

Encima del bloque de níquel se coloca un cilindro refractario maxizo de 4 cm. ϕ y 16 cm. de largo que aísla térmicamente al bloque por la parte superior.

Durante la operación el extremo superior del tubo de sílice está tapado, mediante un tapón de goma, también atravesado por un tubo de vidrio.

Las determinaciones cuantitativas se han realizado preparando mezclas de las muestras con alumina en una proporción del 25 % en peso de muestra y utilizando una sensibilidad de 16,8 cm./0,1 mV y 8cm/0,1 mV medidas sobre el papel fotográfico.

d) Capacidad del cambio de cationes.

Se ha seguido el procedimiento de Radú saturando la muestra con acetato bórico y determinación gravimétrica del Ba, como sulfato, después de desplazado con acetato amónico.

III. - RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

**III. 1. - NORMALIZACION Y CALIBRADO DE A. T. D. PARA MEDIDAS
CALORIMETRICAS.**

III-1. - Normalización y calibrado del A. T. D. para efectuar medidas calorimétricas

La técnica de A. T. D. se usa ampliamente como método cualitativo para la identificación de diversos minerales. La magnitud del área de los efectos es función de la energía desprendida o absorbida en los procesos exotérmicos o endotérmicos, proporcionando así un método para la medida de entalpía de reacción, transformación, etc. Sin embargo en este aspecto encuentra limitaciones por el gran número de factores que afectan la exacta reproducibilidad de la forma de los picos y la linealidad en las curvas termouiferenciales.

Por ello, a fin de conocer la precisión y reproducibilidad de los resultados, se han efectuado diversas operaciones de normalización y calibrado.

Normalización:

En primer lugar se estudió el desplazamiento vertical de los termopares dentro de los pocillos de las muestras problema e inerte, verificándose las experiencias siguientes:

a) Termopares situados por debajo de la altura media del bloque y con diferencias de altura entre ellos de 1 mm. y de 2 mm.

b) Termopares situados a diferentes alturas, desde la base del bloque hasta la altura máxima, pero sin diferencia de altura entre ellos.

Con relación al primer apartado se hicieron las siguientes experiencias:

En primer lugar (Fig. 11) se estableció una diferencia de altu-

a

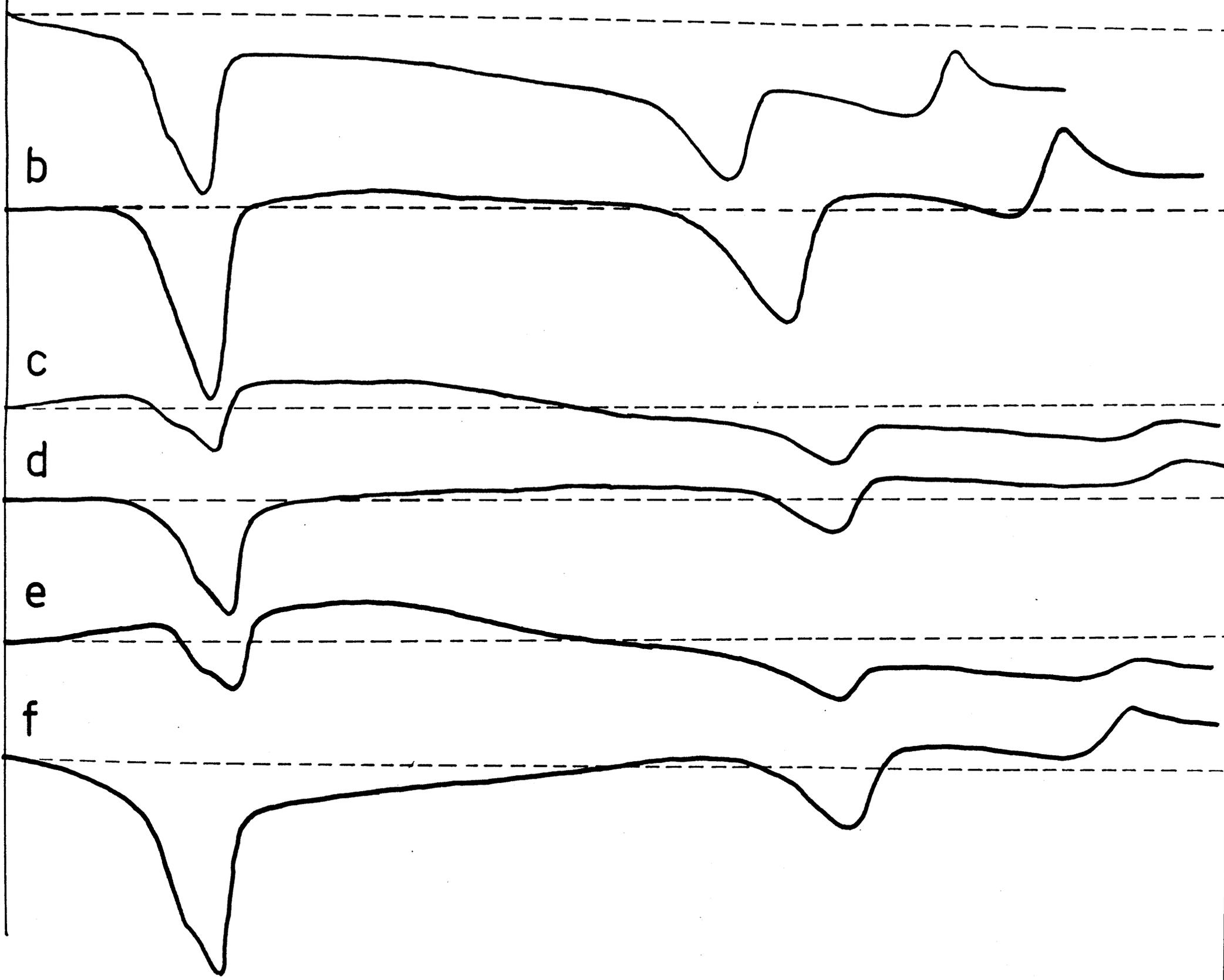
b

c

d

e

f



ra entre los termopares, de 1 mm. y se colocó la muestra problema, en una experiencia en el pocillo de termopar más bajo (1,3 mm.) y en otra en el más alto (2,3 mm.).

En el primer caso se observa (Fig. 11 a) que la curva se mantiene por debajo de la línea base, lo que probablemente se debe a que por estar el termopar de la muestra más bajo su calentamiento se retrasa, en general, respecto al de la inerte. En esta experiencia el efecto se vió favorecido por la contracción de la muestra problema al no haberse empleado diluida.

En la segunda experiencia (Fig. 11 b) se invirtió la colocación de la muestra, esperando que se desplazara la curva hacia arriba, en una magnitud igual al desplazamiento hacia abajo de la experiencia anterior. Sin embargo, se observa que la curva coincide con la línea base, lo cual se justifica por la compensación entre el efecto de contracción de la muestra al no usarse diluida y el efecto debido a la mayor altura del termopar en el pocillo de la misma.

En las figuras 11 c y d se muestran las curvas correspondientes a experiencias similares a las anteriores pero usando la muestra diluida con alumina (al 50 %) con el fin de eliminar el efecto de contracción. Se observa entonces que efectivamente la curva va por debajo de la línea base cuando la muestra está en el pocillo del termopar más bajo y viceversa.

En otras experiencias (Figuras 11 e y f) se estableció una diferencia de altura de 2 mm. con la muestra como en las dos anteriores diluida al

50 % con alumina, y colocándola en una experiencia en el pocillo del termopar más bajo, (1,3 mm.) y en la otra en el más alto (3,3 mm.). Los resultados son similares a los anteriores pero de mayor intensidad.

Se confirma por tanto que la diferencia de altura entre los termopares influye de modo decisivo en la linealidad de la curva, observándose además - que cuanto mayor es la diferencia mayor es la desviación de la curva respecto a la línea base. Dada la influencia, en un sentido, de la contracción de la muestra, se deduce que para obtener una correcta linealidad es necesario colocar los termopares a igual altura y diluir la muestra, - si se espera que contraiga, con una sustancia inerte.

En algunas experiencias se observa (Figuras 11 C y e) que además de las desviaciones sistemáticas anteriores, se presentan esporádicamente otras en la región de bajas temperaturas que no podían atribuirse a hidratación de la alumina pues se emplea siempre calcinada. Parece lógico que existe otro factor, probablemente el descentrado axial del bloque portamuestras respecto al horno, en especial cuando el bloque queda en contacto con la pared del tubo de cuarzo. Con el fin de confirmar este hecho se realizaron nuevas experiencias con la muestra problema diluida y cuidando la igualdad de altura de los termopares.

El bloque se colocó en tres posiciones:

- a) Pocillo de la muestra en contacto con la pared.
- b) Pocillo de la muestra alejado de la pared.
- c) Bloque perfectamente centrado.

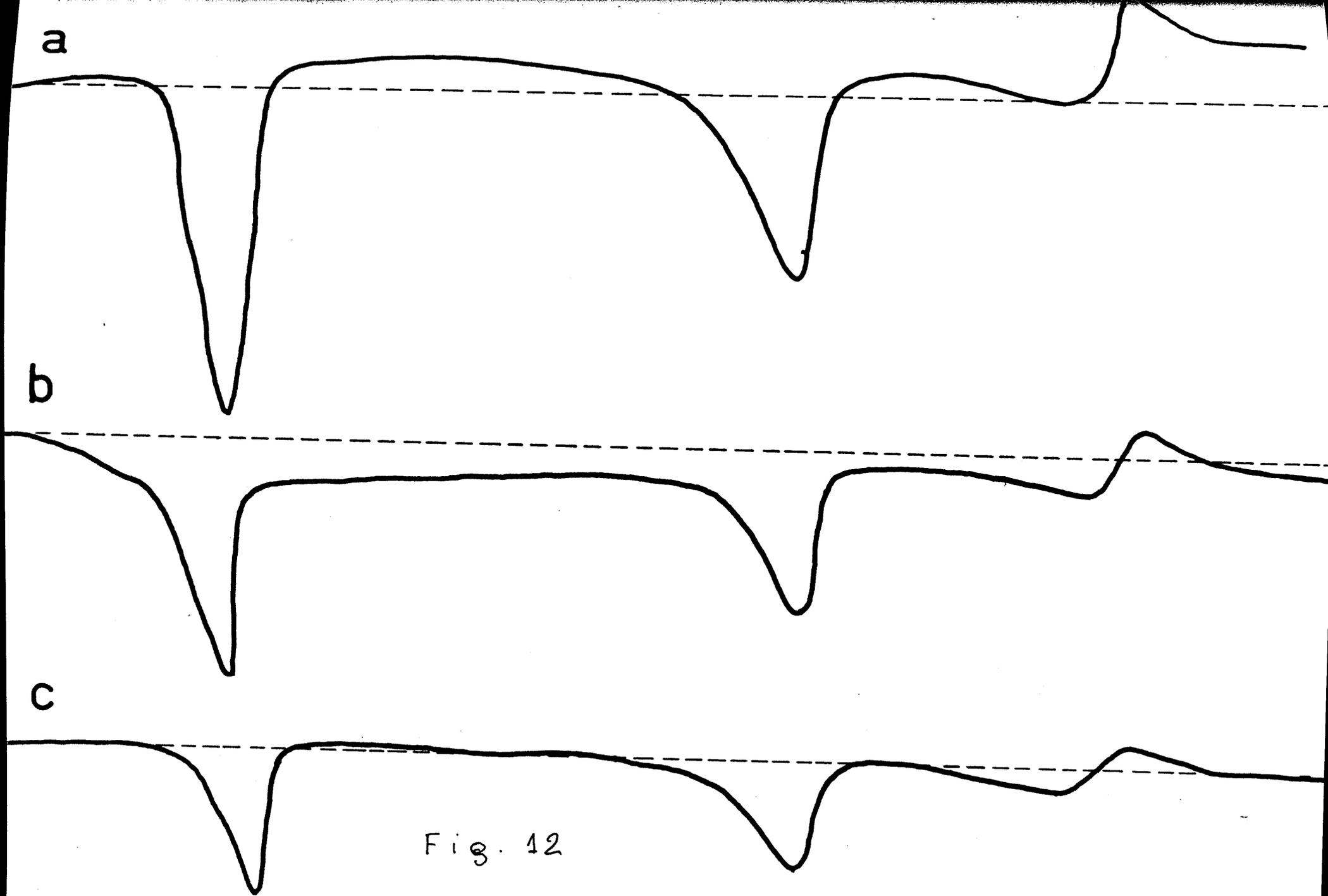


Fig. 12

Según este esquema, en la experiencia en que el pocillo de la muestra está en contacto, con la pared, se calentaría más rápidamente y daría un efecto anómalo exotérmico, y endotérmico en el caso contrario.

Las curvas correspondientes a estas experiencias (Figs. 12 a, b, c) muestran los efectos esperados. En la Fig. 12 c, se muestra la curva obtenida operando con los termopares a igual altura, con dilución de la muestra y centrando axialmente el bloque portamuestras respecto a las paredes del horno. Como puede observarse la curva no se desvía de la línea base.

Una vez encontrados los factores que influyen fundamentalmente en la linealidad de las curvas obtenidas con nuestro equipo de ATD se estudió la influencia de la altura de los termopares en la medida de las áreas de los efectos. Para ello se hicieron experiencias colocando los termopares a alturas comprendidas entre 0,6 y 10 mm. (Fig. 13), usando siempre la muestra diluida al 50 % en alumina y llenando el pocillo hasta su altura máxima (10,2 mm.).

En la Tabla 12 se muestran los valores obtenidos para las áreas de los efectos correspondientes a la pérdida de agua de hidratación y agua de los OH, en montmorillonita.

Se puede observar:

1º. - Que hasta una altura del termopar de 6 mm. diferencias muy pequeñas en la altura de los termopares dan una variación muy grande en el área de los efectos, pero siguen una variación lineal.

2º. - Que a partir de los 6 mm. hasta los 10 mm. las variaciones del área son más pequeñas.

Alturas de los termopares.

0,6 m.m.

2 m.m.

2,7 m.m.

3,4 m.m.

4,9 m.m.

6 m.m.

7 m.m.

8 m.m.

9 m.m.

10 m.m.

Fig. 13

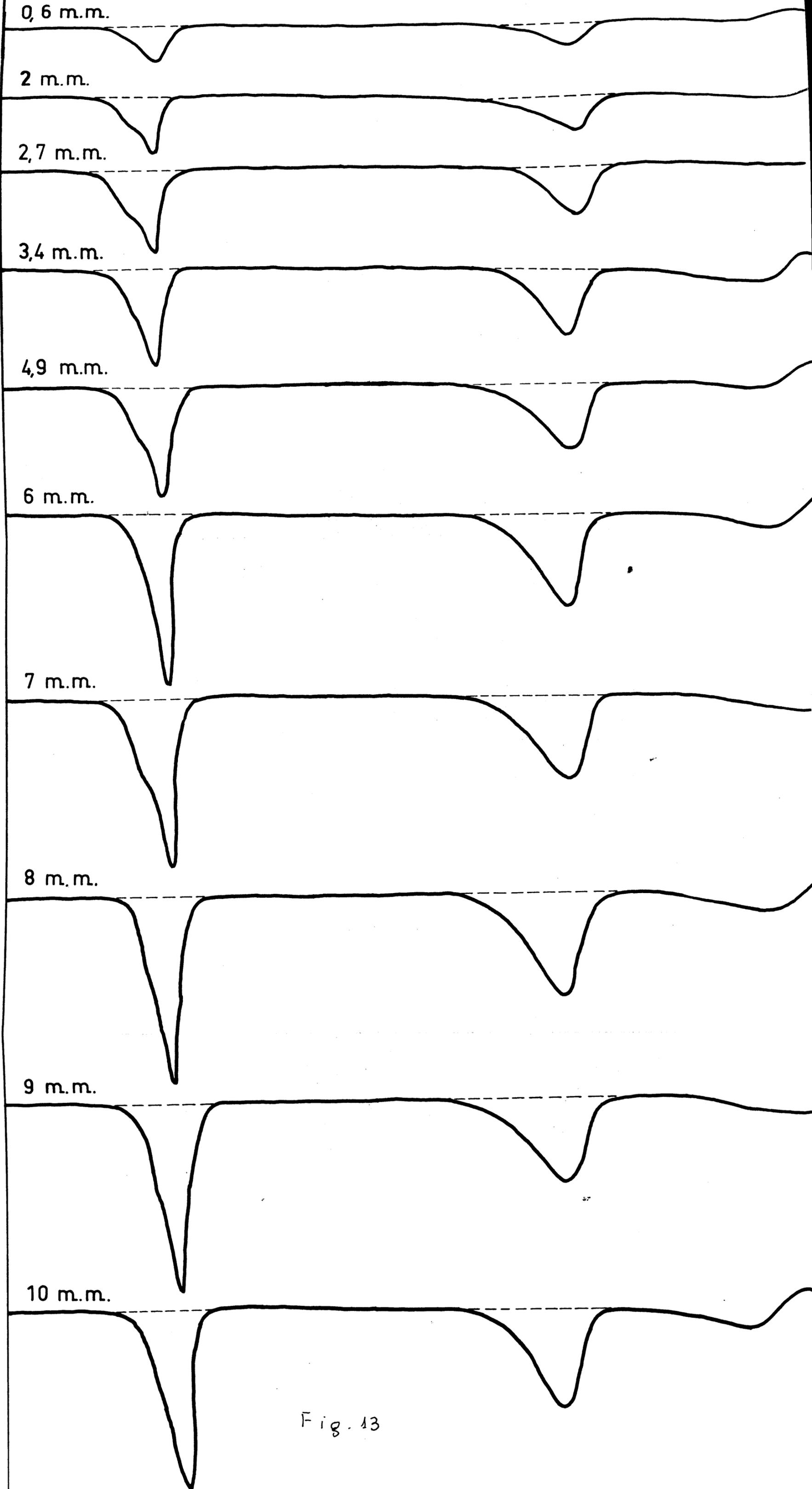


TABLA 12

Altura Termopar en mm	Gramos muestra	Area efecto OH en cm^2	Area OH/gr.	Area efecto H_2O en cm^2	Area H_2O /gr.
0,6	0,29	0,81	2,79	1,03	3,55
2,0	0,32	1,89	5,90	2,01	6,28
2,7	0,29	2,19	7,55	2,91	10,03
3,4	0,26	2,87	11,03	2,82	10,84
4,9	0,23	3,34	14,52	3,51	15,22
6,0	0,25	5,17	20,68	4,45	17,81
7,0	0,24	5,50	22,91	5,43	22,83
8,0	0,28	6,00	21,42	5,61	20,04
9,0	0,27	5,77	21,37	5,60	20,74
10,0	0,27	5,36	19,85	5,39	19,86

Como la cantidad de sustancia problema no fué siempre la misma, se han representado los valores del área de los efectos de deshidroxilación por gramo de muestra, en función de la altura de los termopares (Fig. 14 ●). Se obtiene así una curva cuyo máximo se presenta cuando el termopar está a 8 mm. En el intervalo de alturas entre 6 y 10 mm. es donde la sensibilidad es mayor y donde la variación del área con la variación de altura del termopar es menor.

Parece pues que la sensibilidad del termopar es función de la superficie del mismo en contacto con la muestra. Según ello la ley de variación debe ser la misma cuando el pocillo se llene parcialmente y la altura del termopar se modifique proporcionalmente.

Para comprobar este hecho se efectuaron experiencias con el termopar a 4 mm. y la muestra a 6,1 mm. y 5,2 mm. y en otra con el termopar a 3,8 mm. y la muestra a 4,1 mm. lo que equivaldría a alturas del termopar de 6,68, 7,84 y 9,45 mm. respectivamente, si el pocillo estuviese lleno.

La representación de las áreas correspondientes, en función de las alturas del termopar, da una curva muy parecida a la obtenida con el pocillo lleno (Fig. 14 ▲) aunque cae ligeramente por debajo de la anterior, es decir, que la sensibilidad del sistema decae ligeramente. Sin embargo la posición del máximo de sensibilidad corresponde a una altura equivalente a 8 mm.

Con objeto de comprobar si la coincidencia en la marcha de la curva es general, se operó en condiciones tales que se pudiera obtener un punto equivalente al de 4,63 mm. con pocillo lleno. Para ello se puso el termopar a 3 mm.

cm²/gr

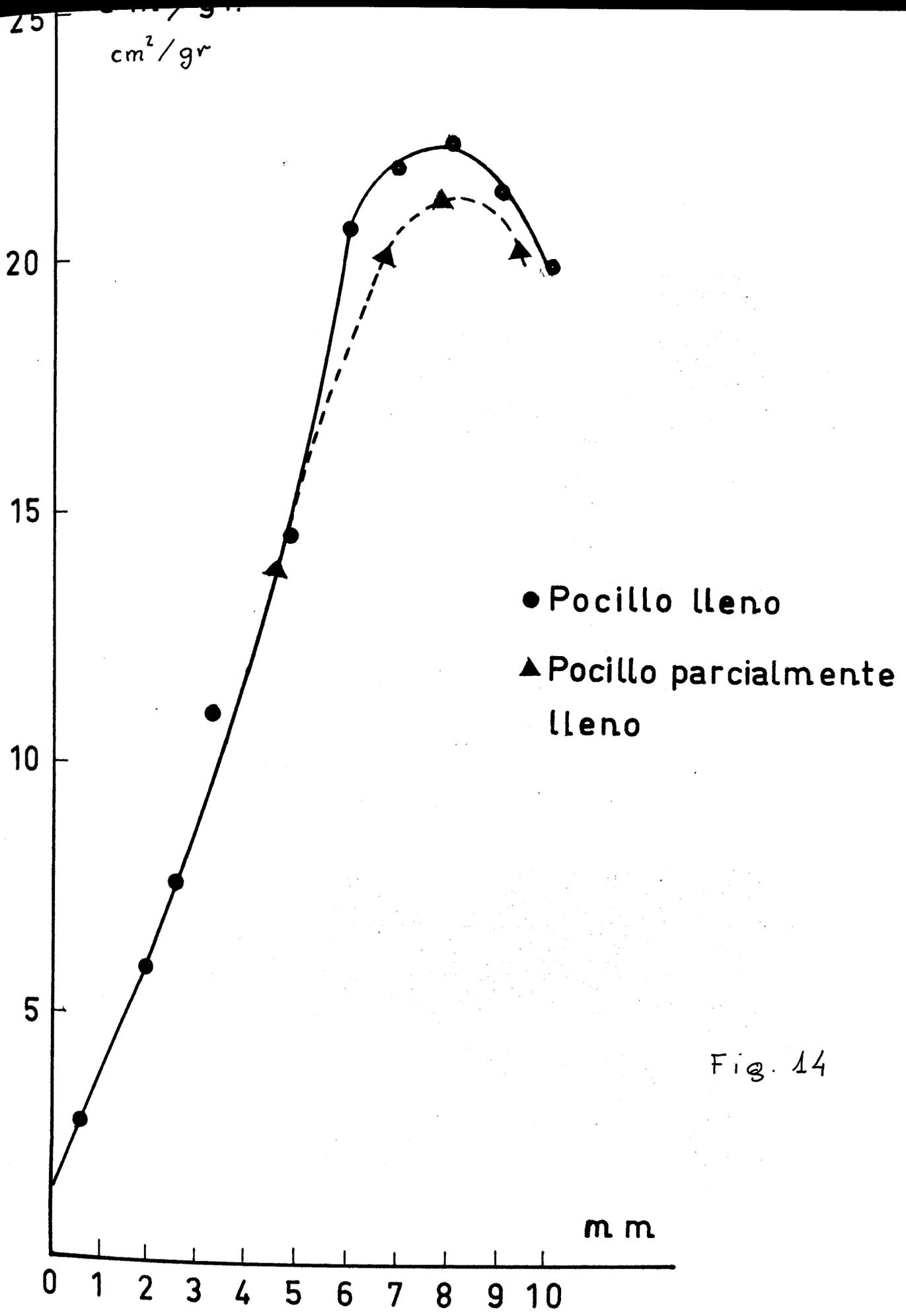


Fig. 14

y la muestra a 6,6 mm. encontrándose efectivamente la coincidencia buscada.

Como resumen de todo ello se llega a la conclusión que en nuestro bloque los termopares deben estar situados dentro de la muestra a la altura de sensibilidad máxima. En nuestro caso a 8 mm. con el pocillo lleno o la altura equivalente según el llenaje del mismo. La razón para ello es doble: Porque la sensibilidad es mayor y porque una variación fortuita en la altura del termopar afecta poco la variación del área, asegurando así un error menor, absoluto y relativo, en las medidas calorimétricas.

Calibrado:

Una vez normalizado el equipo de A. T. D. se procedió al calibrado en calorías de las áreas de los efectos.

Hemos seguido la técnica propuesta por Sébatier (1954, a, b). De acuerdo con él, como se va a operar con diversas sustancias patrón, lo mejor es diluir la muestra con una sustancia fija (Al_2O_3) de forma que la muestra no esté en cantidad superior al 25 % y así se consigue que la conductividad en la muestra problema sea prácticamente la del diluyente. Al mismo tiempo se evitan prácticamente los efectos de contracción que puedan afectar a la muestra.

Para establecer la proporcionalidad entre el área, S , del efecto en la curva termodiferencial y el calor de transformación, Q de la totalidad de la muestra, se calibró el equipo con una serie de sustancias patrón de calores de descomposición conocidos y con temperaturas de descomposición

distribuidas en el intervalo comprendido desde temperatura ambiente a 1000°C.

Las sustancias patrón utilizadas han sido: $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CO_3Mg y CO_3Ca . Las curvas termodiferenciales y los diagramas de difracción de Rayos X de las mismas se muestran en las Figuras 15 y Tabla 13 respectivamente. La forma de las curvas de A. T. D. es análoga a la encontrada en la bibliografía (Mackenzie, 1957) y los diagramas de difracción también concuerdan con las encontradas en las tablas de A. S. T. M.

En la Tabla 14 se dan los valores de la relación Q/S obtenida para cada sustancia patrón con nuestro equipo de A. T. D., teniendo en cuenta que el valor de las áreas de los efectos es el valor medio obtenido a partir de tres curvas de A. T. D.

La curva de calibrado (Fig. 16) que viene expresada por la razón Q/S en función de la temperatura, es una recta paralela al eje de abscisa. En el caso de Sabatier^(1954 a, b) la curva de calibrado difiere poco de una recta y presenta una acusada pendiente, lo que significa que la sensibilidad de su equipo disminuye al aumentar la temperatura.

En nuestro caso, al ser paralela al eje de temperaturas nos indica que nuestro equipo de A. T. D. se comporta con igual sensibilidad en todo el intervalo de temperaturas.

La explicación de ello puede deberse a lo siguiente: Los termopares

Fig. 15

841°

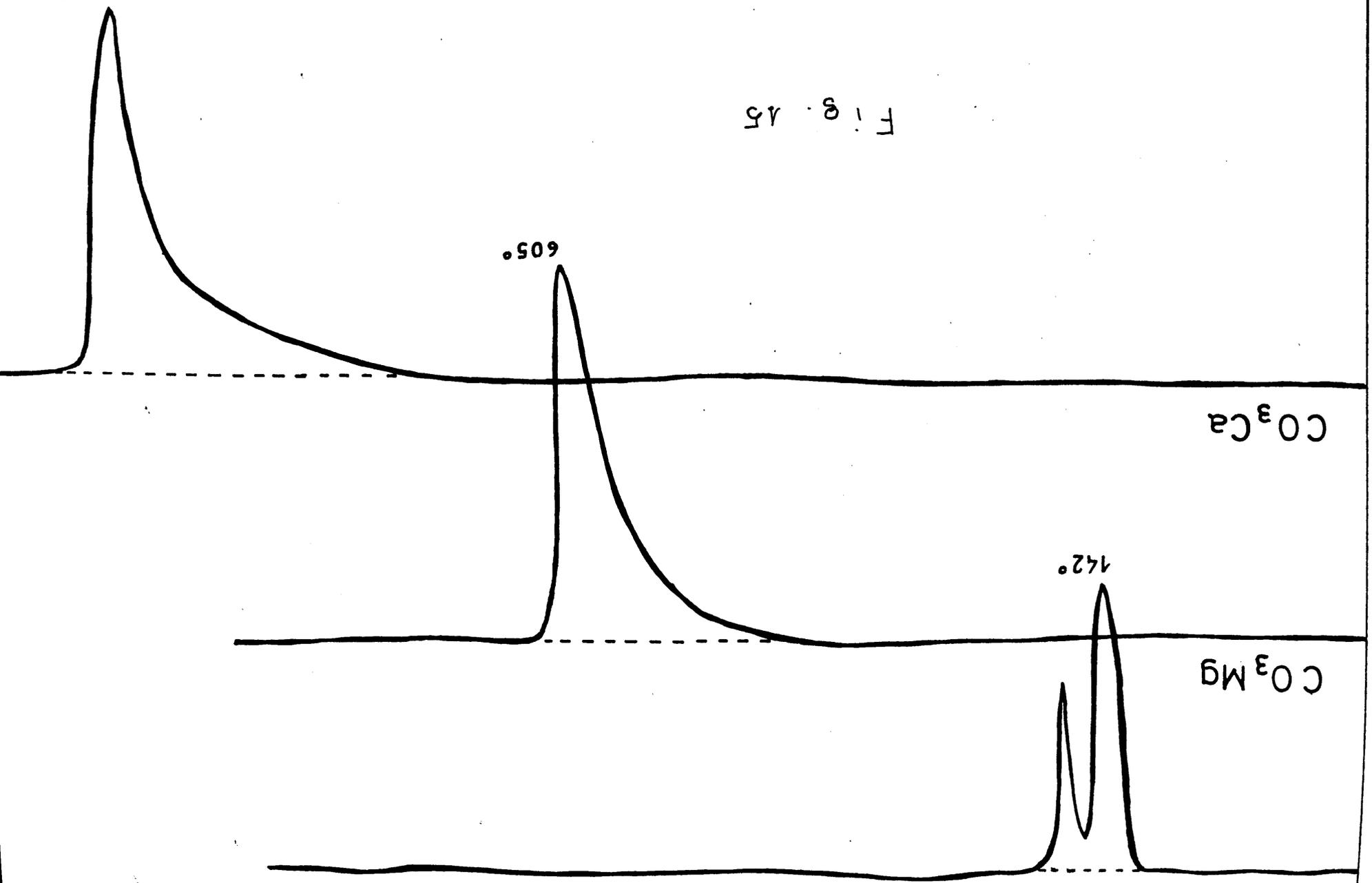
605°

142°

CO_3Ca

CO_3Mg

$\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Espaciados e intensidades de las fotografías de difracción de:

$\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		CO_3Mg		CO_3Ca	
$d(\text{Å})$	I	$d(\text{Å})$	I	$d(\text{Å})$	I
7,56	10	2,75	10	3,86	2
4,27	5	2,51	2	3,02	10
3,85	2	2,36	1	2,83	1
3,05	6	2,10	1	2,49	2
2,96	3	1,93	1	2,27	2
2,79	1	1,76	1	2,09	2
2,67	3	1,69	4	1,91	2
2,58	1	1,50	1	1,87	2
2,49	1	1,48	1	1,63	1
2,21	1	1,40	1	1,60	1
2,13	1	1,36	1	1,52	1
2,07	1	1,35	1	1,50	1
1,90	2	1,35	1	1,44	1
1,80	1	1,25	1	1,42	1
1,77	1	1,23	1	1,35	1
1,66	1	1,20	1	1,34	1
1,61	1	1,18	1	1,30	1
1,58	1	1,15	1	1,25	1
1,44	1			1,23	1
1,30	1				
1,26	1				
1,24	1				
1,20	1				

TABLA 14

	<u>Temperatura de disociación °C</u>	<u>Calor de disociación en cal/gr. (Q)</u>	<u>Area del efecto en mm²</u>	<u>Area en mV.seg/gr. (S)</u>	<u>$\frac{Q}{S}$ cal/mV.seg.</u>
Yeso	142	153	1.262	1.400,4	0,109
Magnesita	605	302	2.578	2.861,6	0,105
Calcita	841	404	3.444	3.824,8	0,105

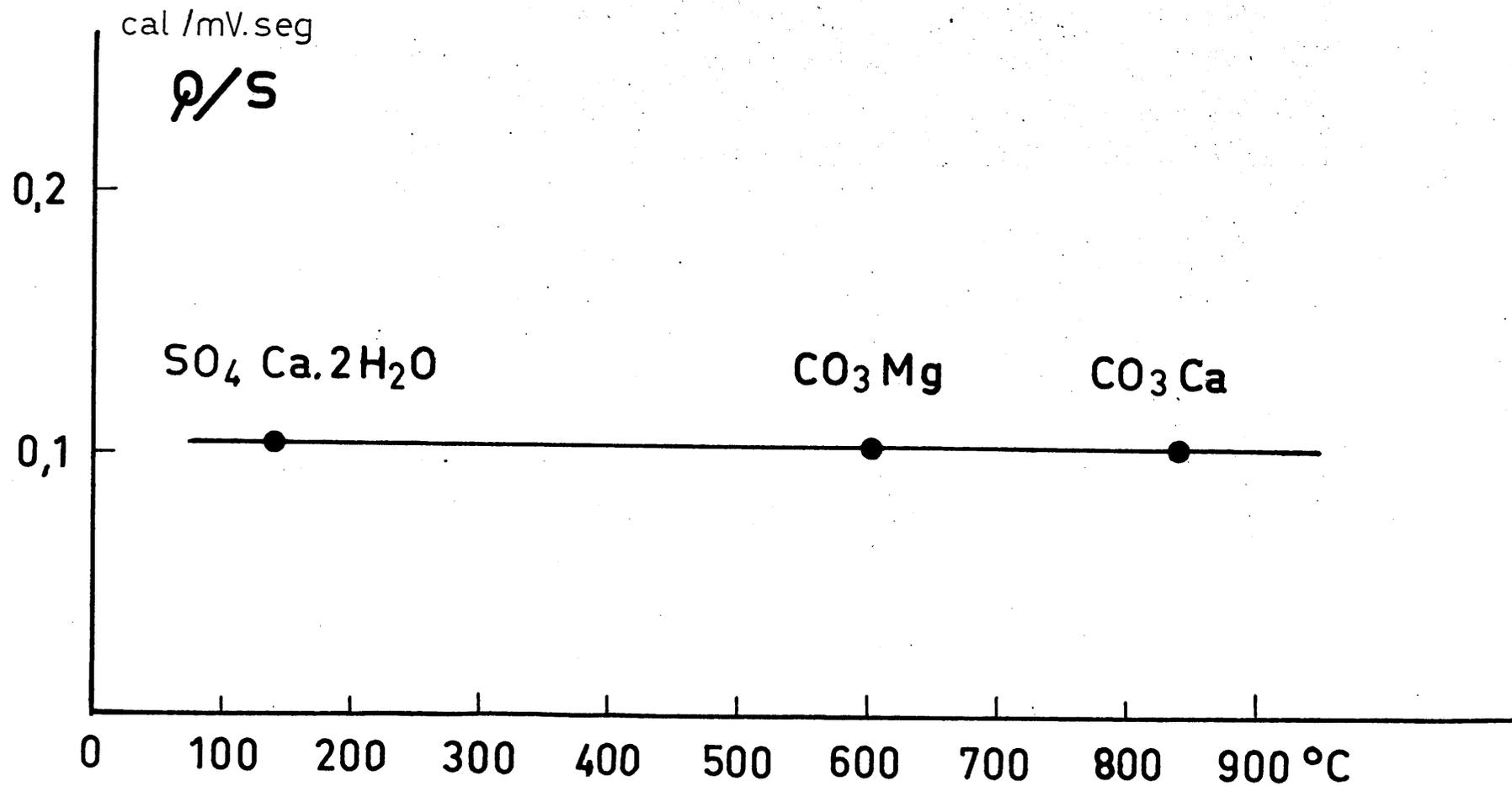


Fig. 16

empleados por Sabatier son de cromel-alumel, para los que la razón $\Delta mV/\Delta T$ (x) permanece practicamente constante en todo el intervalo de temperaturas y la disminuci3n de sensibilidad observada al incrementarse la temperatura ser3 debida exclusivamente a factores intrínsecos de su equipo de A. T. D.

En nuestro caso los termopares empleados son de Pt-Pt(10 % Rh), cuya razón $\Delta mV/\Delta T$ prácticamente se duplica en el mismo intervalo de temperaturas (y), compensando la disminuci3n de sensibilidad del equipo y obteniéndose en consecuencia el indicado paralelismo de la curva de calibrado con el eje de temperaturas.

(x) $\Delta mV/\Delta T$ para cromel alumel oscila entre 0,41 para 02 hasta 0,38 para 10002C.

(y) $\Delta mV/\Delta T$ para Pt-Pt(10 % Rh) oscila entre 0,06 para 02 hasta 0,11 para 10002C.

**III. 2. - CALORES DE VAPORIZACION DE ALCOHOLES Y AMINAS
NORMALES ALIFATICAS.**

III-2.- Calores de vaporización de alcoholes y aminas.

Los métodos calorimétricos para la determinación de calores de vaporización, son en su mayoría de carácter estático con resultados a veces poco satisfactorio. Recientemente, métodos con arrastre de gas parecen ser más precisos.

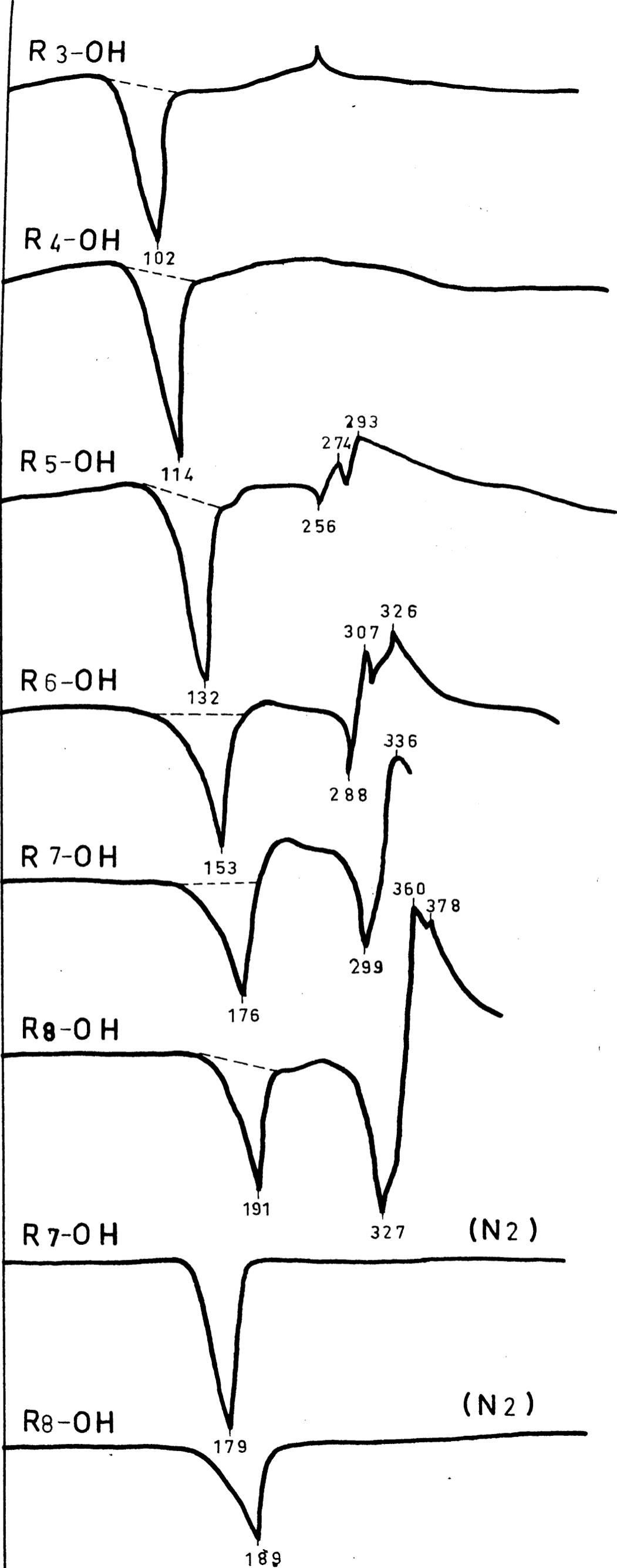
Con objeto de comprobar la utilidad del análisis término diferencial como calorímetro, se han realizado una serie de experiencias precisamente determinando los calores de vaporización de alcoholes y aminas utilizados en la formación de los complejos.

Se ha operado llenando el pocillo portamuestras con alumina hasta la altura establecida (apartado II-1), añadiendo una gota (pesada por diferencia) del reactivo orgánico)

En la Fig. 17 se muestran las curvas termodiferenciales obtenidas para la serie de alcoholes, en atmósfera normal y de nitrógeno para un par de ellos. El efecto endotérmico -que se presenta en la región de los 100-200°C., corresponde al proceso de vaporización del alcohol, y el exotérmico corresponde a la oxidación del mismo, como lo demuestra el hecho de que en las curvas obtenidas en atmósfera de nitrógeno desaparece dicho efecto.

En la Tabla 15 se recogen las temperaturas de ebullición y los calores de vaporización encontrados en la bibliografía (Landolt-Tabellen)(1912)(1) y los hallados experimentalmente mediante el A. T. D. deducidos respectivamente a partir de la posición y área del efecto endotérmico.

(1) Physikalisch - Chemische.



Alcoholes sobre Alumina

TABLA 15

Alcoholes sobre alumina

<u>Alcohol</u>	<u>P.E. en °C.</u>		<u>Calor vaporización en cal/gr.</u>	
	<u>Bibliografía</u>	<u>Experimental</u>	<u>Bibliografía</u>	<u>Experimental</u>
R ₃ -OH	97	102	169	170
R ₄ -OH	117	114	143	146
R ₅ -OH	138	132	124	126
R ₆ -OH	157	153	-	148
R ₇ -OH	176	176	105	108
R ₈ -OH	195	191	97	91
En atmósfera de N₂				
R ₇ -OH	176	179	105	96
R ₈ -OH	195	189	97	97

En la Fig. 18 se reproducen las curvas termodiferenciales para el caso de las aminas y en la Tabla 16 se dan los valores correspondientes a las temperaturas de ebullición tomadas de la bibliografía y experimentales, así como los calores de vaporización encontrados experimentalmente, y los calculados a partir de la dt/dp a 760 mm. de Hg. (Tablas) (1) ya que los calores de vaporización como tales no los hemos encontrado en las numerosas tablas consultadas.

En la serie de alcoholes, se observa que las temperaturas de ebullición deducidas a partir de las curvas de A. T. D. concuerdan con las de la bibliografía, pero son sistemáticamente inferiores (aproximadamente un 3 % por defecto), en tanto que los calores de vaporización coinciden también, pero en este caso el error es de aproximadamente del 3 % por exceso.

En la serie de las aminas y en lo que concierne a las temperaturas de ebullición ocurre en general igual que en el caso de los alcoholes.

Como puede verse, los calores de vaporización experimentales son hasta un 100 % mayores que los deducidos de las medidas de dP/dt .

Si estos valores son correctos hay que buscar una justificación a este hecho en el carácter básico del grupo amino (Fieser and Fieser, 1960) que reacciona con la alumina mediante el par solitario de electrones de aquella (Pauling 1960). En efecto, si se utiliza como soporte caolín calcinado a 1000°C la alumina (Brown, 1961), formada, debe comportarse análogamente y así (Tabla 16) el calor de vaporización es de 109 para R_7-NH_2 sobre caolín, -

(1) Manufacturing Chemist Association Research Project.

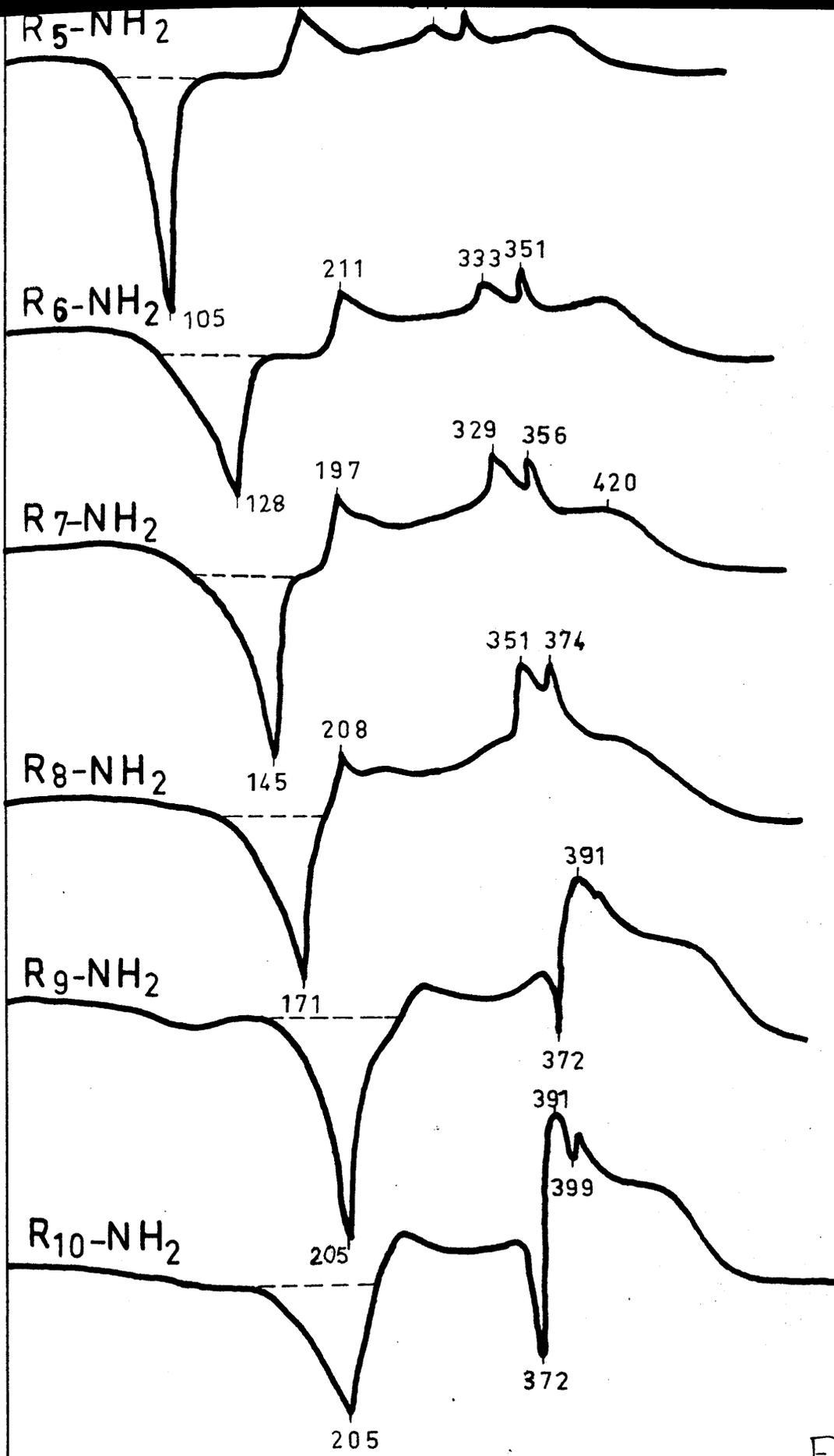


Fig. 18

Aminas sobre Alumina

TABLA 16

Aminas sobre alúmina

	<u>P. E. en °C</u>		<u>Calor de vaporización en cal/gr.</u>	
	<u>Bibliografía</u>	<u>Experimental⁽¹⁾</u>	<u>Calculado⁽²⁾</u>	<u>Experimental</u>
R ₅ -NH ₂	104	105	95	133
R ₆ -NH ₂	133	128	89	136
R ₇ -NH ₂	158	145	84	107
"	"	142	"	109 (sobre caolín calcinado)
"	"	145	"	40 (sobre cuarzo)
R ₈ -NH ₂	179	171	80	142
R ₉ -NH ₂	202	205	76	76
R ₁₀ -NH ₂	220	205	74	170

(1) Suponiendo que es ^{la t^a en} el pico

(2) Con los dt/dp ya que $dp/dt = \Delta H_{vap} \cdot P/RT^2$

siendo de 107 sobre alumina. Sin embargo usando cuarzo como soporte, el calor resulta entonces inferior al calculado.

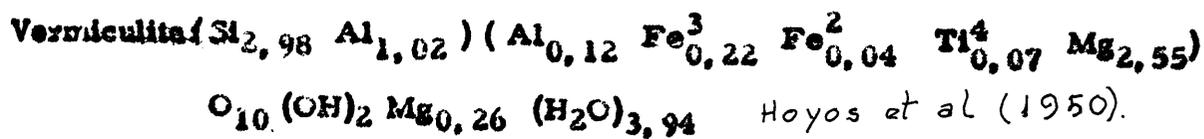
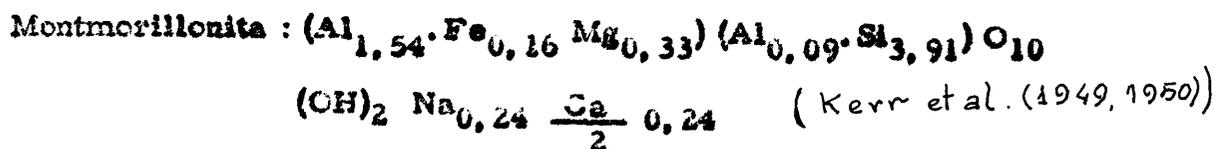
**III. 3. - CARACTERISTICAS DE LOS SILICATOS Y MOLECULAS
ORGANICAS EMPLEADAS.**

III-3 Características de los silicatos y moléculas orgánicas empleadas.

Silicatos.

En la Tabla 17 se dan los espaciados deducidos de los diagramas de difracción de rayos X para los silicatos empleados, y en la Fig. 19 se muestran las curvas de A. T. D. de las mismas.

Las fórmulas mineralógicas son:



En la Tabla 18 se recopilan los datos correspondientes a peso molecular capacidad de cambio de cationes, area superficial y dimensiones de las celdillas, deducidas de las medidas realizadas.

Moléculas orgánicas.

En las Tablas 19 y 20 se enjmeran los valores correspondientes a los parámetros de las sustancias orgánicas empleadas y dimensiones de las moléculas, peso molecular y calor de vaporización.

TABLA 17Espaciados $d(001)$ deducidos de los diagramas de difracción de rayos X.

<u>Montmerillonita-Na</u>		<u>Vermiculita-Mg</u>		<u>Sepiolita-Ca</u>	
<u>d</u>	<u>I</u>	<u>d</u>	<u>I</u>	<u>d</u>	<u>I</u>
12,43	vs	14,71	vs	12,19	vs
4,49	s	7,22	vww	7,53	w
3,36	w	4,60	ms	6,68	w
3,11	m	2,88	m	5,06	vw
2,90	vis	2,65	m	4,54	mw
2,68	vis	2,56	m	4,32	m
2,59	m	2,39	m	3,94	vww
2,45	w	2,27	vww	3,74	mw
2,23	vis	2,21	vww	3,52	w
2,07	vis	2,09	vww	3,36	mw
1,82	w	2,01	vww	3,18	mw
1,70	w	1,74	w	3,05	vw
1,5	m	1,68	w	2,81	vw
1,37	vis	1,54	ms	2,69	vw
1,29	vis	1,29	vw	2,58	ms
1,22	vis	1,28	vw	2,45	m
				2,26	m
				2,06	mw
				1,87	w
				1,68	w
				1,59	w
				1,54	w
				1,51	w
				1,46	vw
				1,41	vw
				1,37	vw
				1,34	vw
				1,29	w

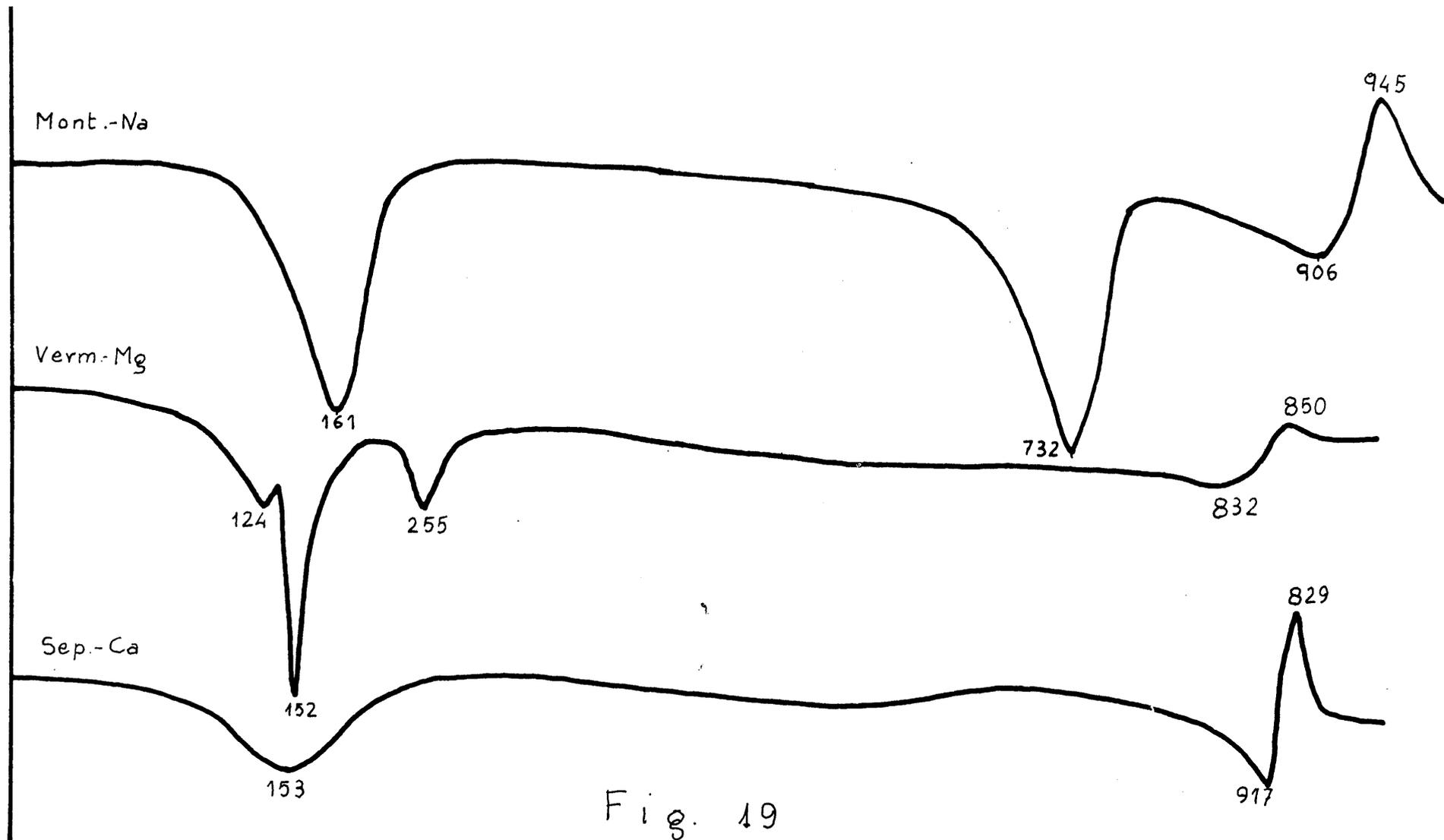


Fig. 19

TABLA 18

	<u>Peso molecular</u>	<u>C.C.C.</u>	<u>Area superficial</u>	<u>Dimensiones de la celdilla</u>
Mont.	739,5	$\frac{92 \text{ mg}}{100 \text{ gm.}}$	816 m ² /gr.	a : 5,16 Å b : 8,96 Å c : 9,6 Å
Verm.	916	145 "	832 "	a : 5,3 Å b : 9,24 Å c : 9,1 Å
Sep.	2368	34 "	Véase Apartado III-4	a : 13,4 Å b : 26,5 c : 5,06

TABLA 19

	<u>Distancias y ángulos de enlace</u>
C-C (alifático)	1.541 \pm 0,003 Å
C-H (alifático)	1.0910 \pm 0,003 Å
C-O (alcoholes);	1,43 Å
C-N (aminas)	1,47 \pm 0,05
 (alifático)	109,92
 (alifático)	109,92
 (aminas)	(110 \pm 3)°
Radio de van der Waals	
C	1,7 Å
H	1,2 Å
N	1,5 Å
O	1,3 Å

Pauling (1960)

TABLA 20

	Peso molecular	Calor vaporización cal/gr.	Dimensiones en Å			Superficie en Å
			α_I	α_{II}	β	$\alpha_I \times \beta$
Propanol	60,09	169	4,16	4,5	7,17	29,8
Butanol	74	143	"	"	8,42	35,0
Pentanol	88,15	124	"	"	9,67	40,2
Hexanol	102,17	-	"	"	10,92	45,4
Heptanol	116,2	105	"	"	12,17	50,6
Octanol	130,23	97	"	"	13,37	55,8
		<i>dt/dp</i>				
Propilamina	59,11	0,0376	"	"	7,28	30,3
Butilamina	73,14	0,0419	"	"	8,54	35,5
Pentilamina	87,6	0,0445	"	"	9,79	40,7
Hexilamina	101,19	0,0469	"	"	11,04	45,9
Heptilamina	115,22	0,0495	"	"	12,28	51,1
Octilamina	129,24	0,0512	"	"	13,54	56,3
Nonilamina	143,27	0,05333	"	"	14,79	61,5
Decilamina	157,29	0,055	"	"	16,04	66,7
Hexadecilamina	241,5	0,063	"	"	23,54	98,92
Etilenglicol	62	191 cal/gr				
Agua	18	540 cal/gr				

III. 4. • SUPERFICIE ESPECIFICA DE LA SEPIOLITA.

III-4 Superficie específica de la sepiolita.

Consideremos una celdilla de sepiolita desplazando los nudos de la red puntual $1/4 \vec{b}$ y $1/4 \vec{a}$, con objeto de materializar mejor las superficies de los bloques estructurales (Fig. 20).

La superficie total será la suma de los siguientes productos:

$$2(b.c) + 2(a.c) + 2(a.b)$$

19) La superficie b.c puede hallarse por un cálculo análogo al que efectúa Dyal y Hendricks (1950) para las láminas a.b de montmorillonita. Sin embargo, la estructura en bloques de la sepiolita convierte cada canal en un compartimento estanco por lo que a la dimensión total de \vec{b} hay que descontarle cuatro veces el radio de van der Waals del oxígeno, es decir, $26,9 \text{ \AA} - 5,32 \text{ \AA}$ con lo que

$$(b.c) = 21,6 \text{ \AA} \times 5,06 \text{ \AA} = 109,3 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$$

luego la superficie de la sepiolita según b.c será

$$S = \frac{2 \times 109,3 \times 10^{-16} \times 6,02 \times 10^{23}}{2,368} = 555 \text{ m}^2/\text{gr.}$$

29) El área superficial correspondientes a los planos a.c será

$$(a.c) = 13,4 \text{ \AA} \times 5,06 \text{ \AA} = 67,8 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$$

$$S = \frac{2 \times 67,8 \times 10^{-16} \times 6,02 \times 10^{23}}{2,368} = 344 \text{ m}^2/\text{gr.}$$

39) Finalmente la superficie frontal a.b representaría

$$(a, b) = 13,4 \text{ \AA} \times 26,9 \text{ \AA} = 180 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$$

$$S = \frac{2 \times 180 \times 10^{-16} \times 6,02 \times 10^{23}}{2.368} = 914 \text{ m}^2/\text{gr.}$$

Ahora bien, un cristal de sepiolita está formado por fibras que según cálculos realizados a base de la observación de sepiolita al microscopio electrónico (Martín Vivaldi - Robertson), tienen gran desarrollo según el eje \vec{c} , con longitudes de unas 1600 celdillas, mientras que en la dirección \vec{b} es de solo 8 ó 9 celdillas y en la dirección \vec{a} solamente 2 ó 3 celdillas. Por consiguiente el área según a, b en un cristal es prácticamente despreciable. La correspondiente a los planos a, c, al integrarse la celdilla en un cristal, queda en su mayoría como superficie interna y por tanto al realizar medidas de superficie queda cubierta por las mismas moléculas que ocupan los canales según b, c. Con las dimensiones de los cristales antes indicadas quedará de dicha superficie como área disponible aproximadamente la dieciseisava parte de la obtenida en el punto 22, es decir unos 21 m²/gr. de sepiolita. En los planos b, c, al considerar el cristal, la tercera parte de la calculada en el punto 19 se debe considerar como área externa. Por consiguiente, al realizar una medida de área por desorción de etilenglicol por ejemplo, cuyas moléculas tienen unas dimensiones tales que la sepiolita permite alojar en sus canales cordones dobles de moléculas, el área total sería de 575 m²/gr. de sepiolita para un cristal con la morfología indicada.

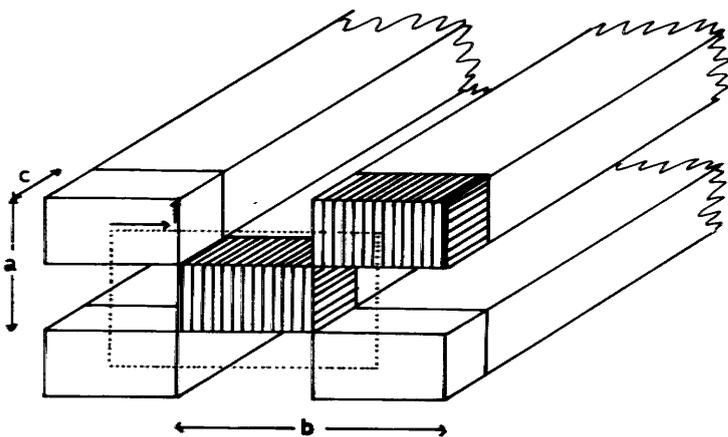


Fig. 20

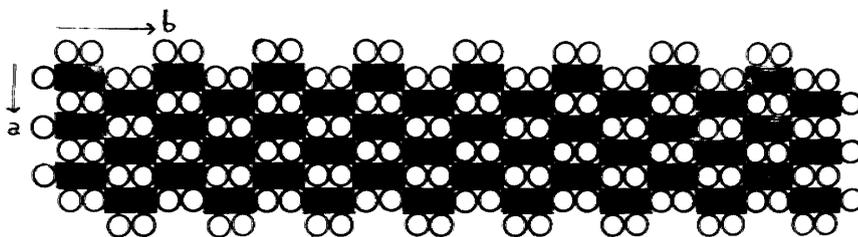
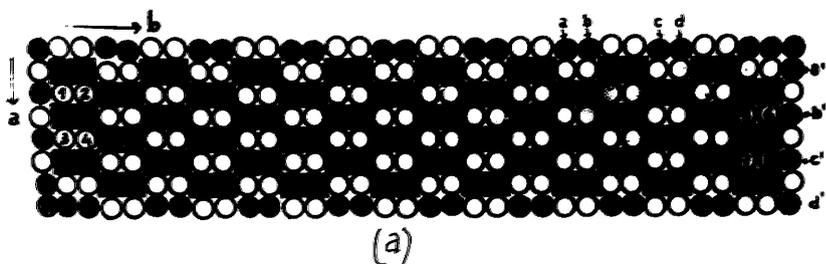
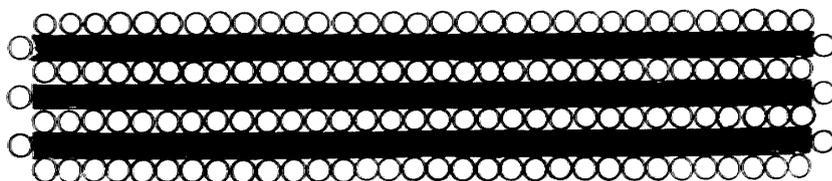
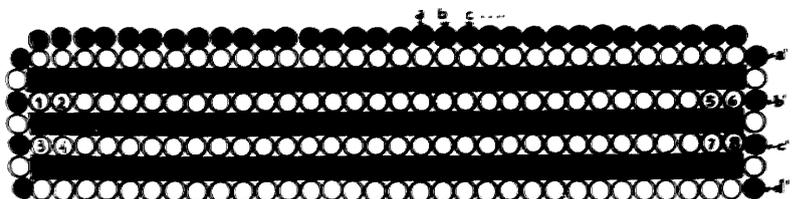


Fig. 21



(a)

Fig 22



(b)

Comparemos ahora estos resultados con los que se obtienen a partir de las medidas por desorción de E. G. por el método de B. E. T. con butano y nitrógeno.

La cantidad de E. G. retenida por la sepiolita por nosotros empleada es de 0,145 grs/gr. de sepiolita. Estos gramos cubrirían una superficie plana de sepiolita de 461 m^2 (1). Si la situación de las moléculas en los canales fuese equivalente a una monocapa en un silicato laminar, la superficie total sería de $461 \times 2 = 922 \text{ m}^2/\text{gr. de sepiolita}$.

Sin embargo, la situación real de las moléculas adsorbidas en sepiolita es más compleja, necesitándose el establecimiento de algunas hipótesis previas para deducir el porcentaje de superficie externa e interna. En efecto parece lógico suponer en primer lugar que la situación de las moléculas en las superficies externa b.c y a.c no sea la esquematizada en la Fig. 21 sino que se sitúen también en lugares tales como a, b, c, etc.; y a', b', c', etc.; (Fig. 22), formando una monocapa plana.

En este supuesto, calculemos el E. G. que cubre las superficies externas. El que cubre la superficie lateral de los listones (planos a.c.) más

$$(1) 0,145 \text{ grs. E.G./gr. sep.} : 62 \text{ grs. E.G. mol} = 2,33 \times 10^{-3} \text{ mol EG/gr. sep.}$$

$$2,33 \times 10^{-3} \times 6,02 \times 10^{23} = 14 \times 10^{20} \text{ moléculas E.G./gr. sep.}$$

$$14 \times 10^{20} \text{ moléculas E.G./gr. sep.} \times 33 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{molécula E.G.} =$$

$$461 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{gr. sep.} = 461 \text{ m}^2/\text{gr. sep.}$$

las moléculas que completarían dicha monocapa (a' , b' , c' , etc.) representan 0,0166 grs. de E.G. (1). Estos gramos descontados al total de E.G. retenido (0,145) nos da el valor de 0,128 grs. de E.G. que deben situarse sobre los planos internos y externos de tipo b.c. Las moléculas de E.G. a, b, c, etc.; pertenecen a este grupo, pero no cubren superficie del silicato por lo que deben descontarse. Dichas moléculas equivalen a una monocapa más en un esquema de sepiolita supuesta laminar (Fig. 2b). Representa por tanto el 20 % del E.G. (0,128 grs) situado en planos de tipo b.c., es decir, 0,0256 grs.

Por tanto, para la medida del área de los planos b.c. se utilizan solamente 0,128 grs. - 0,0256 grs. = 0,1024 gr. de E.G., De estos gramos el 50 % (0,0512 grs.) queda en los canales internos, mientras que el otro 50 % cubre las crestas y los valles de las superficies externas b.c. (2)

Debe hacerse, sin embargo, una última observación relativa a las moléculas numeradas de 1 á 8 en el esquema, ya que se sitúan sobre canales abiertos y por tanto cubren también superficie externa, y representa el 12,5 % del E.G. interlaminado (0,0064 grs)

(1) El área lateral a.c. en un cristal representa $20 \text{ m}^2/\text{gr.}$ cubiertas por un total de 6 cordones de moléculas. Al tener en cuenta las moléculas a' , b' , c' , etc.; se consideran 16 cordones de moléculas en total con una área por tanto de $53 \text{ m}^2/\text{gr}$ que equivalen a 0,0166 grs. E.G./gr. sep.

(2) En el esquema laminar se observa en efecto como dos monocapas son internas y dos externas.

Por consiguiente, los gramos de E. G. que miden la superficie b. c interna son 0,0448 grs. que cubrirán $146,5 \text{ m}^2$, pero como cada molécula cubre en este caso dos superficies, -superior e inferior-, el área interna cubierta es de $287 \text{ m}^2/\text{gr.}$ de sepiolita. Como el E. G. solo cubre el 83 % de la superficie interna de los canales (1) la superficie real interna de la sepiolita, deducida a partir del E. G. retenido es de $346 \text{ m}^2/\text{gr.}$ de sepiolita.

El área externa, de acuerdo con las consideraciones anteriores, está constituida por las crestas y los valles de los planos b. c superior e inferior de cada cristal y de los planos laterales a. c. Aquellas superficies superior e inferior están recubiertas cada una por una monocapa y equivalen como dijimos anteriormente a 0,0512 grs. de E. G., es decir, $163,2 \text{ m}^2/\text{gr.}$ de sepiolita. El área de los canales laterales, según se calculó antes, está ocupada por 0,0064 grs. de E. G., o sea $20,5 \text{ m}^2/\text{gr.}$ de sepiolita. En total el área externa según b. c es de $183,7 \text{ m}^2/\text{gr.}$ de sepiolita y la superficie real por las mismas razones citadas es de $220 \text{ m}^2/\text{gr.}$ de sepiolita.

En la Tabla 21 se dan comparativamente los resultados obtenidos en la medida del área con E. G. y las equivalencias deducidas del cálculo teórico. Como comparación se indican también medidas del área externa según Martín Vivaldi y Cano (1959)

- (1) Las dimensiones hábiles del canal permiten la entrada de cuatro cordones de moléculas ($4,5 \overset{\circ}{\text{Å}} \times 4 = 18 \overset{\circ}{\text{Å}}$) por celdilla, dejando un espacio libre que representa el 17 % de dicha sección.

TABLA 21

	<u>Teórico</u>	<u>Práctico</u>
Area interna planos <u>b. c</u>	324	346
Id. disponible para E. G.	269	287
Area externa <u>b. c</u> superior inferior y listones laterales	231	229
Id. disponible para E. G.	191	184
Area externa lateral <u>a. c</u>	21	21

Datos obtenidos por Martín Vivaldi - Cano (1959).

	<u>Tº C. (1)</u>	<u>Superficie m²/gr.</u>
Con E. G.	310	214
Con butano	1109 2759C	210 105
Con nitrógeno	1959C	182

(1) Temperatura de desecación

**III. 5. - CALORES DE DESORCION DE ALCOHOLES Y AMINAS EN
FUNCION DEL TIPO DE ARCILLA Y CATION DE CAMBIO**

III. 5(1). - COMPLEJO DE MONTMORILLONITA SODICA - ETILENGLICOL.

III 5. (1) Complejo Montmorillonita Na - Etilenglicol

En la Fig. 23 se reproducen las curvas de ATD de montmorillonita Na en equilibrio de atmósfera de SO_4H_2 al 50 % y de tres complejos de la misma con E. G. que se han obtenido deteniendo la desorción en diferentes etapas (Fig. 24), con objeto de que el contenido de E. G. sea distinto en cada uno de los complejos:

Muestra nº 1. : 0,233 grs. EG/gr. montmorillonita

Muestra nº 2. : 0,286 grs. EG/gr. montmorillonita

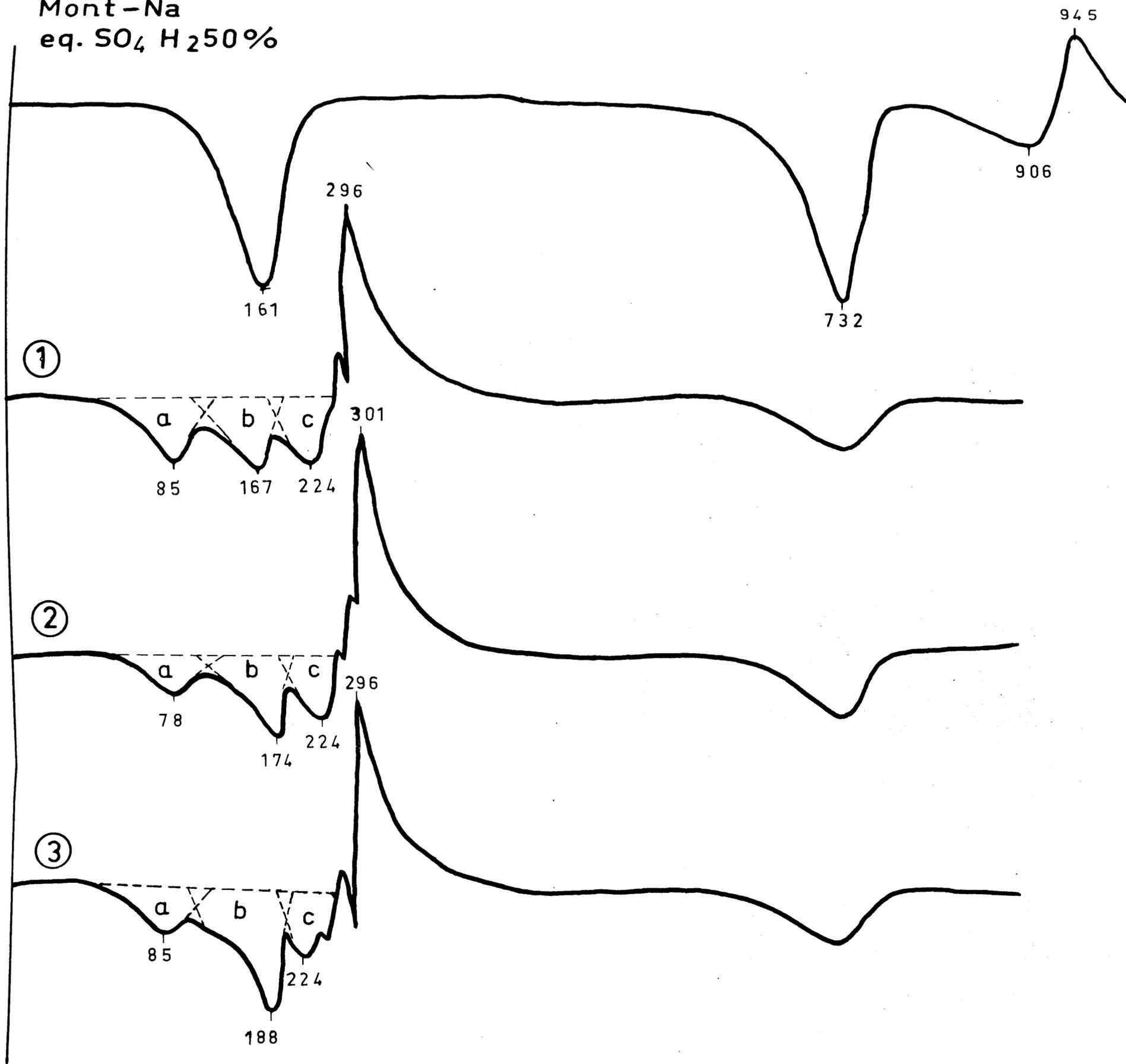
Muestra nº 3. : 0,393 grs. EG/gr. montmorillonita

Es curioso que la curva (nº 1) de ATD del complejo de E. G. (muestra nº 1) con la cantidad necesaria para formar una doble capa (el diagrama de difracción de rayos X demuestra que existe una interlaminaación total, Tabla 22) presente tres efectos endotérmicos.

El primero de ellos se presenta a unos 80°C e independientemente de la cantidad de E. G. retenida (comparese con las curvas 2 y 3 de la misma figura). En los estudios de Oscillating-Heating de Tettenhorst et al(1962) la temperatura a que se contrae la red desde 17 a 13,6 Å oscila entre 70 y 100°C según el tipo de montmorillonita. Según esto dicho efecto debe corresponder por tanto a la desorción de una monocapa de E. G.

El segundo efecto que aparece, se presenta a unos 170°C, que coincide aproximadamente con la temperatura a la que el espaciado cae desde

Mont-Na
eq. SO₄ H₂50%



Mont-Na + EG

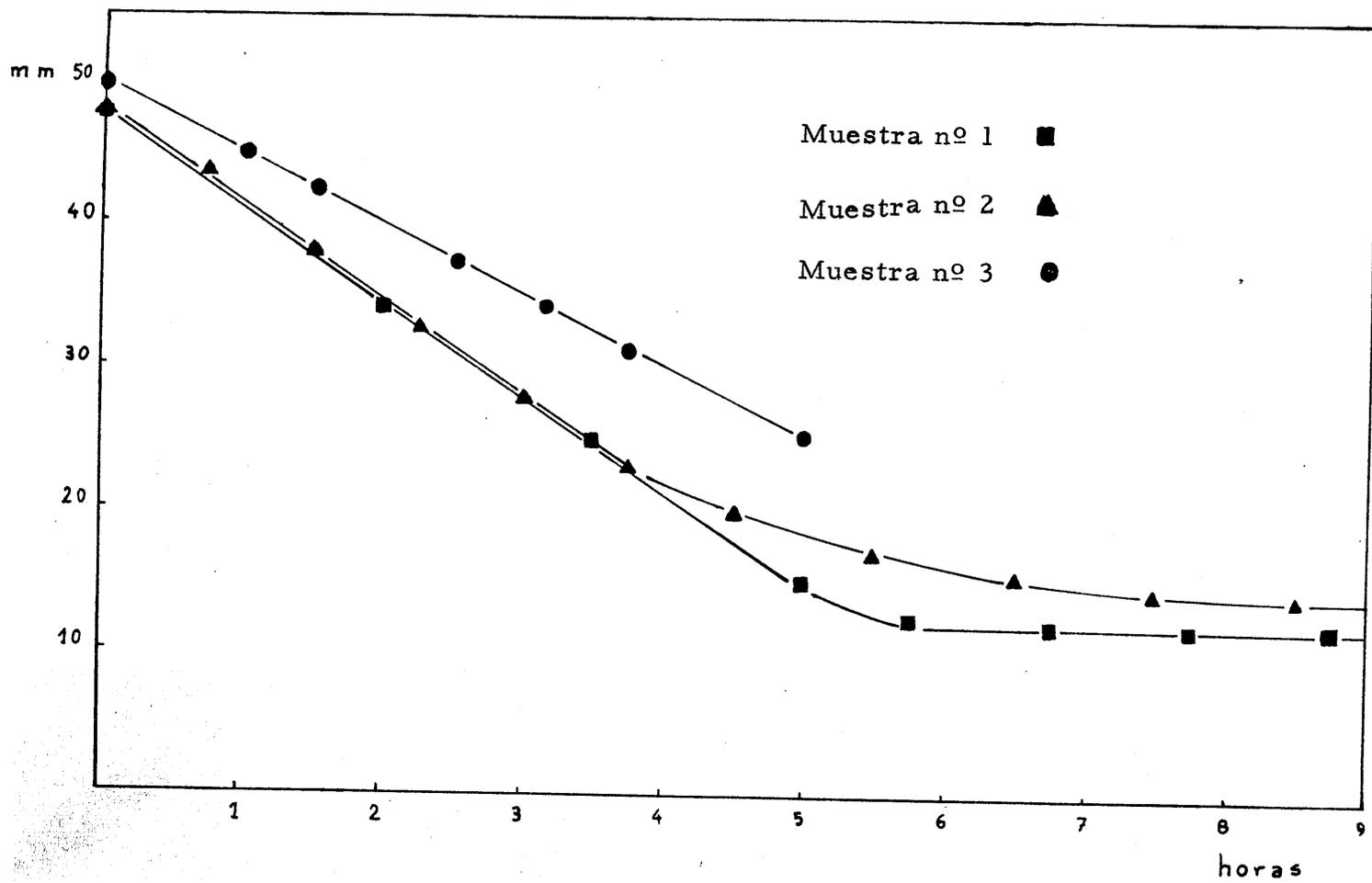


Fig. 24

TABLA 22

Montmorillonita Na - E. G.

(0 233 grs. E. G./gr. montmorillonita)

<u>d en Å</u>	<u>I</u>
17,0	vs
8,40	w
5,62	w
4,49	m
4,27	vw
3,36	m
3,24	vw
2,81	w
2,58	mw
2,42	w
2,11	w
1,69	w
1,50	m
1,29	mw
1,25	w

Calores de desorción de E. G. en montmorillonita-Na

Muestra	Area cm ²	Calorías	grs. m. s.	grs. E. G.	Calorías refe- ridas a igual - cantidad de -- muestra	cal/gr. m. s.	cal/gr. E. G. 1ª monocapa y 2ª "	kcal/ mol E. G.	Teniendo en cuenta la energía de con- tracción.		
									cal/g. m. s.	cal/gr E. G.	kcal/m E. G.
<u>no 1</u>											
			0,063	0,015							
Efectos	a	1,51	2,01	0,0075	2,01	31	,268	16,6	43,68 ⁽¹⁾	376	23
	b	1,56	2,07		2,07	32	276	17,1	50,5(2)	435	26,5
	c	1,26	1,67		1,67	26					
<u>no 2</u>											
			0,061	0,017							
Efectos	a	1,35	1,80	0,0075	1,86	29	248	15,4			
	b	1,84	2,45		2,52	40					
	c	1,05	1,39		1,43	22					
<u>no 3</u>											
			0,056	0,022							
Efectos	a	1,24	1,67	0,0075	1,89	30	252	15,6			
	b	2,67	3,55		4,06	64					
	c	1,11	1,48		1,69	26					

(1) Energía de contracción de 17 Å a 13,6 Å = 12,7 cal/gr. m. s.

(2) Energía de contracción de 13,6 Å a 9,6 Å = 18,5 cal/gr.

Tabla 28

tiende aproximadamente a la de ebullición del etilen glicol, tanto más cuanto más cantidad del mismo hay, y el area del efecto aumenta proporcionalmente al etilen glicol en exceso.

Según esto, si deducimos de dichos efectos las calorías correspondientes a la desorción de la segunda monocapa obtenidas a partir de la muestra nº 1, nos quedarán las calorías debidas a la vaporización del etilen glicol en exceso. En la tabla 24 se expresan los valores de dichas diferencias y las

TABLA 24

Muestra	calorías de los efectos <u>b</u>	Diferencias en calorías	grs. E. G. en exceso no interlaminado.	cal/gr. E. G. en exceso.
nº 1	2,07	0	0	0
nº 2	2,52	0,45	0,0025	180
nº 3	4,06	1,99	0,0102	195

cantidades de etilen glicol que hay en exceso sin formar complejo interlaminado. Los valores obtenidos para ese etilen glicol concuerdan con el calor de vaporización del etilen glicol. (191 cal/gr.)

Para calcular el calor de desorción del etilen glicol nos vamos a referir a la muestra nº 1 solamente. Hay que tener en cuenta que el calor de desorción deducido a partir de los resultados obtenidos en ATD debe venir afectado por un error, debido a la energía de contracción de la red. Esta contracción es un proceso exotérmico que se restará al efecto endotérmico de la desorción. Por lo tanto para obtener el valor real del calor de desor-

ción tendremos que sumarle las calorías necesarias, correspondiente a la energía de contracción de la red, a los valores deducidos de las curvas de ATD.

Así pues obtendremos los siguientes valores:

$$Q \text{ desorción 12 efecto} = 31 + 12,68 = 43,68 \text{ cal/gr. m. s.}$$

$$Q \text{ desorción 22 efecto} = 32 + 18,5 = 50,5 \text{ cal/gr. m. s.}$$

Los valores 12,68 y 18,5 corresponden a la energía de contracción de la red (véanse cálculos en Apéndice) cuando el espaciado baja de 17 Å a 13,6 Å y de 13,6 Å a 9,6 Å respectivamente al pasar del complejo de bicapa a monocapa y de este último a montmorillonita sin etilen glicol interlaminado.

III. 5(2). - SOLVATO DE VERMICULITA MAGNÉSICA CON H₂O

III- 5 (2). - Solvato de Vermiculita Mg con H₂O

Por el interés que presenta el estudio de la situación energética de las moléculas de agua en vermiculita, hemos efectuado un estudio del calor de desorción de las mismas para compararlo con el caso de solvato de E.G. y otros reactivos orgánicos.

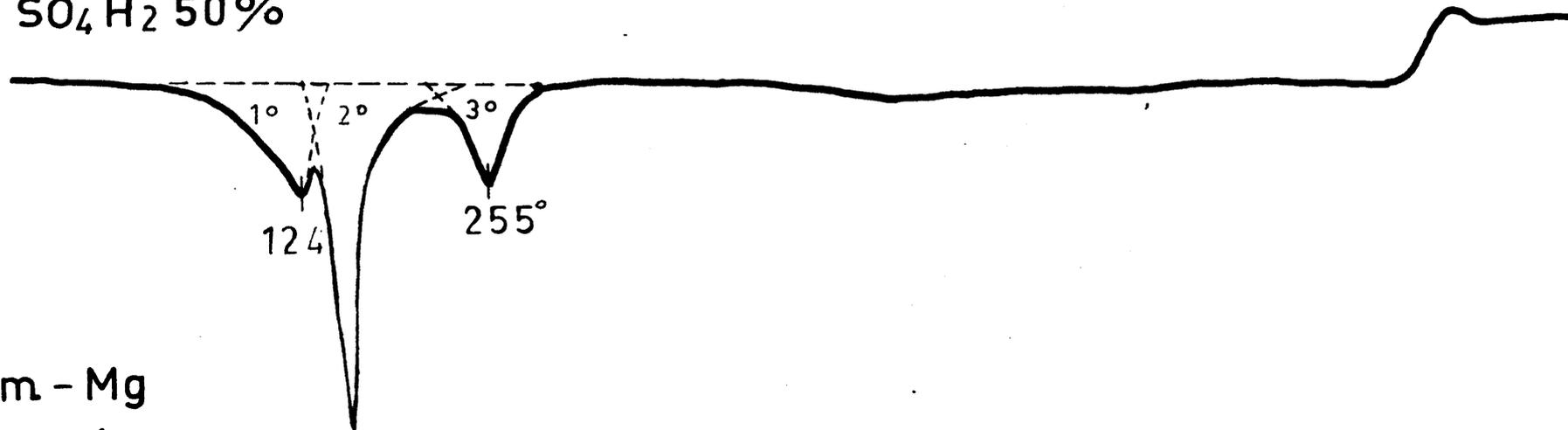
Cuando a una vermiculita se le practica vacío menor que 0,1 mm. de Hg en presencia de P₂O₅, para posteriormente tratarla con E.G. o cualquier otro reactivo orgánico, cabe la duda de si en esas condiciones se ha podido eliminar la totalidad del agua interlaminar que, térmicamente, se elimina a 125, 150 y 250°C (Fig. 25). Si este agua residual no es desplazada por los líquidos orgánicos, interferirá en la determinación de los calores de desorción de estos a partir de las curvas de A. T. D.

Dos hechos nos confirman que evidentemente todo el agua no se desorbe con P₂O₅ y vacío:

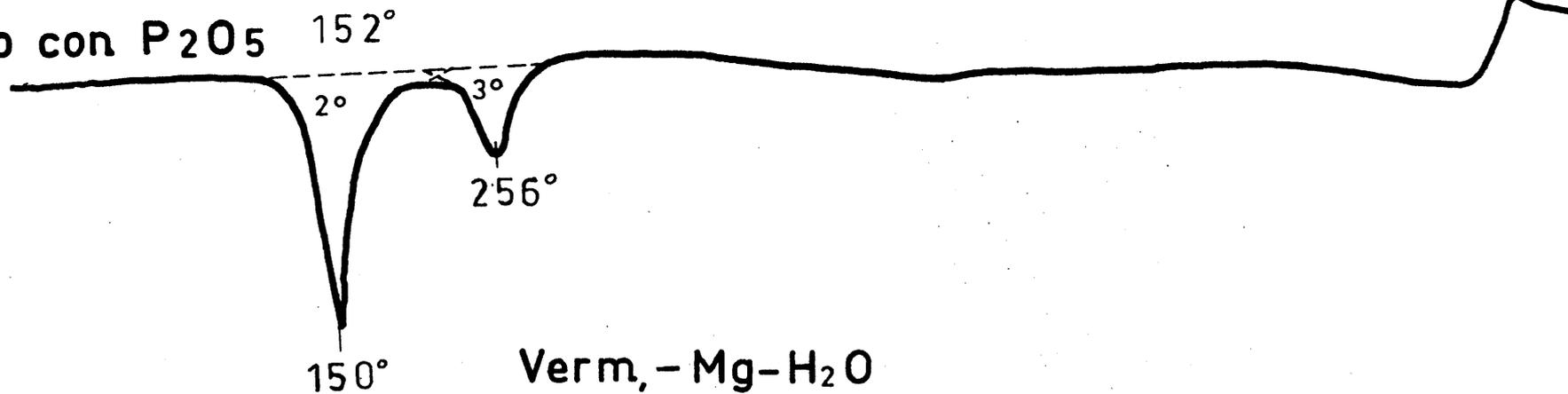
a) La curva de A. T. D. de una muestra desecada a vacío con P₂O₅ - presenta dos efectos a 150 y 256°C (Fig. 25), habiendo desaparecido tan solo el primer efecto. El diagrama de difracción de Rayos X (Fig. 26) nos indica que el espaciado cae ^{solamente} a 11,6 Å.

b) La pérdida de peso de una muestra que se calentó a 400°C, fué del 14,3 %, mientras que la de una similar desecada con vacío y P₂O₅ fué solo del 8 % (ambas referidas al peso de muestras en equilibrio de atmósfera de SO₄H₂ al 50 %).

Verm-Mg
eq. SO_4H_2 50%



Verm - Mg
desecada en
vacío con P_2O_5



Verm, - Mg - H_2O

Fig. 25

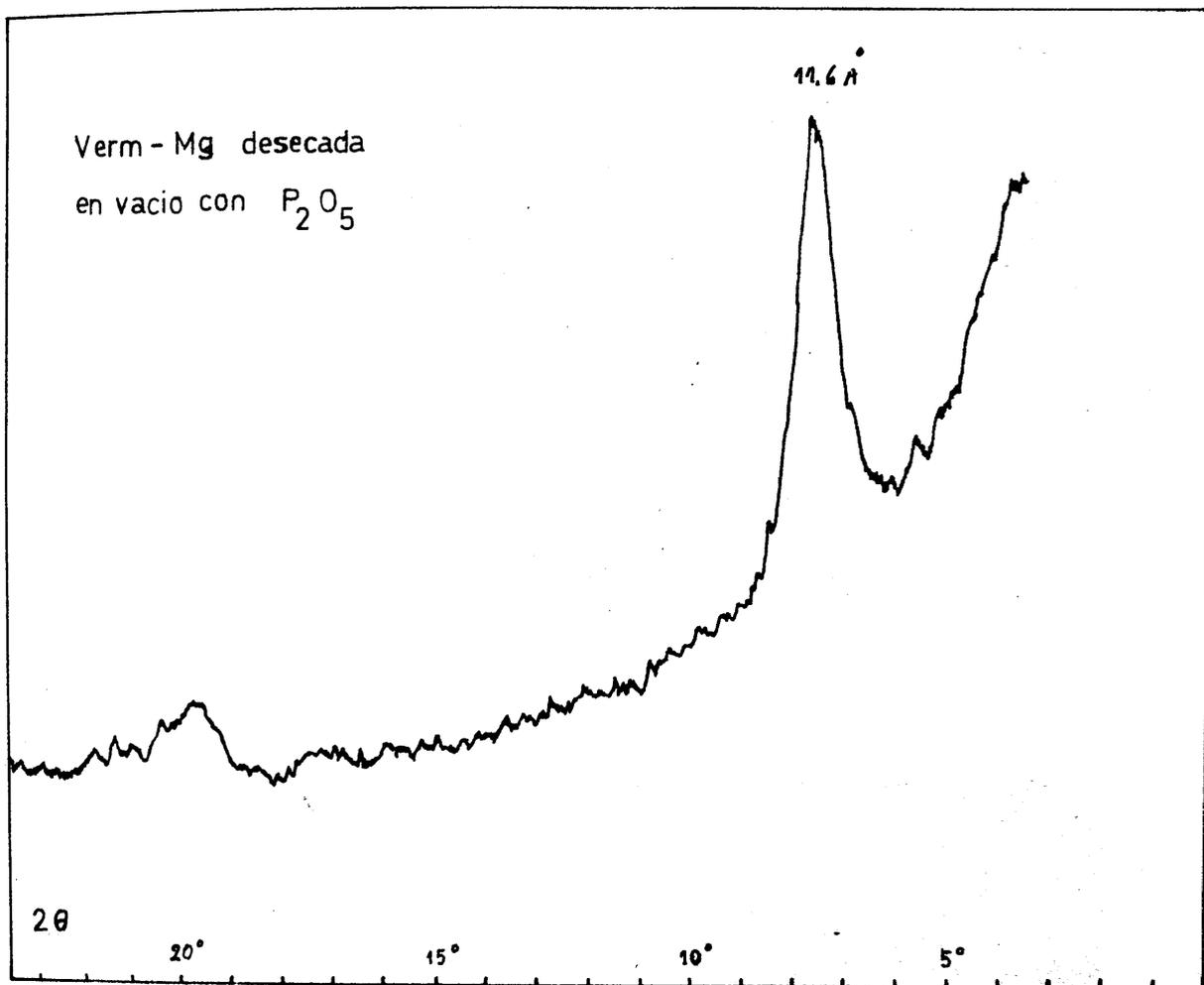


Fig. 26

Como se conoce el número de moléculas de agua que corresponden a cada efecto (Walker y Cole, 1957) se pueden calcular los calores de desorción de la misma a partir de la curva de A. T. D. de la muestra colocada en equilibrio de atmósfera de SO_4H_2 al 50 %, -conocida la pérdida de peso a 400°C para saber el contenido total de agua de hidratación de la muestra.

Las calorías de cada efecto deben corresponder a:

$$Q_{1g} = (E_{\text{desorción de agua no ligada en bicapa}}) - (E_{1a \text{ contracción}}).$$

$$Q_{2g} = (E_{\text{desorción agua no ligada en monocapa}})$$

$$Q_{3g} = (E_{\text{desorción agua coordinada al catión}}) - (E_{2a \text{ contracción}}).$$

Los resultados obtenidos a partir de dicha muestra se dan en la Tabla

25

Se observa que hay un hecho curioso, y es que si no se tiene en cuenta la contracción el calor de desorción de la 1ª monocapa es inferior al calor de vaporización lo cual no parece lógico; ello justifica la introducción de la energía de contracción (penúltima columna) y que los calores de desorción por gramo de agua, ^{entonces} siempre, como era de esperar, superiores a su calor de vaporización (540 cal/gr.) es decir, que la energía de formación del solvato es superior a la que resulta de la unión de las moléculas en estado líquido. Sin embargo las que se pierden a más baja temperatura, que representan la desorganización del complejo de dos capas, son las menos energéticamente unidas, con un calor de desorción próximo al calor de vaporización del agua. Cuando se desorganiza la monocapa restante se absorbe una energía mayor, siendo superior la energía de las moléculas que están unidas al catión que la de las que están más alejadas de él y solo están unidas a las láminas del silicato.

TABLA 25

Calor de desorción del H₂O de la Vermiculita-M₃

Muestra	Area cm ² .	Calorías	grs. m. s.	grs. H ₂ O total y en cada efec- to (1)	cal/gr m. s.	cal/gr H ₂ O	Kcal/mol.	Teniendo en cuenta la ener- gía de contracción.		
								cal/gr. m. s.	cal/gr. H ₂ O	Kcal/mol.
Equilibrio en SO ₄ H ₂ al 50%			0,061	0,010						
19. Efecto	1,34	1,78		0,46x10 ⁻²	27,6	368	6,6	57(2)	760	13,7
29. Efecto	2,65	3,53		0,34x10 ⁻²	58	1040	18,7	58	1040	18,7
39. Efecto	0,94	1,25		0,17x10 ⁻²	21	750	13,5	44(3)	1571	28,3
Desecada en vacío y P ₂ O ₅			0,067	0,45x10 ⁻²						
19. Efecto	-	-			-	-	-	-	-	-
29. Efecto	2,12	2,82		0,25x10 ⁻²	42	1135	20,4	42	1135	20,4
39. Efecto	0,86	1,15		0,17x10 ⁻²	17	610	12,8	40(3)	1600	28,8
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j

(1) Véase apéndice cálculos auxiliares.

(2) Id. anterior. (La energía de contracción de 14,4 á 11,6 = 29,4 cal/gr m)

(3) Id. anterior. (La energía de contracción de 11,6 á 9,6 = 23,4 cal/gr. m)

La pérdida de peso en vacío y P_2O_5 , como dijimos, es del 8 % del total, lo que corresponde, de acuerdo con los cálculos de Walker, al agua que se desprende durante el primer efecto, lo cual se confirma por dos razones:

- a) En la curva de A. T. D. (Fig. 25) ha desaparecido ese efecto.
- b) Las calorías/gr. de agua deducidas a partir de los efectos endotérmicos 29 y 32 (Tabla 25) están en buena concordancia (notablemente para el tercer efecto) con los calculados para la muestra no desecada (Tabla 25).

El error resulta algo superior para el 29 efecto endotérmico, porque el calor de desorción lo referimos al agua en monocapa no unida al catión y posiblemente la muestra se rehidrata algo mientras se prepara en el bloque de A. T. D. con lo que dicho efecto endotérmico se debe a un % de agua ligeramente superior y por tanto dará mayor área.

III. 5(3). • COMPLEJO VERMICULITA MAGNÉSICA-ETILENGLICOL

III-5 (3) Complejo Vermiculita Mg - Etilen Glicol.

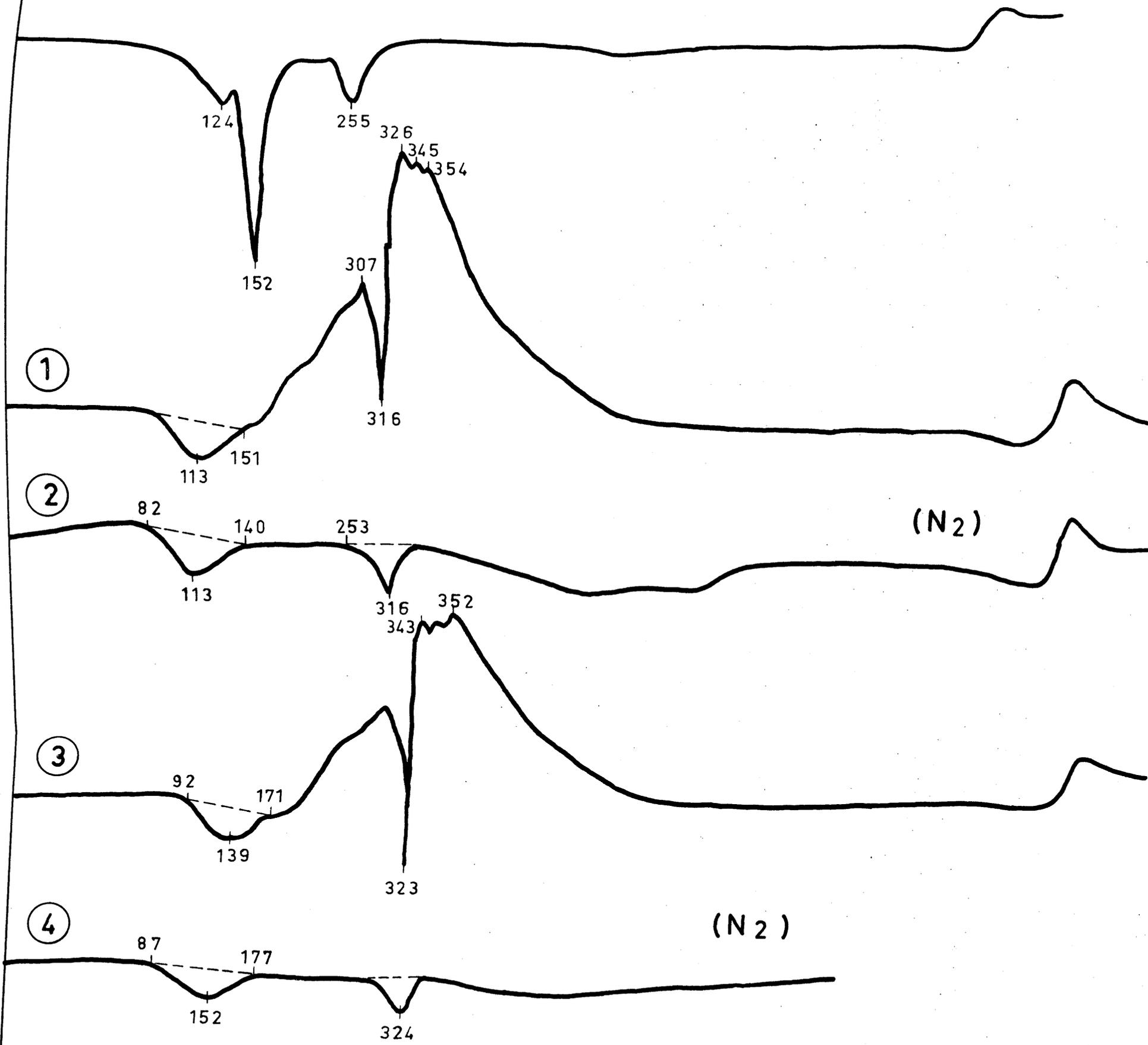
En la Fig. 27 se reproducen las curvas de A. T. D. de varios complejos de vermiculita natural, -fundamentalmente Mg- con E.G. en atmósfera normal y de N_2 . Dichos complejos se han obtenido por tratamiento de la vermiculita con etilen glicol en exceso, bien desecada previamente por tratamiento térmico a 350-400°C, hasta peso constante (curvas 1 y 2), bien desecada con vacío en presencia de P_2O_5 (curvas 3 y 4) con posterior desorción en ambos casos en las condiciones ya indicadas. Las cantidades retenidas fueron 0,165 grs. EG/gr. m. en la desecada por calentamiento y 0,156 grs. EG/gr. m. en la desecada a vacío.

Cabía la duda de si el etilen glicol reemplazaría el agua que, como vimos en el apartado anterior, aún permanece después de la desecación a vacío y P_2O_5 . Es interesante, sin embargo, hacer notar la semejanza de ambos tipos de curvas (1 y 2 con 3 y 4) al menos en lo que concierne a la región en que se desorbe la sustancia interlaminaada.

Si se compara la curva 1 con la de una vermiculita hidratada, se observa que los dos efectos de 124 y 152°C han sido sustituidos por un único efecto a 113°C, mientras que el que se produce a 255°C y que corresponde, según Walker, al resto de las moléculas de agua ligada a los cationes de cambio, permanece, aunque a temperatura sensiblemente superior (curvas 2 y 4).

Se han obtenido diagramas de difracción de Rayos X del complejo Vermiculita-Mg (P_2O_5)-E.G., Vermiculita Mg (350°C) E.G., y de estos después de calentar a 180°C y a 350°C, es decir, después de producirse cada uno de los efectos endotérmicos de la curva de A. T. D. Como se observa en la Tabla 26

Verm-Mg
eq. SO₄ H₂ 50 %



Verm.-Mg+EG

TABLA 26

ESPACIADOS E INTENSIDADES DE LAS FOTOGRAFÍAS DE DIFRACCIÓN DE

VERMICULITA-Mg TRATADA CON E.G.

1		2		3		4		5	
d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
14,71	10	14,71	10	14,15	10	14,15	10	9,60	6
8,03	2	7,07	2	7,36	1	7,05	1	4,66	5
4,73	4	4,60	4	4,54	5	4,79	5	3,12	3
3,55	3	3,59	4	4,28	3	4,32	3	2,65	5
2,86	3	2,86	4	3,49	4	3,79	2	2,49	5
2,65	5	2,65	4	2,79	3	3,49	5	2,21	2
2,54	5	2,54	5	2,65	5	2,79	4	2,09	2
2,39	5	2,38	6	2,54	5	2,65	5	1,91	1
2,26	1	2,27	1	2,38	4	2,61	4	1,74	1
2,19	1	2,21	1	2,05	2	2,52	5	1,65	1
2,07	1	2,07	2	1,99	2	2,35	5	1,54	7
2,01	1	2,00	2	1,75	2	2,25	1	1,41	2
1,74	2	1,74	2	1,53	6	2,18	1	1,32	2
1,66	2	1,67	2	1,32	3	2,07	2	1,30	2
1,54	6	1,54	6			1,99	2		
1,44	1	1,44	1			1,74	1		
1,32	3	1,33	3			1,64	1		
1,29	1	1,30	1			1,53	6		
1,27	1	1,27	1			1,31	3		

1) Ver - Mg (P_2O_5) + E.G.2) Ver - Mg (P_2O_5) + E.G. + 180°C

3) Ver - Mg (350°C) + E.G.

4) Ver - Mg (350°C) + E.G. + 180°C

5) Ver - Mg (350°C) + E.G. + 180°C + 400°C

el espaciado para la muestra desecada en P_2O_5 (columna 1) es el mismo que para la desecada a $350^{\circ}C$ (columna 3) y no se modifican después del primer efecto, (columna 2 y 4) contrayéndose después del segundo (columna 5). Parece lógico suponer que la vermiculita Mg desecada con vacío y P_2O_5 retenga al menos el agua de hidratación de los cationes, y prueba de ello es que el espaciado ($14,71 \text{ \AA}$) es del orden de magnitud de la vermiculita hidratada y además que cuando se deseca previamente a $350^{\circ}C$ y se solvata con E. G. el espaciado es menor ($14,15 \text{ \AA}$) dado que la dimensión del E. G. es menor que la de una doble capa de moléculas de agua.

Además la muestra procedente de desorción en P_2O_5 (que debe tener agua en doble capa después de colocarle E. G.) cuando se calienta a $180^{\circ}C$ continúa con este mismo espaciado ($14,71 \text{ \AA}$) porque debe persistir un solvato mixto de E. G. y H_2O , siendo esta la que da lugar a ese espaciado. Sin embargo cuando se calienta a $180^{\circ}C$ la que se había desecado previamente a $350^{\circ}C$ y por tanto solo contiene E. G. persiste el espaciado de $14,15 \text{ \AA}$, es decir, el del solvato de vermiculita E. G. solamente.

Cuando este se calienta a $350^{\circ}C$ se contrae solo a $9,6 \text{ \AA}$ probablemente porque se crea una interestratificación de láminas de vermiculita Mg seca, bien con algunas solvatadas o más probablemente con carbono gráfico.

Todo ello nos indica que, como era de esperar, no todo el E. G. se desorbe a la temperatura a que se produce el primer efecto, desorbiéndose total-

mente, después de producir el segundo efecto.

En la Tabla 27 se dan las áreas de los efectos endotérmicos mencionados y los calores de desorción correspondientes, de acuerdo con las cantidades desorbidas para el complejo vermiculita-Mg (3502) -E.G.. Para poder realizar el cálculo correspondiente a las calorías/gr. E.G., se calentó dicho complejo a 180°C durante una hora y experimentó una pérdida de peso del 53%, lo que debe representar la pérdida de E.G. que produce el primer efecto endotérmico.

De los calores de desorción de la última columna de dicha Tabla, solo está corregido del efecto de contracción de la red el correspondiente al 2º efecto. Se observa que el calor de desorción del E.G. no unido al catión, es prácticamente del mismo orden de magnitud que el calor de vaporización de dicho líquido, aunque ligeramente superior. Sin embargo la desorción del E. G. restante, que debe estar unido al catión es de unas cuatro veces el calor de vaporización del mismo.

La situación energética es muy distinta al caso de la montmorillonita, debido probablemente al campo mucho más energético de los cationes (Mg^{++}) y a la mayor carga de la red.

En la Tabla 27 también se dan los calores de desorción obtenidos a partir de los datos correspondientes a las curvas de ATD del complejo Vermiculita Mg - E. G. preparados a partir de la muestra desecada a vacío en presencia de P_2O_5 .

TABLA 27

Calores de desorción de E.G. en Vermiculita-Mg

Desecado con vacío y PO_5 Desecada a 350°C.

Muestra	Area cm ²	Calorías	grs. m. s.	grs. E. G. total y en cada efec to.	cal/gr. m. s.	cal/gr. E. G.	kcal/mol. E. G.	Teniendo en cuenta la ener- gía de contracción.		
								cal/gr. m. s.	cal/gr. E. G.	kcal/mo E. G.
<u>En aire</u>			0,064	0,010						
1º. Efecto	0,81	1,08		$0,53 \times 10^{-2}$	17	203	12,6			
<u>En nitrógeno</u>			0,062	0,010						
1º. Efecto	0,80	1,06		$0,53 \times 10^{-2}$	17	203	12,6	17	203	12,6
2º. Efecto	0,54	0,72		$0,47 \times 10^{-2}$	11	144	9,3	64 ⁽¹⁾	831	54
<u>En aire</u>			0,064							
1º. Efecto	0,85	1,13			18,5					
<u>En nitrógeno</u>			0,062							
1º. Efecto	0,79	1,05			17					
2º. Efecto	0,39	0,52			85			61		

(1) Véase apéndice, cálculos auxiliares. Energía de contracción de 14,15 á 9,6 Å = 53 cal/gr. m.

En este caso no hemos dado los calores de desorción expresados en cal/gr. de E.G. ya que, como indicábamos en el apartado anterior, en la muestra desecada previamente en presencia de P_2O_5 aún quedaba agua.

III. 5(4). • COMPLEJOS SEPIOLITA CALCICA • ETILEN GLICOL

III-5 (4) Complejo Sepiolita Ca - Etilen Glicol

La Fig. 28 contiene las curvas de A. T. D. del complejo de sepiolita Ca con E. G., obtenidas en atmósfera normal (a) y de nitrógeno (b). También se incluye una curva de sepiolita Ca colocada en equilibrio de atmósfera de SO_4H_2 al 50 %. El único efecto simétrico a baja temperatura de la sepiolita hidratada ha sido sustituido por uno asimétrico a mayor temperatura. La forma de la curva del complejo obtenida en atmósfera normal, se asemeja a la de los restantes complejos orgánicos, en el sentido de aparecer efectos endotérmicos producidos por la desorción de las moléculas orgánicas, seguidos de efectos exotérmicos debidos a la oxidación de las mismas como lo prueba el aspecto de la curva obtenida en atmósfera de nitrógeno.

La situación de las moléculas orgánicas en el interior de los canales (véase apartado III - 4) hace que el complejo de sepiolita -etilen glicol - sea equivalente a un complejo de monocapa en un silicato laminar. Con ello está de acuerdo la aparición de un solo efecto endotérmico en la curva de A. T. D.

La temperatura a que se produce el efecto es superior a la del segundo efecto en montmorillonita-Na. Ya vimos que en esta era superior a la del primer efecto de la vermiculita, pero todos ellos son inferiores a la temperatura de desorción del etilen glicol, unido a los cationes en vermiculita. Posiblemente debido a la menor capacidad de polarización del Na^+ y

Sep Ca
eq. SO₄ H₂ 50%

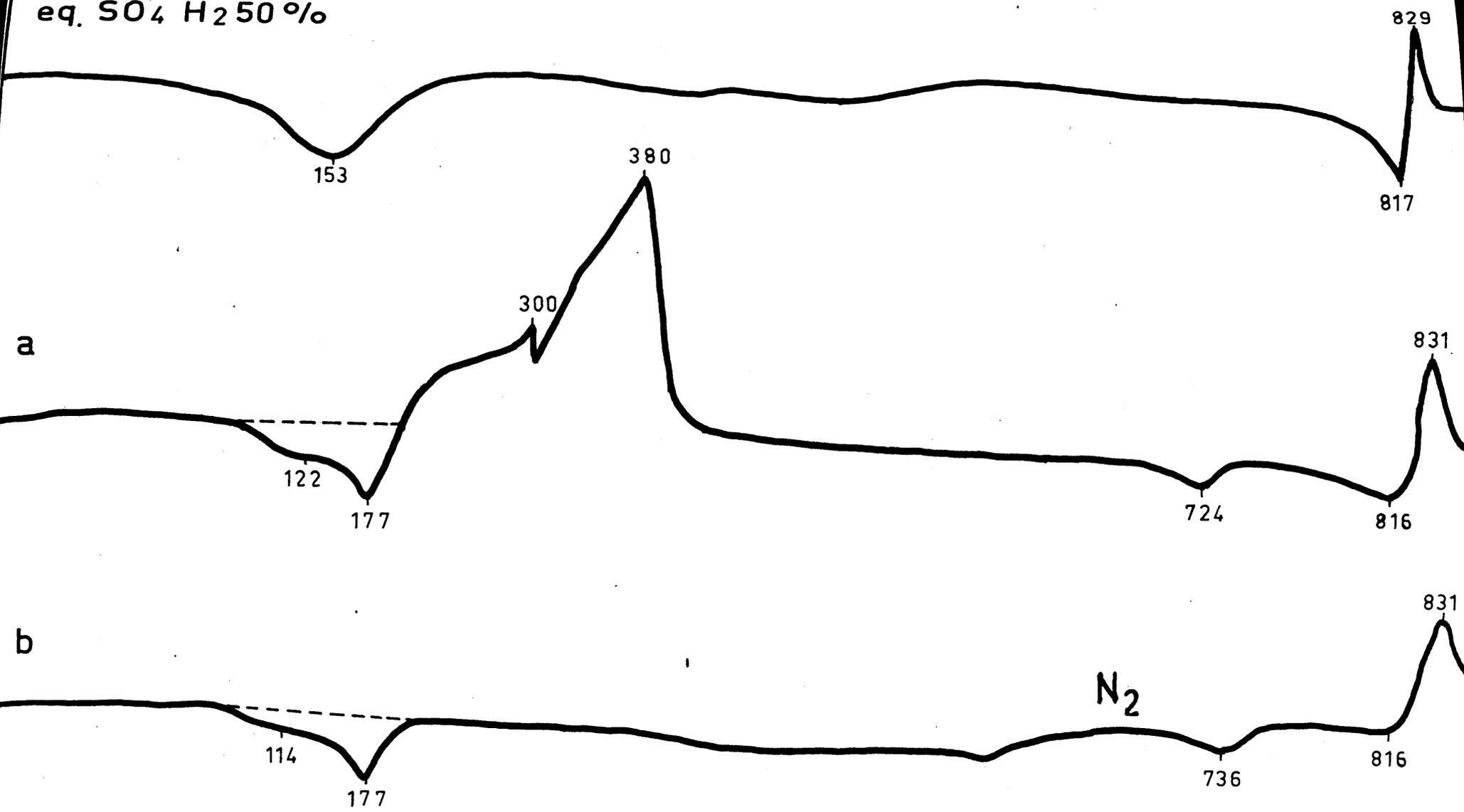


Fig. 88

Sep-Ca+E.G.

Ca^{++} en comparación con el Mg^{++} .

La Tabla 28 contiene los calores de desorción correspondientes al complejo de sepiolita -etilen glicol calculados a partir del efecto endotérmico correspondiente:

TABLA 28

Calores de desorción de E. G. en sepiolita Ca

Muestra	Area cm^2	Calorías	grs. m. s.	grs. E. G.	cal/gr. m. s.	ca/gr. E. G.
En aire	1,67	2,22	0,064	$0,9 \times 10^{-2}$	34	245
En nitrógeno	1,53	2,04	0,064	$0,9 \times 10^{-2}$	32	226

En este caso no es necesario corregir del efecto de contracción. Como puede observarse la energía de retención del etilen glicol es muy baja, y solo ligeramente superior al calor de vaporización del mismo.

Estudio comparativo de los resultados obtenidos.

Si se comparan los calores de desorción del etilen glicol expresados en kcal/mol en los tres silicatos estudiados se observan los siguientes hechos: (Tabla 29).

En primer lugar que los calores de desorción globales están en razón directa con las capacidades de cambio; ello nos indica que, como era de esperar, para una molécula orgánica dada, la energía total de unión es función de la carga del sistema independientemente del catión de cambio.

TABLA 29

Calores de desorción de etilen glicol

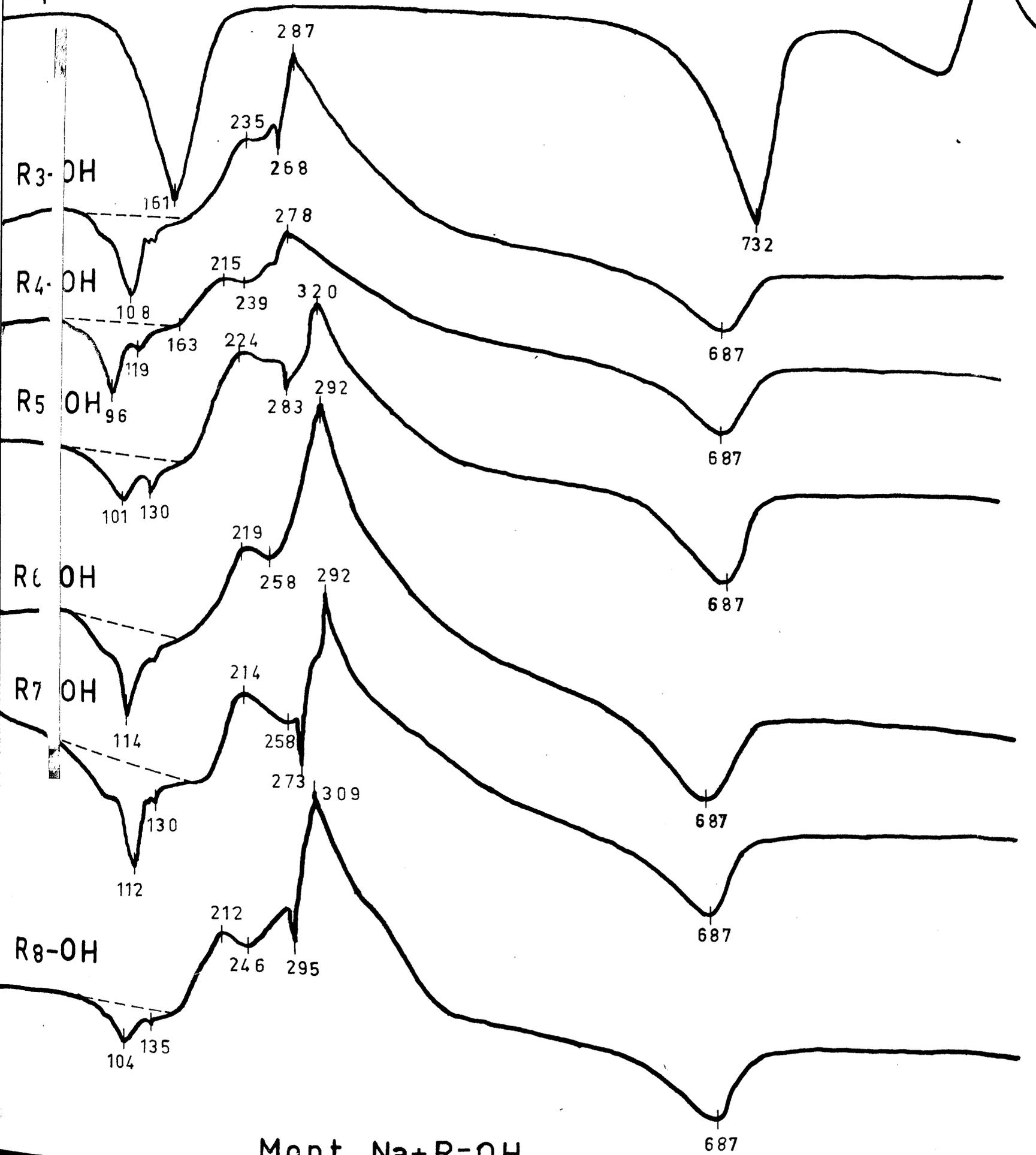
<u>Muestra</u>	<u>Efecto</u>	<u>kcal/mol</u>	<u>total</u>	<u>C.C.C.</u>	<u>C.C.C.</u> <u>kcal/mol</u>
Vermi-Mg	1º	12,6			
	2º 2º	51,5			
			64	135	2,1
Mont-Na	1º	23			
	2º	26,5			
			49	92	1,9
Sep-Ca		14,5			
			14,5	33	2,2

Si se compara el calor de desorción correspondiente al primer efecto en vermiculita con el de sepiolita y con el primer efecto de la montmorillonita, los valores son más próximos, especialmente el 1º de la vermiculita (12,5 kcal/mol) con el de la sepiolita (14,5 kcal/mol). Ello se justifica suponiendo, como hicimos anteriormente, (véase pág. 119) que el primer efecto en la curva de vermiculita se debe a la desorción de las moléculas de etilen glicol no ligadas directamente al catión. En sepiolita es ligeramente superior porque representa la desorción de las moléculas no ligadas al catión así como la de las moléculas unidas a los pocos cationes de cambio.

En montmorillonita la desorción de cualquiera de las dos monocapas mide en parte la energía de enlace con el catión de cambio. Su situación equivalente se manifiesta en una energética similar. Sin embargo en conjunto la energética en el caso de la montmorillonita-Na es ligeramente inferior a la de la vermiculita.

**III. 5. (5). - COMPLEJOS DE MONTMORILLONITA SODICA CON AL-
COHOL NORMALES ALIFATICOS.**

Mont - Na
eq. SO₄ H₂ 50%



Mont Na+R-OH

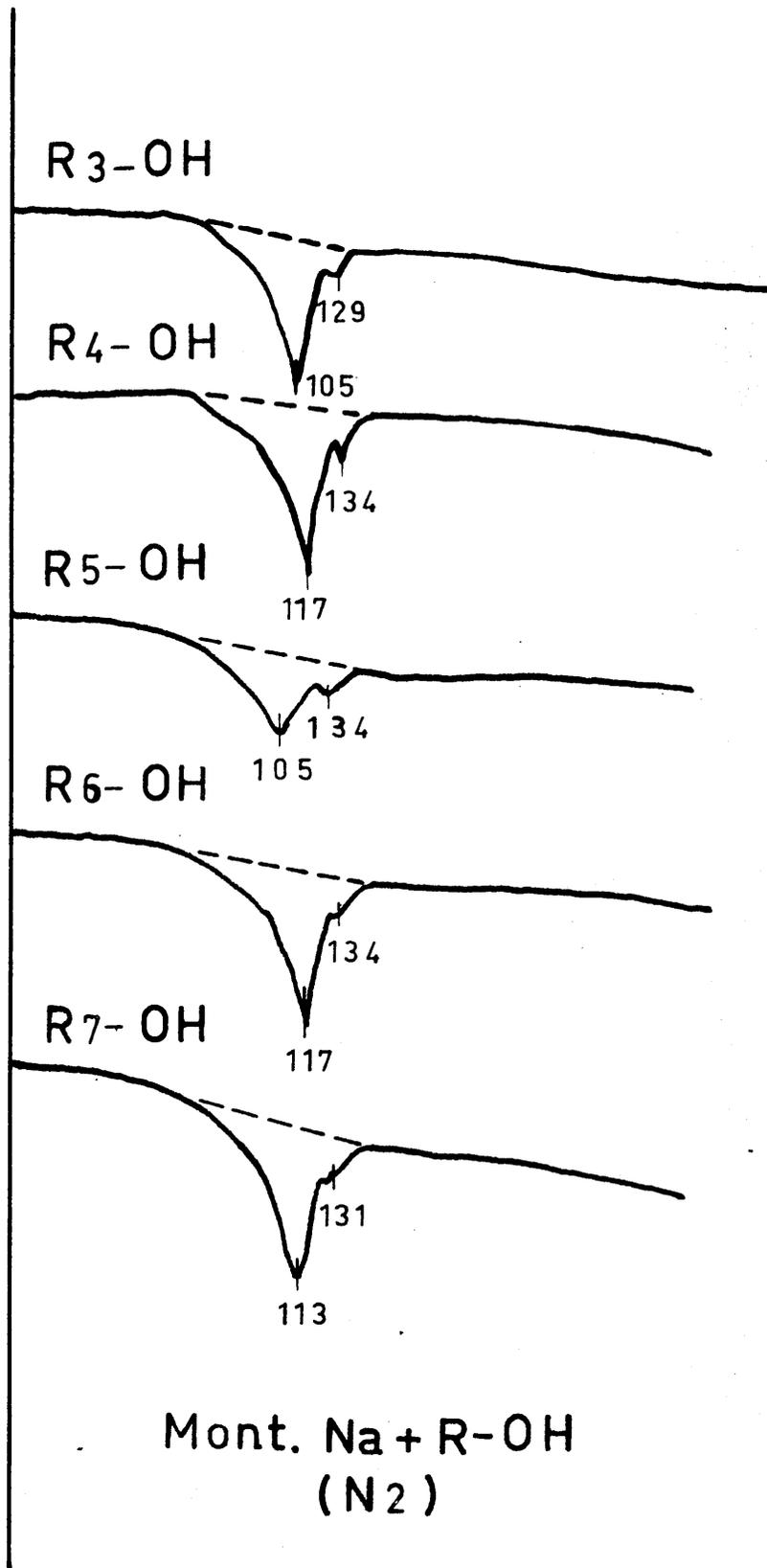


Fig. 30

III-5 (5). - Complejos de Montmorillonita Na, con alcoholes normales alifáticos.

La Fig. 29 muestran las curvas de A. T. D. de los complejos de alcoholes con montmorillonita Na. Se incluye también una curva correspondiente a la montmorillonita Na en equilibrio de atmósfera de SO_4H_2 al 50 %.

En la Fig. 30 se muestran algunas curvas de A. T. D. de los mismos complejos obtenidos en atmósfera de nitrógeno.

Se observa en todos los casos la aparición de un único efecto endotérmico seguido de uno exotérmico que debe corresponder a la oxidación del alcohol, ya que queda suprimido al operar en atmósfera de nitrógeno. Dicho efecto exotérmico no oculta ningún endotérmico como lo demuestran estas últimas curvas, por lo que su forma con un escalón a unos 250°C no es debida a la superposición de un efecto endotérmico a dicha temperatura.

La marcha de las curvas es muy parecida en todos los casos.

De acuerdo con la bibliografía ya citada en la parte general y según se deduce del espaciado $d(001)$ que dan las fotografías de difracción de Rayos X (Tabla 30) los complejos obtenidos forman una monocapa, lo que unido al hecho de ser Na el catión de cambio justifica la aparición de un solo efecto endotérmico. Las temperaturas a que se producen dichos efectos son del orden de las de ebullición de los alcoholes aunque ligeramente inferiores y al parecer independiente de dicha temperatura de ebullición.

TABLA 30 -

Espaciales d(001) de las fotografías de difracción de montmorillonita-Na tratada con alcoholes.

<u>Montmorillonita-Na</u>	<u>d(001) Å</u>
R ₃ -OH	13,0
R ₄ -OH	12,6
R ₅ -OH	12,6
R ₆ -OH	13,0
R ₇ -OH	13,2
R ₈ -OH	13,4

TABLA 31

Montmorillonita-Na + R-OH

P. E. Bibliográfica

T. Desorción experimental

		<u>1^{er} Efecto</u>		<u>2^o Efecto</u>	
		<u>Aire</u>	<u>N₂</u>	<u>Aire</u>	<u>N₂</u>
R ₃ -OH	97	108	105	140	129
R ₄ -OH	117	96	117	119	134
R ₅ -OH	138	101	105	130	134
R ₆ -OH	157	114	117		134
R ₇ -OH	176	112	113	130	131
R ₈ -OH	195	104		139	

En la Tabla 31 se dan dichos valores deducidos de las curvas obtenidas en atmósfera normal y de nitrógeno. Se incluyen también las temperaturas de un pequeño efecto endotérmico que aparece sistemáticamente.

A partir de la medida de las áreas del efecto endotérmico, se han calculado los calores de desorción de la serie de los alcoholes. En la Tabla 32 columna 8 se dan los valores corregidos del efecto de contracción desde $13,0 \text{ \AA}$ (como espaciado medio) a $9,6 \text{ \AA}$. En la columna 9 se dan las kcal/mol de alcohol de la desorción, obtenidas a partir de los datos de la columna anterior. ⁽⁴⁾ El orden de magnitud es el mismo en todos ellos, creciendo ligeramente con el peso molecular (véase Fig. 31). Este comportamiento es similar al que siguen los calores de vaporización de dichos alcoholes, aunque en este caso con menor intensidad.

Comparados estos resultados con los obtenidos con el etilenglicol se observa que los de cadena muy corta (propanol y butanol) tienen valores muy próximos (49 para el etilenglicol y 50 para el propanol), pero lo sobrepasan a medida que aumenta la longitud de la cadena, posiblemente debido a que los enlaces de van der Waals de la molécula de alcohol se hacen mayores al aumentar la longitud de la cadena y disminuir el número de moléculas por área activa de la superficie. Incluso los grupos polares en menor número (la retención es menor) quedan fuertemente polarizados por el mayor número relativo de cationes interlaminares presentes.

(4) Se incluyen también los valores calculados con una energía de contracción del 70% (columna 10)

TABLA 32

Calores de desorción de R-OH en montmorillonita-Na

	Area cm ²	Calorías	grs. m. s.	grs. R-OH	cal/gr. m. s.	kcal/mol R-OH	Teniendo en cuenta la energía de contracción. * <u>cal/gr. m. s.</u> <u>kcal/mol R-OH</u>		* *	
<u>Aire</u>										
R ₃ -OH	1,43	1,90	0,068	0,37x10 ⁻²	28	30	44	48	42	
R ₄ -OH	1,23	1,64	0,071	0,48x10 ⁻²	23	24	39	42	36	
R ₅ -OH	0,95	1,26	0,068	0,32x10 ⁻²	18	33	34	64	54	
R ₆ -OH	1,64	2,18	0,077	0,53x10 ⁻²	28	41	44	65	57	
R ₇ -OH	2,17	2,89	0,076	0,51x10 ⁻²	38	66	54	95	85	
R ₈ -OH	0,77	1,02	0,070	0,57x10 ⁻²	14		30	48	40	
<u>Nitrógeno</u>										
R ₃ -OH	1,33	1,77	0,068	0,37x10 ⁻²	26	28	42	45	40	
R ₄ -OH	1,64	2,18	0,068	0,46x10 ⁻²	32	34	48	51	46	
R ₅ -OH	0,90	1,19	0,069	0,33x10 ⁻²	17	32	33	62	53	
R ₆ -OH	1,66	2,21	0,074	0,50x10 ⁻²	30	44	46	67	60	
R ₇ -OH	2,04	2,71	0,081	0,54x10 ⁻²	33	57	49	86	77	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

* La energía de contracción desde 13,0 Å a 9,6 Å es de 16 cal/gr. m. s.

** Recalculadas teniendo en cuenta el 70 % de la energía de contracción por la interstratificación.

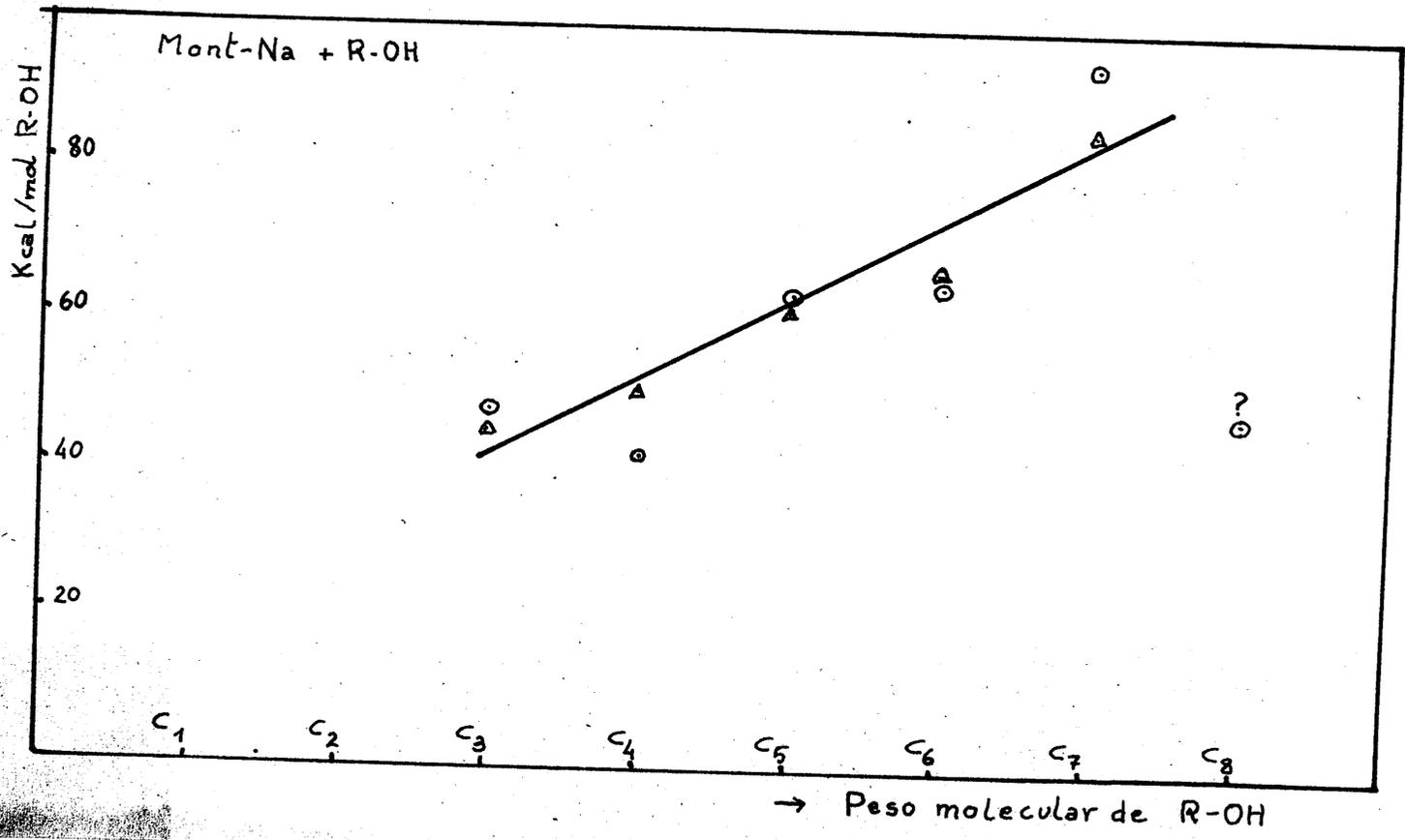


Fig. 31

**III. 5(6). - COMPLEJOS DE MONTMORILLONITA POTASICA CON ALCOHO-
LES NORMALES ALIFATICOS.**

III- 5 (6). - Complejos de Montmorillonita K con alcoholes normales alifáticos.

La Fig. 32 muestra las curvas de A. T. D. de los complejos de alcoholes con montmorillonita K. Se incluyen también, una curva correspondiente a la montmorillonita K en equilibrio de atmósfera de CO_2 al 50 % y algunas curvas de los mismos complejos obtenidos en atmósfera de nitrógeno.

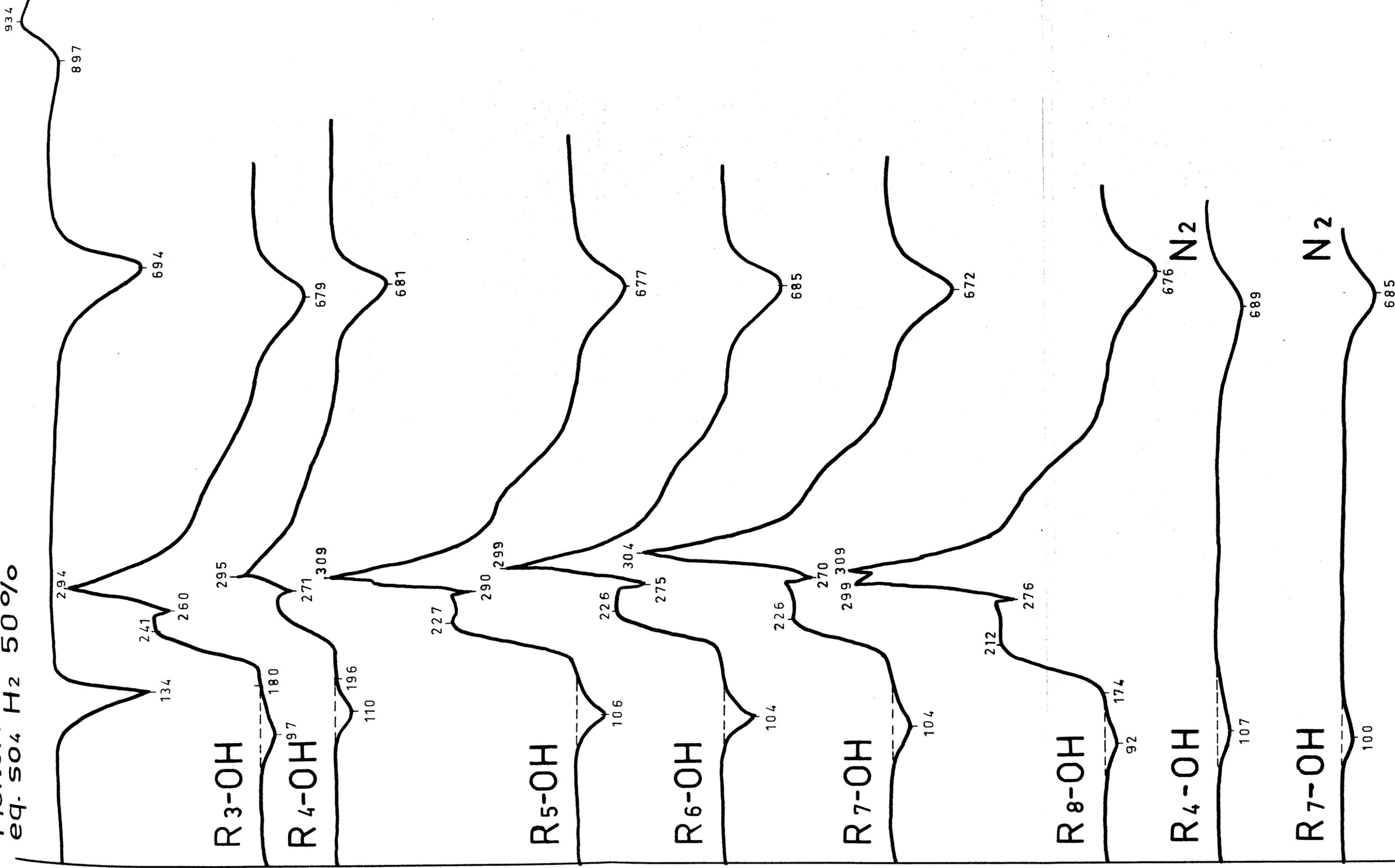
Se observa, como en la montmorillonita-Na, la aparición de un único efecto endotérmico, pero más sencillo que en aquella. De igual manera el efecto endotérmico no oculta ningún exotérmico como lo demuestran las curvas obtenidas en atmósfera de nitrógeno.

En la Tabla 33 se dan los espaciados $d(001)$ obtenidos de las fotografías de difracción de Rayos X de dichos complejos. Los valores que se obtienen nos indican que solamente se forma una monocapa pero no todas las láminas están solvatadas, (interestratificación), lo que está de acuerdo con la bibliografía (Barshad, 1952). Las temperaturas de desorción, Tabla 34, son prácticamente constantes para todos los alcoholes e inferiores a las temperaturas de ebullición de los mismos.

Los valores obtenidos para los calores de desorción, deducidos a partir de las áreas de los efectos endotérmicos, se dan en la Tabla 35. En la columna 8 se encuentran los valores corregidos del efecto de contracción desde $12,3(1)$ a 10 \AA expresados en cal/gr. m. En la columna siguien-

(1) Como espaciado medio.

Mont-K
eq. 50% H₂ 50%



Mont.-K + ROH

Fig. 32

TABLA 33

Espaciados $d(001)$ de las fotografías de difracción de montmorillonita - K tratada con alcoholes.

<u>Montmorillonita - K</u>	<u>$d(001) \text{ \AA}$</u>
R ₃ -OH	12,0
R ₄ -OH	12,3
R ₅ -OH	12,5
R ₆ -OH	12,5
R ₇ -OH	12,5
R ₈ -OH	12,3

TABLA 34

Montmorillonita - K + R-OH

	<u>P. E. Bibliográfica</u>	<u>T. Desorción experimental</u>	
		<u>Aire</u>	<u>N₂</u>
R ₃ -OH	97	97	•
R ₄ -OH	117	110	107
R ₅ -OH	138	106	•
R ₆ -OH	157	104	•
R ₇ -OH	176	104	100
R ₈ -OH	195	92	•

TABLA 85

Calores de desorción de R-OH en montmorillonita - K

Teniendo en cuenta la energía de contracción (x)

	Area ₂ cm	Calorías	grs. m. s.	grs. R-OH	cal/gr. m. s.	kcal/mol R-OH	cal/grs. m. s.	kcal/mol R-OH		
<u>Aire</u>									**	
R ₃ -OH	0,55	0,73	0,078	$0,27 \times 10^{-2}$	9	15,5	20	34	25	
R ₄ -OH	0,41	0,54	0,073	$0,19 \times 10^{-2}$	7	19	18	50	35	
R ₅ -OH	0,65	0,86	0,078	$0,33 \times 10^{-2}$	11	23	22	47	35	
R ₆ -OH	0,65	0,86	0,076	$0,33 \times 10^{-2}$	11	25	22	55	38	
R ₇ -OH	0,55	0,73	0,079	$0,39 \times 10^{-2}$	9	21	20	46	34	
R ₈ -OH	0,38	0,50	0,072	$0,43 \times 10^{-2}$	7	15,5	18	40	28	
<u>Nitrógeno</u>										
R ₄ -OH	0,33	0,44	0,071	$0,19 \times 10^{-2}$	7	19	18	50	35	
R ₇ -OH	0,55	0,73	0,063	$0,31 \times 10^{-2}$	11	25	22	55	38	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

(x) Energía de contracción desde $12,3 \text{ \AA}$ a 10 \AA es de 11 cal/grs. m.

(xx) Recalculada teniendo en cuenta el 50 % de energía de contracción por interestratificación.

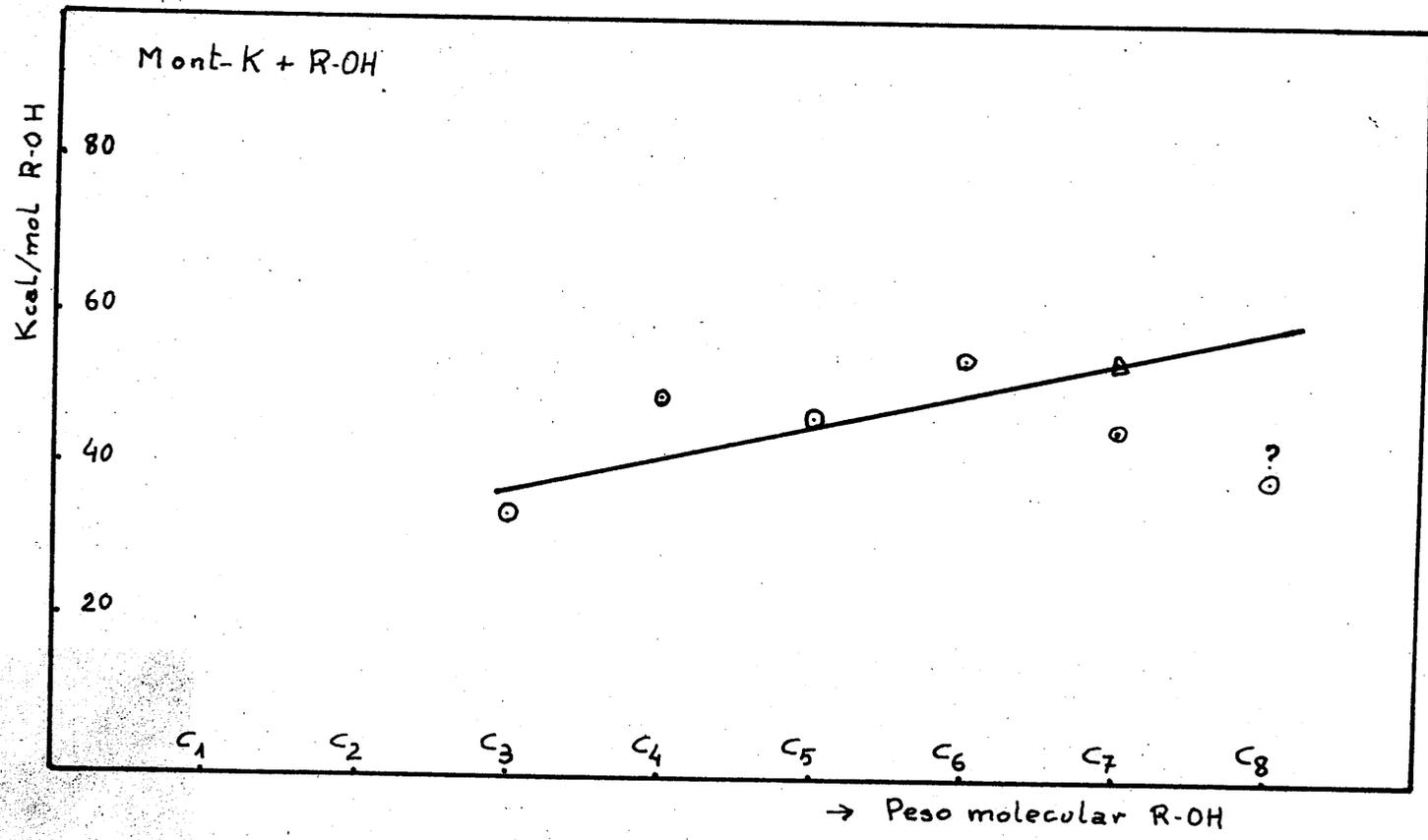


Fig. 33

te se expresan en kcal/mol de alcohol desorbido deducidos a partir de los valores obtenidos en la columna anterior. (Fig. 33). Tambien se dan los valores correspondientes, teniendo en cuenta el 50% de la energia de contracción. (Tabla 35, columna 10)

**III. 5(7). - COMPLEJOS DE MONTMORILLONITA CALCICA CON AL-
COHOLES NORMALES ALIFATICOS.**

III.5. - (7) Complejos de Montmorillonita Ca con alcoholes normales alifáticos.

La Fig. 34 muestra las curvas de los complejos de alcoholes con montmorillonita Ca; también se incluyen, una curva correspondiente a la montmorillonita Ca colocada en equilibrio de SO_4H_2 al 50 % y algunas curvas de los complejos obtenidos en atmósfera de nitrógeno.

Se observa en todos los casos la aparición de un doble efecto endotérmico seguido del exotérmico correspondiente a la oxidación del alcohol, que queda suprimido en las curvas obtenidas al operar en atmósfera de nitrógeno.

De acuerdo con la bibliografía (Barshad 1954) y según se deduce de las medidas del espaciado $d(001)$ de las fotografías de difracción de rayos X (Tabla 36), los complejos obtenidos están constituidos por una monocapa de alcohol. El hecho de que el efecto endotérmico sea doble parece indicar que, como sucede con los hidratos, unas moléculas se encuentran coordinadas al catión y otras (véase apartado III.6.1) más alejadas del mismo. Encontramos pues un comportamiento similar al caso ya discutido de la vermiculita con etilen glicol.

Las temperaturas a que se producen dichos efectos (Tabla 37) son prácticamente constantes para ambos y en general respectivamente inferiores y superiores a las temperaturas de ebullición de los alcoholes.

En la Tabla 38 se dan las áreas totales, gr. de muestra y gr. de alcohol.

En la Tabla 39 se dan los calores de desorción obtenidos a partir

III-5. - (7) Complejos de Montmorillonita Ca con alcoholes normales alifáticos.

La Fig. 34 muestra las curvas de los complejos de alcoholes con montmorillonita Ca; también se incluyen, una curva correspondiente a la montmorillonita Ca colocada en equilibrio de SO_4H_2 al 50 % y algunas curvas de los complejos obtenidos en atmósfera de nitrógeno.

Se observa en todos los casos la aparición de un doble efecto endotérmico seguido del exotérmico correspondiente a la oxidación del alcohol, que queda suprimido en las curvas obtenidas al operar en atmósfera de nitrógeno.

De acuerdo con la bibliografía (Barshad 1954) y según se deduce de las medidas del espaciado $d(001)$ de las fotografías de difracción de rayos X (Tabla 36), los complejos obtenidos están constituidos por una monocapa de alcohol. El hecho de que el efecto endotérmico sea doble parece indicar que, como sucede con los hidratos, unas moléculas se encuentran coordinadas al catión y otras (véase apartado III.6.1) más alejadas del mismo. Encontramos pues un comportamiento similar al caso ya discutido de la vermiculita con etilen glicol.

Las temperaturas a que se producen dichos efectos (Tabla 37) son prácticamente constantes para ambos y en general respectivamente inferiores y superiores a las temperaturas de ebullición de los alcoholes.

En la Tabla 38 se dan las áreas totales, gr. de muestra y gr. de alcohol.

En la Tabla 39 se dan los calores de desorción obtenidos a partir

Mont-Ca
eq-SO₄H₂50%

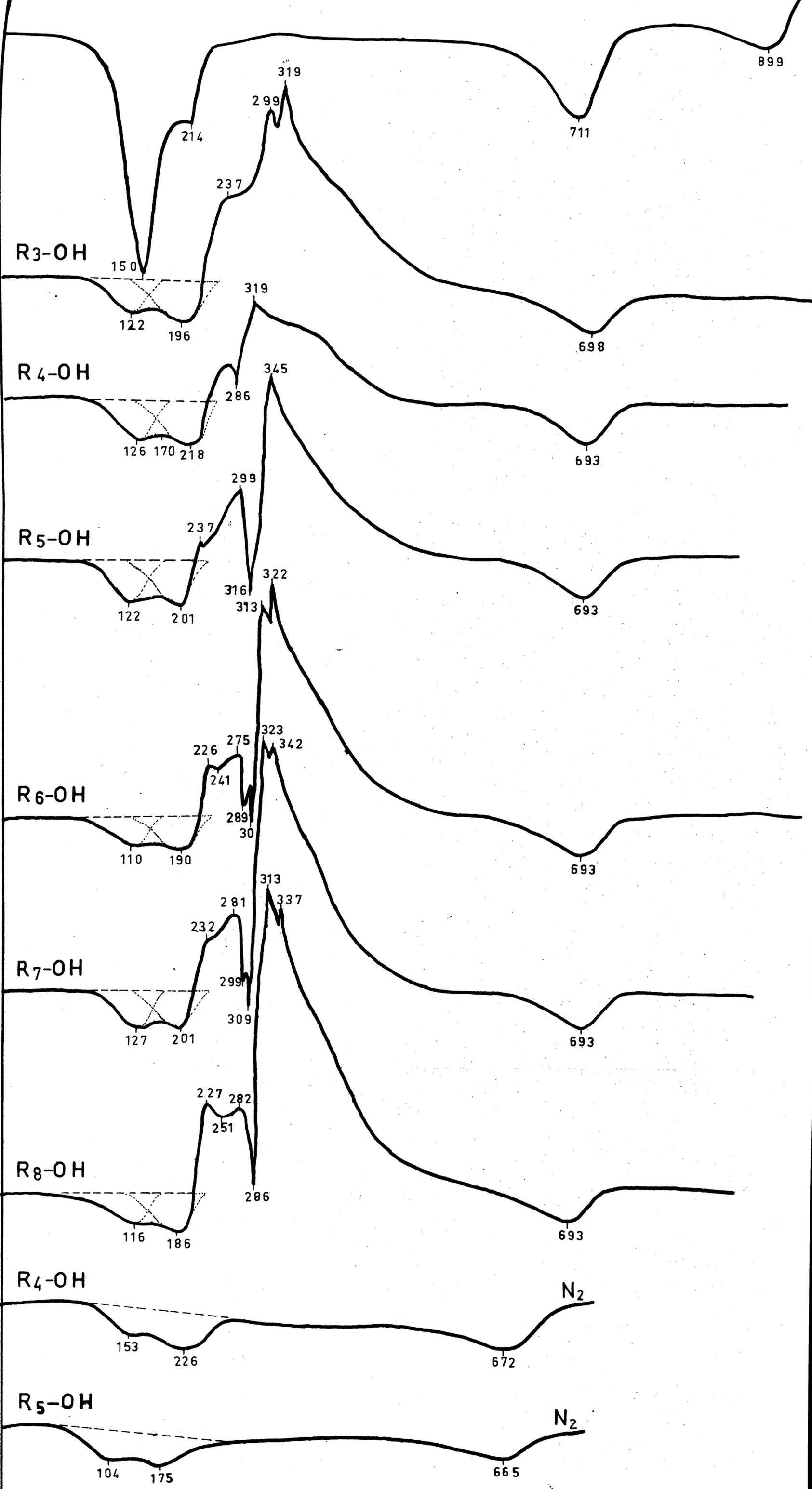


Fig 34

Mont-Ca+R-OH

TABLA 36

Espaciados $d(001)$ de las fotografías de difracción de Montmerillonita-Ca tratada con alcoholes.

<u>Montmerillonita-Ca</u>	<u>$d(001) \text{ \AA}$</u>
R ₃ -OH	14,2
R ₄ -OH	14,5
R ₅ -OH	14,5
R ₆ -OH	14,7
R ₇ -OH	14,5
R ₈ -OH	14

TABLA 37

Montmerillonita Ca + R-OH

	<u>P. E. Bibliográfica</u>	<u>T. Desorción Experimental</u>	
		<u>19 Efecto</u>	<u>29 Efecto</u>
R ₃ -OH	97	122	196
R ₄ -OH	117	126	218
R ₅ -OH	138	122	201
R ₆ -OH	157	110	190
R ₇ -OH	176	127	201
R ₈ -OH	195	116	186

de la medida de las áreas, de cada uno de los efectos, que resultan de su aislamiento gráfico como se indica en la figura 34 .

El solapamiento de los dos efectos ha imposibilitado el determinar experimentalmente las cantidades de alcohol desorbidas durante la producción de cada uno de estos efectos, considerados individualmente, como hicimos en el caso de la Vermiculita Mg con E. G. Por ello para el cálculo de los calores de desorción correspondientes a cada uno de los efectos ha sido necesario estimar las cantidades de alcohol desorbidas, basándose en consideraciones de tipo estérico (véase Apartado III. 6. J). De ellas se deduce que el número máximo de moléculas de alcohol coordinadas al catión es ucs.

Puesto que las moléculas al desorberse se comportan como dos grupos con energías bien definidas hemos calculado las energías correspondientes para cada alcohol a base de dos moles de alcohol por cation para la energética del 2º efecto y referido al resto del alcohol para el 1º.

En las columnas 6 y 7 se dan los valores expresados en cal/gr. m. s. y kcal/mol de alcohol, correspondientes a cada uno de los dos efectos sin tener en cuenta la energía de contracción. En las columnas 8 y 9 se dan dichos valores teniendo en cuenta la energía de contracción que naturalmente no afecta al primer efecto.

Los calores de desorción de las moléculas ligadas a los cationes no resultan muy superiores a las moléculas no ligadas, si se tiene en cuenta que la energía del enlace catión - grupo polar debe ser bastante superior a la mera unión de las moléculas por fuerzas residuales. Aquí, de nuevo los resultados son más lógicos si se tiene en cuenta la energía de contracción, que eleva el calor correspondien-

te a las moléculas ligadas a unas 70 kcal/mol.

La gráfica de la Fig. 35 nos indica que mientras para las moléculas predominantemente unidas por fuerzas de van der Waals el calor de desorción aumenta con la longitud de la cadena carbonada (1º efecto), para las unidas predominantemente por enlace "grupo polar - catión" es prácticamente independiente de la longitud de la cadena.

TABLA 38

Montmorillonita-Ca + R-OH

	<u>Area cm²</u> <u>Total</u>	<u>grs. m. s.</u>	<u>grs. R-OH</u>	<u>Moles R-OH</u> <u>gr. m. s.</u>
R ₃ -OH	3,23	0,068	0,78x10 ⁻²	1,92x10 ⁻³
R ₄ -OH	3,86	0,072	0,83x10 ⁻²	1,58x10 ⁻³
R ₅ -OH	3,16	0,067	1,01x10 ⁻²	1,73x10 ⁻³
R ₆ -OH	2,74	0,067	1,00x10 ⁻²	1,47x10 ⁻³
R ₇ -OH	2,97	0,075	0,99x10 ⁻²	1,31x10 ⁻³
R ₈ -OH	2,87	0,058	0,92x10 ⁻²	1,22x10 ⁻³

TABLA 39

Calores de desorción de R-OH en Montmerillonita-Ca

" 1 ^{er} efecto	Area en cm ²	Calorías	grs. m. s.	grs. R-OH	Moles R-OH	cal/gr.	kcal/mol	Teniendo en cuenta la energía de contracción.	
					gr. m.	m. s.	R-OH	cal/gr. m.	kcal/mol R-OH
R ₃ -OH	1, 19	1, 58	0, 068	0,41 x 10 ⁻²	1, 00 x 10 ⁻³	23	23	23	23
R ₄ -OH	1, 54	2, 05	0, 072	0,34 "	0, 66 x 10 ⁻³	28	50	28	50
R ₅ -OH	1, 44	1, 92	0, 067	0,47 "	0, 81 x 10 ⁻³	22	27	22	27
R ₆ -OH	1, 20	1, 60	0, 067	0,37 "	0, 55 x 10 ⁻³	24	55	24	55
R ₇ -OH	1, 29	1, 72	0, 075	0,19 "	0, 22 x 10 ⁻³	23	60	23	60
R ₈ -OH	1, 21	1, 61	0, 058	0,22 "	0, 30 x 10 ⁻³	27	90	27	90
<u>2º efecto</u>									
R ₃ -OH	2, 06	2, 74	0, 068	0,37 "	0, 92 x 10 ⁻³	40	43	67	67
R ₄ -OH	2, 31	3, 07	0, 072	0,49 "	0, 92 x 10 ⁻³	42	46	64	70
R ₅ -OH	1, 73	2, 30	0, 067	0,54 "	0, 92 x 10 ⁻³	34	37	55	60
R ₆ -OH	1, 55	2, 06	0, 067	0,62 "	0, 92 x 10 ⁻³	31	33	53	57
R ₇ -OH	1, 67	2, 22	0, 075	0,80 "	0, 92 x 10 ⁻³	29	32	51	56
R ₈ -OH	1, 73	2, 30	0, 058	0,69 "	0, 92 x 10 ⁻³	39	43	61	67

Energía de con tracción de 14,4 A² á 9,6 A = 22 cal/gr. m. s.

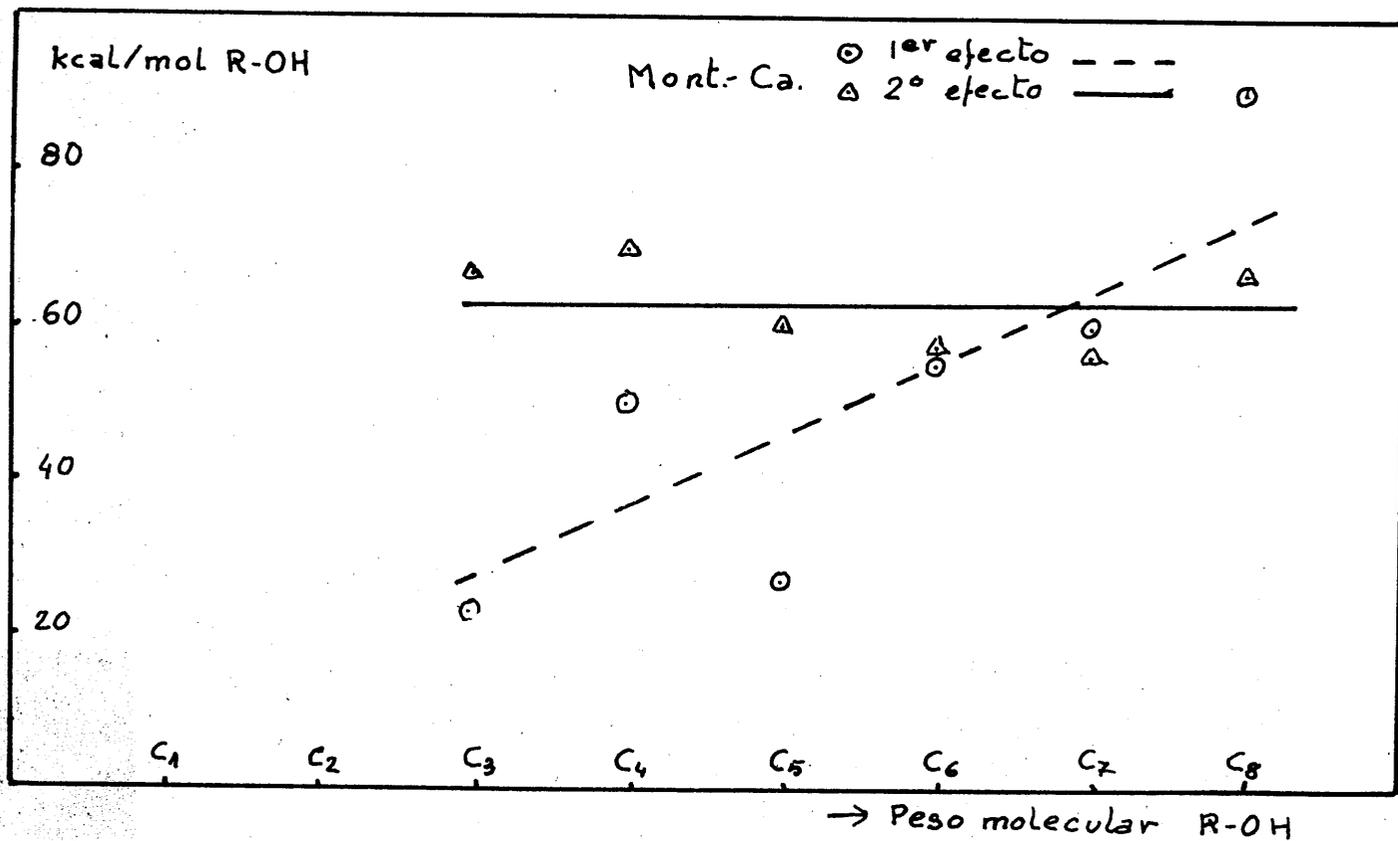


Fig. 35

**III. 5(8). - COMPLEJOS DE VERMICULITA MAGNÉSICA CON ALCOHOLES
NORMALES ALIFÁTICOS.**

III-5 (8) Complejos de Vermiculita-Mg con alcoholes normales alifáticos.

La Fig. 36 muestra las curvas de A. T. D. de los complejos de alcoholes con vermiculita. Se incluye también una curva correspondiente a vermiculita Mg en equilibrio de atmósfera de SO_4H_2 al 50 % y una curva del complejo con heptanol obtenida en atmósfera de nitrógeno.

La marcha de las curvas es muy parecida en todos ellos haciéndose más agudos los efectos exotérmicos a medida que aumenta el peso molecular del alcohol. Se observa, también en todas, la aparición de un doble efecto endotérmico, parecido al del complejo Vermiculita - E.G. seguido del exotérmico correspondiente a la oxidación del alcohol, que enmascara un endotérmico en la región de los 260°C , como ya vimos en el apartado III-3 y que está de acuerdo con la aparición de un escalón endotérmico en todas las curvas de A. T. D. en ese ámbito de temperaturas.

Como en los casos anteriores las temperaturas a que se producen los efectos endotérmicos (Tabla 41) son prácticamente constantes e independientes de las temperaturas de ebullición de los alcoholes.

De acuerdo con los valores obtenidos para las medidas del espaciado $d(001)$ a partir de las fotografías de difracción de Rayos X (Vease Tabla 40) y los datos de la bibliografía (Barshad, 1952), los complejos obtenidos forman una monocapa.

En la Tabla 42 se dan las medidas de las áreas de los efectos endotérmicos y los calores de desorción obtenidos a partir de ellas. En la parte inferior se dan los valores obtenidos después de deducirle las calorías co-

Verm-Mg
eq. SO₄ H₂ 50%

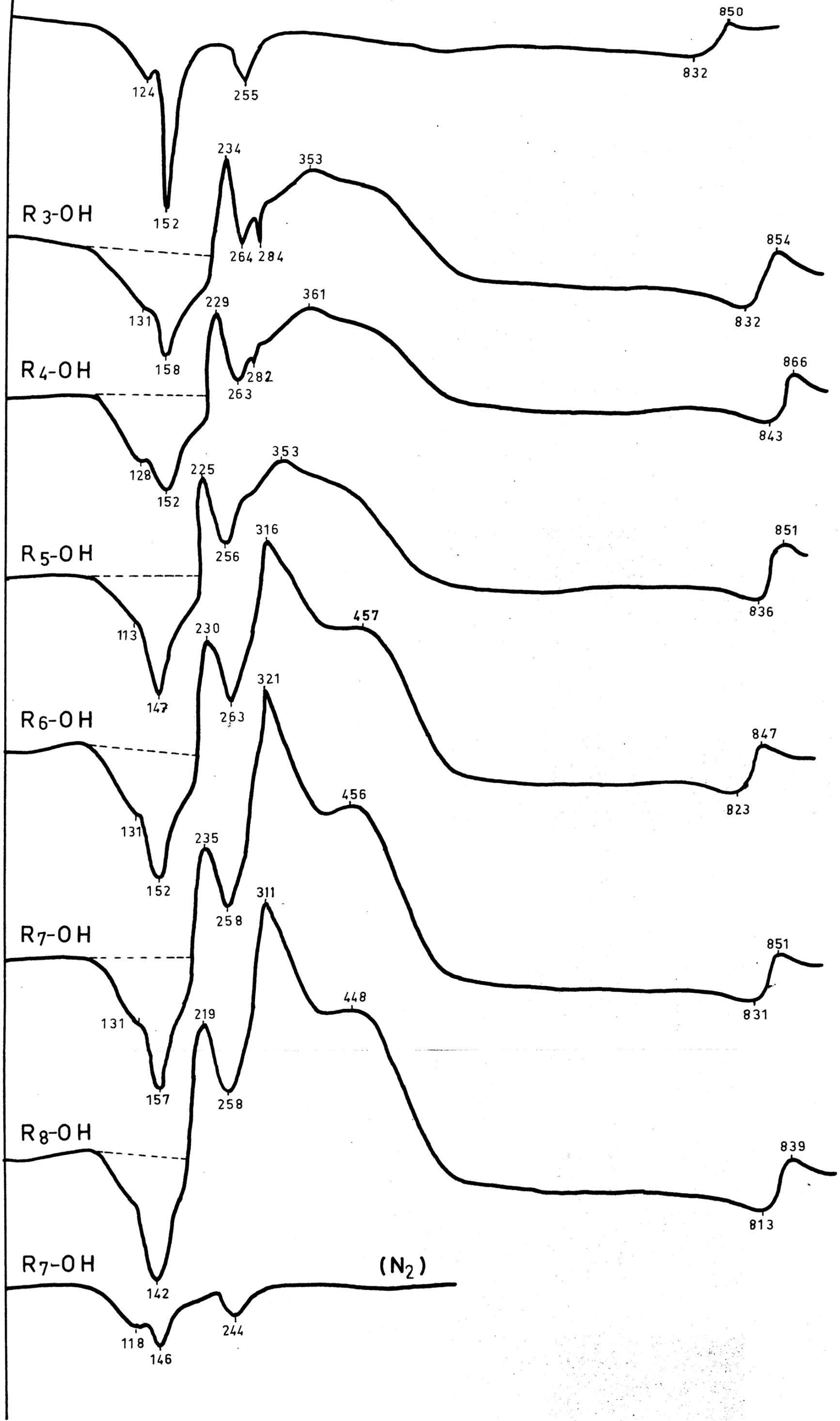


Fig. 36

Verm-Mg + R-OH

Espaciados d(001) de las fotografías de difracción de Vermiculita-Mg - tratada con alcoholes.

<u>Vermiculita-Mg</u>	<u>d(001) Å</u>
R ₃ -OH	14,5
R ₄ -OH	14,5
R ₅ -OH	14,4
R ₆ -OH	14,4
R ₇ -OH	14,4
R ₈ -OH	14,5

Vermiculita-Mg + R-OH

<u>T. E. Bibliográfica</u>		<u>T. D. Experimental</u>	
		<u>18 Efecto</u>	<u>22 Efecto</u>
R ₃ -OH	97	131	158
R ₄ -OH	117	128	152
R ₅ -OH	138	113	147
R ₆ -OH	157	131	152
R ₇ -OH	176	131	157
R ₈ -OH	195	•	142

TABLA 12

Calores de desorción de R-OH en Vermiculita Mg

	A cm ²	Calorías	gr. m.	grs. R-OH	cal/gr. m.	kcal/mol R-OH	Teniendo en cuenta la energía de contracción (x)		
							cal/grs. m.	kcal/mol R-	
R ₃ -OH	4,62	6,15	0,073	0,78x10 ⁻²	84	47	113	63	
R ₄ -OH	4,71	6,27	0,061	0,66x10 ⁻²	102	69	131	89	
R ₅ -OH	4,44	5,91	0,071	0,67x10 ⁻²	83	77,5	112	104	
R ₆ -OH	5,21	6,94	0,070	0,72x10 ⁻²	99	98	128	126	
R ₇ -OH	4,97	6,62	0,071	0,74x10 ⁻²	93	104	122	137	
R ₈ -OH	4,33	5,76	0,075	0,67x10 ⁻²	77	111	106	153	
Restándole las calorías del agua del 2º efecto									
R ₃ -OH		6,05			83	46	112	62,5	
R ₄ -OH		6,24			102	69	131	89	
R ₅ -OH		5,91			83	77,5	112	104	
R ₆ -OH		6,76			96	95	125	124	
R ₇ -OH		6,29			88	99	117	131	
R ₈ -OH		5,44			72	104	101	146	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9

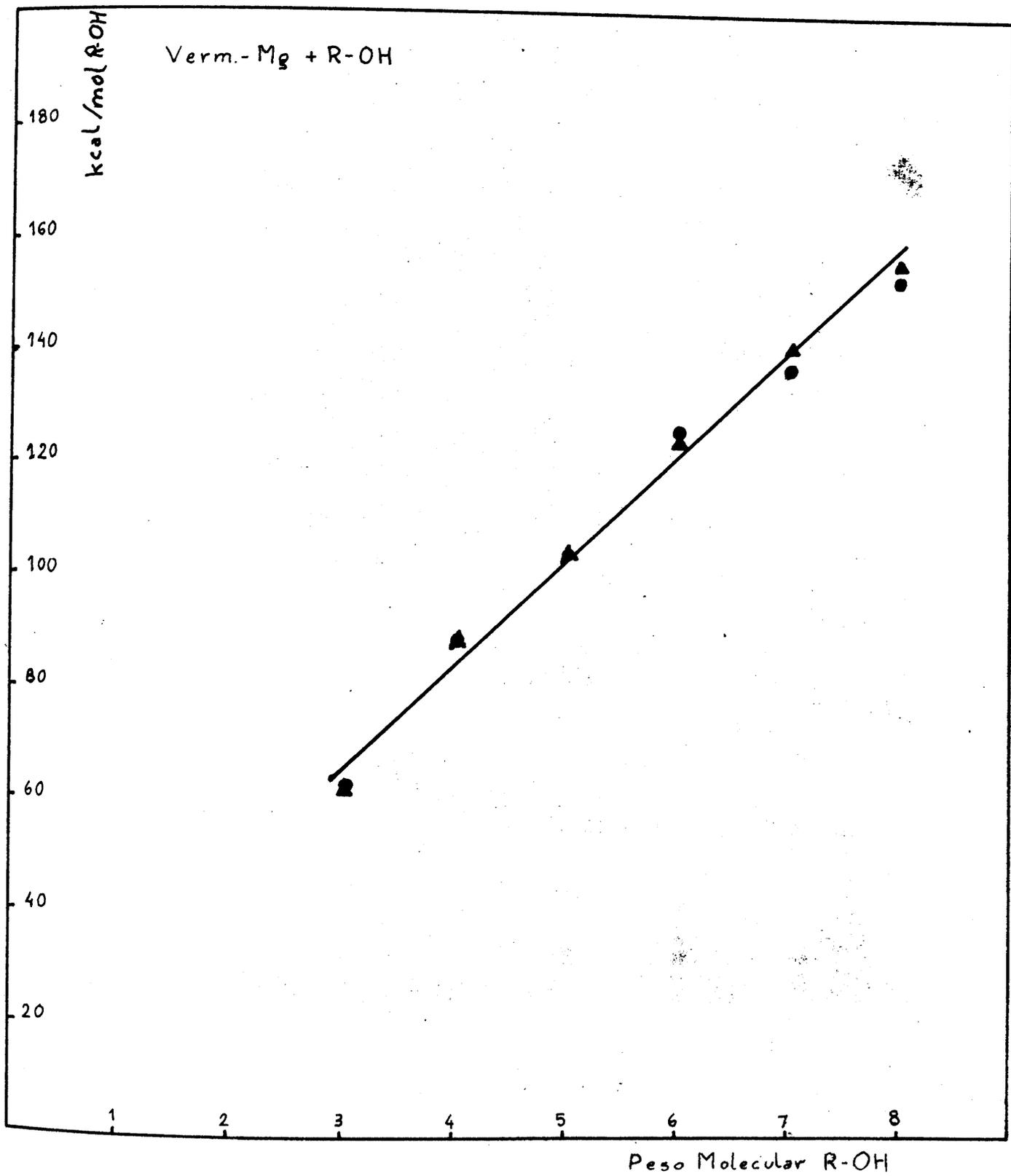
(x) La energía de contracción desde 14,4 á 11,6 A es de 29 cal/grs. m.

responsientes al H_2O perteneciente al 2º efecto de la vermiculita magnésica que no fué eliminada con vacío y P_2O_5 . Como puede observarse las diferencias son mínimas ya que la cantidad de agua que permanece, corresponde casi toda al tercer efecto (Vease apéndice).

De acuerdo con esto el calor de desorción que nosotros obtenemos es el de los alcoholes no ligados al catión ya que este está rodeado de moléculas de agua. En la columna 8 se dan los valores en calorías gramo de vermiculita teniendo en cuenta la energía de contracción desde 13,4 á 11,6 Å ya que éste es el espaciado de la vermiculita cuando solo le queda el agua ligada al catión. En la última columna se encuentran los datos de desorción expresados en kcal/mol de alcohol deducidos a partir de los valores obtenidos en la columna anterior.

Se observa que a medida que aumenta el peso molecular del alcohol, aumenta el calor de desorción, existiendo una proporcionalidad entre ambos como se muestra en la Fig. 37 .

Fig. 37



**III. 5(9). • COMPLEJOS DE SEPIOLITA CALCICA CON ALCOHOLES
NORMALES ALIFATICOS.**

III-5 (9) Complejos de Sepiolita - Ca con Alcoholes normales alifáticos.

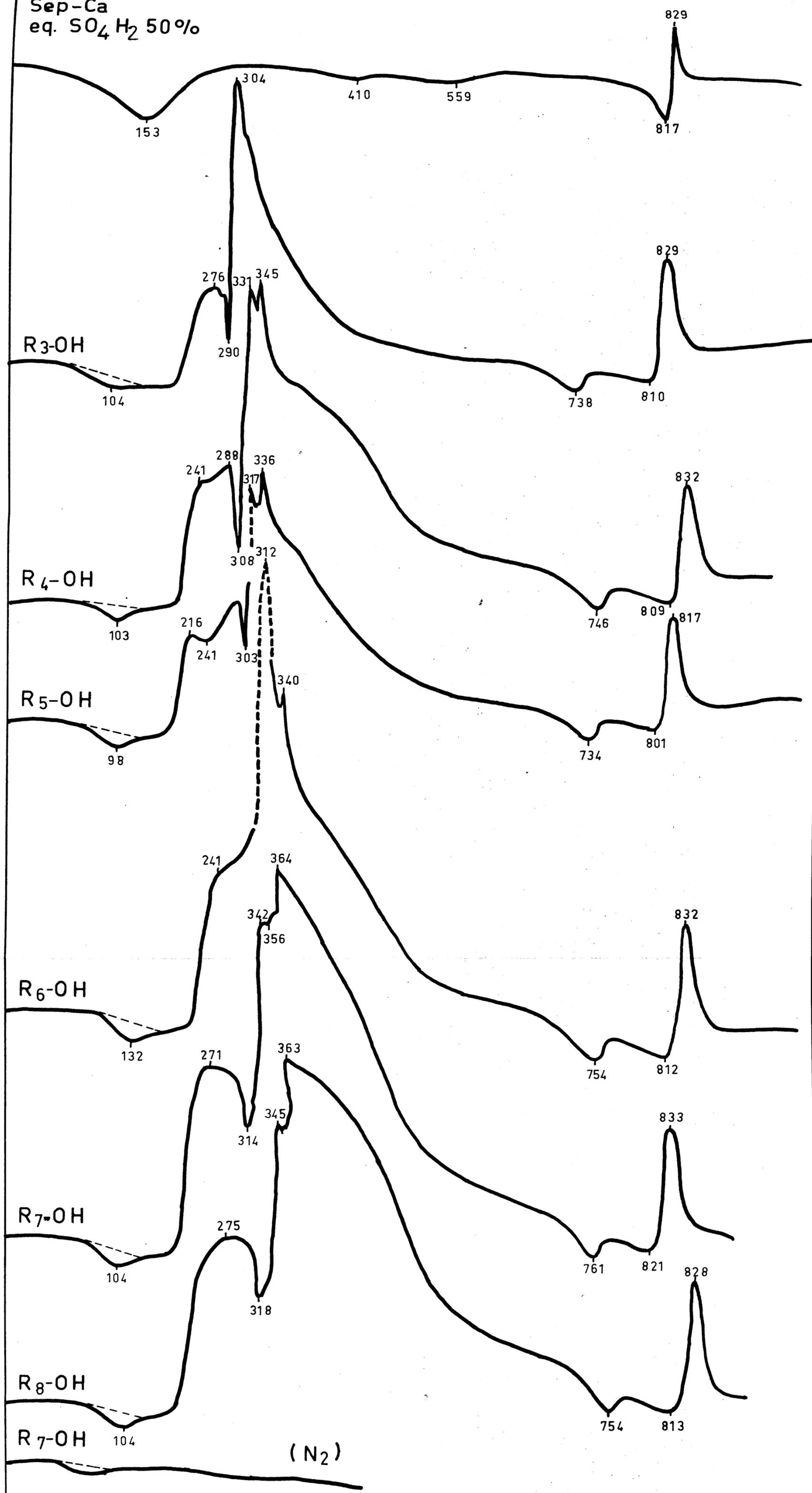
La Fig. 38 muestra las curvas de A. T. D. de los complejos de alcoholes con sepiolita. Se incluyen también una curva de sepiolita Ca en equilibrio en atmósfera de SO_4H_2 al 50 % y una del complejo con heptanol obtenida en atmósfera de nitrógeno.

La marcha de las curvas es muy similar en todos los casos aunque a medida que aumenta el peso molecular del alcohol varía la forma de los efectos exotérmicos; en cambio por lo que respecta al efecto endotérmico suele ser idéntico en todos ellos. También aparece aquí una indentación en el efecto exotérmico la región de los 300°C pero en este caso no enmascara ningún endotérmico como se puede observar en la curva obtenida en atmósfera de nitrógeno.

Las temperaturas a las que se producen los efectos endotérmicos son generalmente constantes e independientes de las temperaturas de ebullición de los alcoholes y, a excepción del propanol, inferiores. T. bla 43 .

En la T. bla 44 se dan las medidas de las áreas de los efectos endotérmicos y los calores de desorción obtenidos a partir de ellas. En este caso no es necesario corregir los valores del efecto de contracción. Se observa que los calores de desorción obtenidos son muy pequeños e incluso inferiores a los de vaporización de los alcoholes, a excepción de los tres últimos. Fig 39

Sep-Ca
eq. SO_4H_2 50%



Sep-Ca+R-OH

TABLA 43Sepiolita Ca + R - OH

	<u>T. E. Bibliografía:</u>	<u>T. Descripción experimental</u>
R ₃ -OH	97	104
R ₄ -OH	117	103
R ₅ -OH	138	98
R ₆ -OH	157	110
R ₇ -OH	176	104
R ₈ -OH	195	104

TABLA 44

Calores de desorción de R-OH en Sepiolita Ca

	<u>Area cm²</u>	<u>Calorías</u>	<u>grs. m. s.</u>	<u>grs. R-OH</u>	<u>Cal/grs. m. s.</u>	<u>Kcal/mol R-OH</u>
R ₃ -OH	0,35	0,46	0,055	0,6x10 ⁻²	8,3	4,4
R ₄ -OH	0,55	0,73	0,056	0,68x10 ⁻²	13	7,8
R ₅ -OH	0,50	0,66	0,056	0,69x10 ⁻²	11,7	8,3
R ₆ -OH	0,53	0,90	0,055	0,66x10 ⁻²	12,7	10,7
R ₇ -OH	0,55	0,73	0,057	0,79x10 ⁻²	12,8	10,7
R ₈ -OH	0,63	0,84	0,056	0,82x10 ⁻²	15	13,2

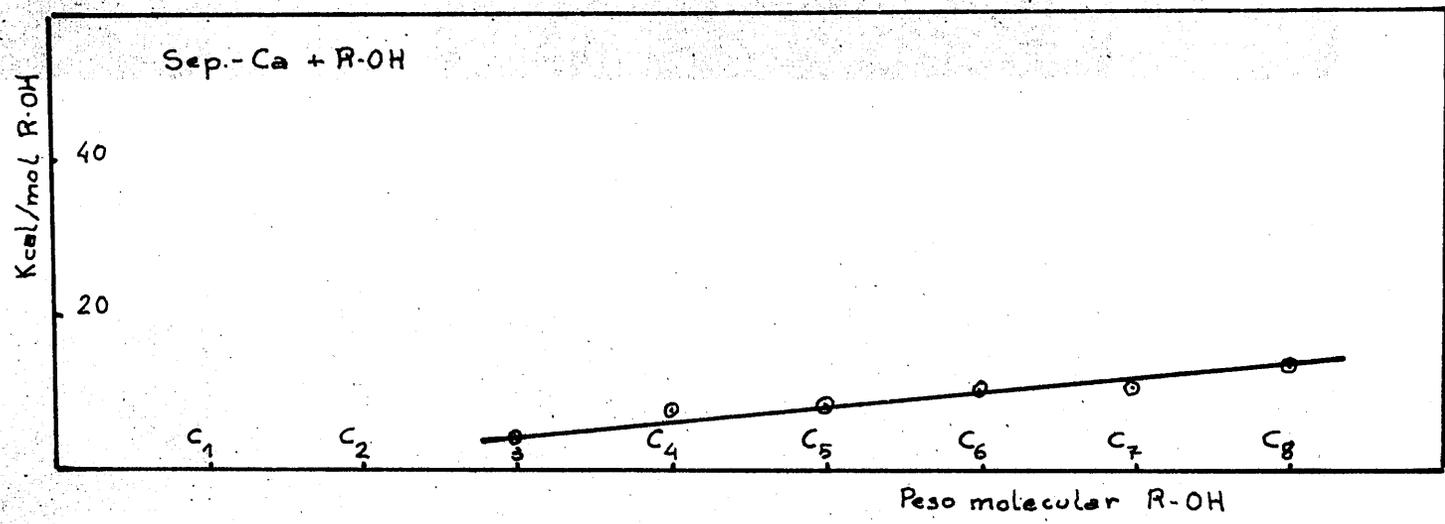


Fig. 39

RESUMEN.

Si se analizan comparativamente los resultados obtenidos en la desorción térmica de alcoholes en montmorillonita sódica, en vermiculita magnésica y sepiolita cálcica se observa, como en el caso del E.G. que los calores de desorción siguen el orden Vermiculita > Montmorillonita > Sepiolita como corresponde a los valores de la capacidad de cambio. Fig. 40

Los siguientes resultados comparativos son también interesantes, si se representan gráficamente Fig. 41 los calores de desorción en función del número de átomos de carbono. Se toman para montmorillonita cálcica la suma de las energías deducidas de cada uno de los efectos para que sea comparable con los casos de montmorillonita potásica y montmorillonita sódica, ya que en estos al producirse un solo efecto, las calorías representan la energética de unión de la molécula al catión mediante el grupo polar y la de unión de la cadena carbonada por fuerzas residuales a la pared del silicato. La ordenada en el origen debe representar la energía que produciría un alcohol sin carbonos y por tanto será proporcional a la energía de unión "grupo polar-catión" observándose en efecto que $h_{Ca} > h_{Na} > h_{K}$ como corresponde a sus potenciales iónicos 2,02, 1,05 y 0,75 respectivamente.

Finalmente si se llevan a una gráfica (Fig. 42) las kcal/mol para el primer efecto de vermiculita magnésica y montmorillonita cálcica, se obtienen rectas que pasan por el origen ya que en este caso para $n_C^0 = 0$ no debe haber influencia del grupo polar.

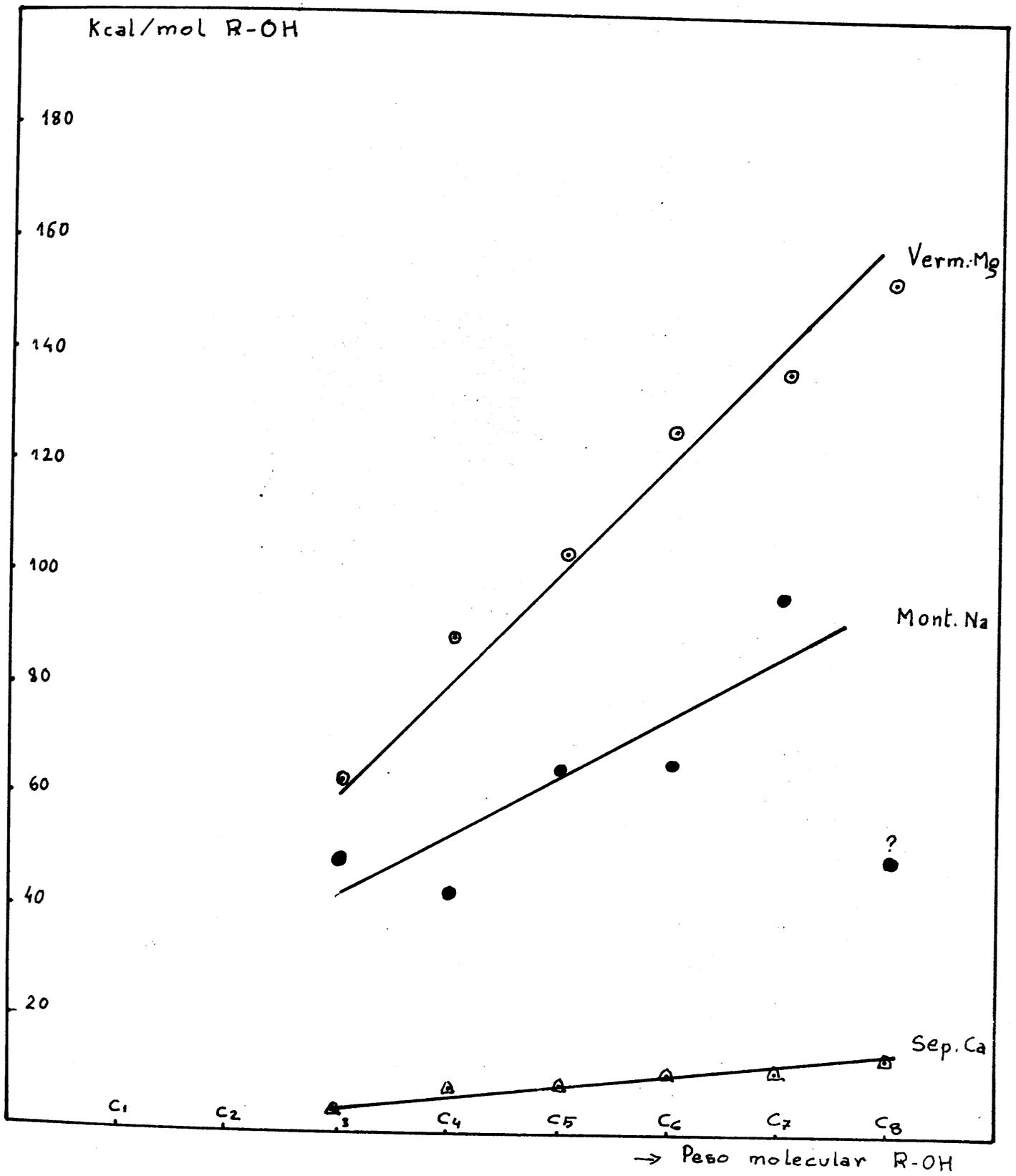


Fig. 40

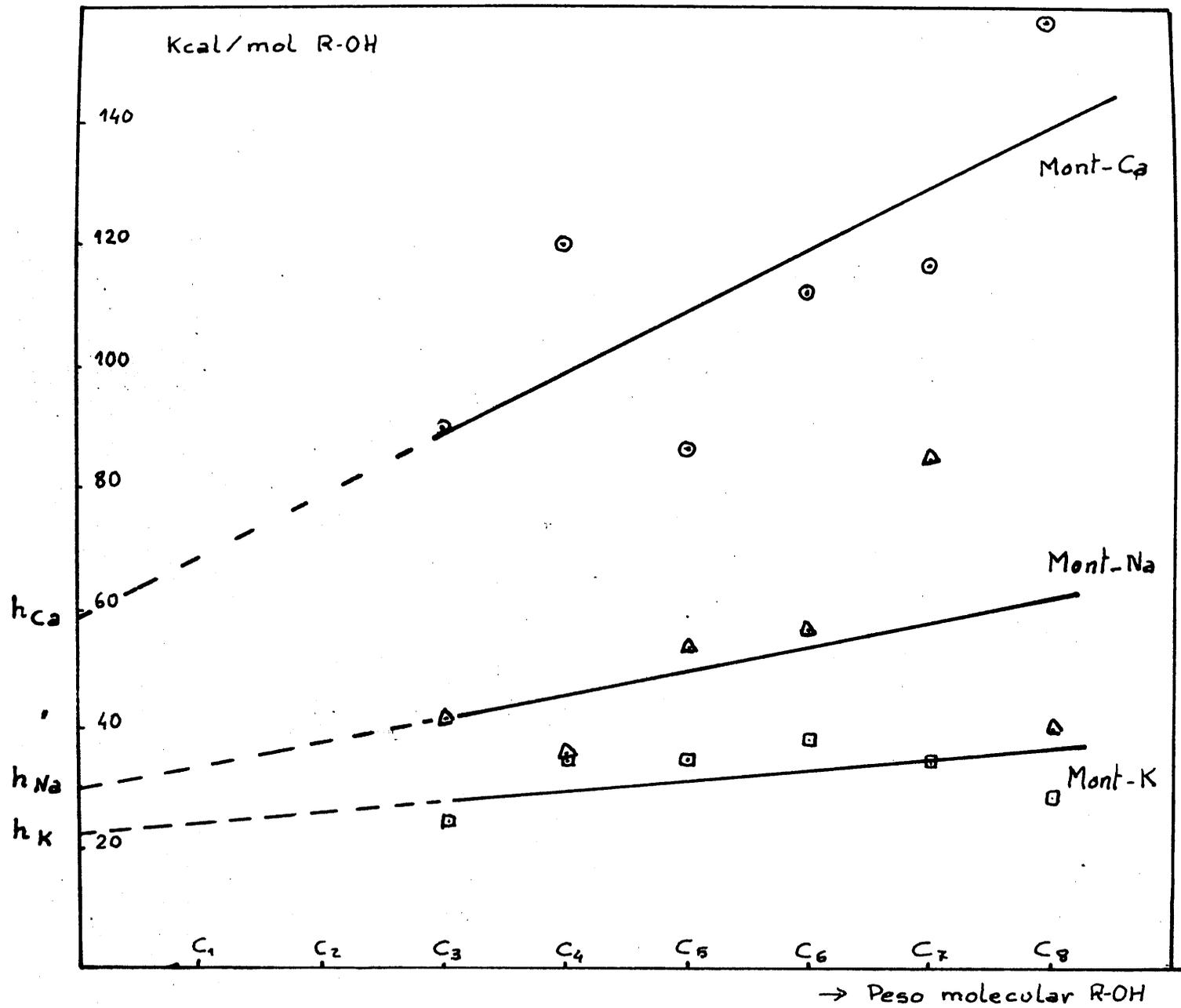


FIG. 41

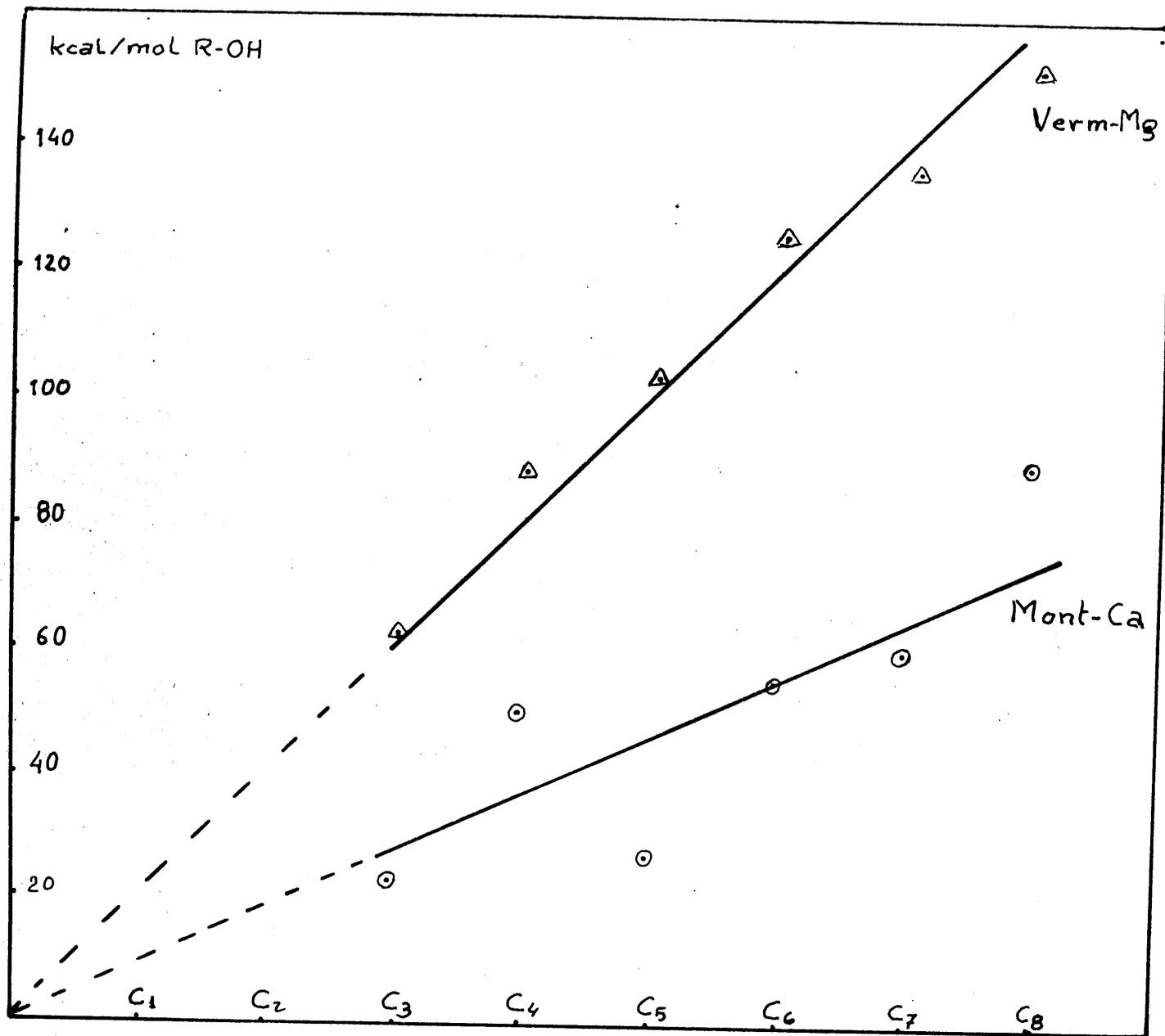


Fig. 43

Peso molecular R-OH

En las Tabla 45 se da un resumen del orden de magnitud en números redondos de los calores de desorción encontrados, comparados algunos con calores de inmersión y desorción encontrados en la bibliografía. Se han dado en cal/gr. de muestra ya que así es como vienen expresados en su mayor parte en la bibliografía.

TABLA 45

	H ₂ O				E. G.	
	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(3)
Montmorillonita	60 ^M	90	11	16	63 ^M	11
Vermiculita	100	-	-	-	28 ^{MM}	-
Sepiolita	-	50	-	-	34	-

(1). - P. Fenoll (A. T. D.)

(2). - T. Sudo (1965) Calorimetría adiabática diferencial.

(3). - Dios Cancela (1965). Calorimetría estática.

(4). - Endell et al. (1938). idem.

M . - Muestra sódica sin tener en cuenta la contracción según \vec{c} .

MM. - Muestra magnésica sin tener en cuenta la contracción según \vec{c} .

Observando los valores de la Tabla anterior puede verse que por ejemplo para el caso del agua los calores de desorción son muy superiores a los de inmersión aún sin tener en cuenta las energías de contracción en el caso de los silicatos laminares. Igual sucede para el E. G. en montmorillonita. Es interesante señalar que en el único caso en que los datos anteriores pueden referirse a kcal/ de la bibliografía

mol (en montmorillonita sódica) obtenemos, sin tener en cuenta la energía de contracción, 33 kcal/mol de E.G. valor como es lógico superior al de vaporización del E.G. (12,5 kcal/mol). Mientras que el valor encontrado por Dios Canela (1965) recalculados en kcal/mol suponiendo que se solvatase la muestra en forma de bicapa, daría un valor del orden de 5 kcal/mol notablemente inferior al calor de vaporización.

En vermiculita el calor de desorción de agua en kcal/mol es del orden de 40 siendo su valor de vaporización del orden de 10 kcal/mol.

Para el E.G. obtenemos 22 kcal/mol y el calor de vaporización es aproximadamente la mitad.

Si se comparan los valores obtenidos para el agua en vermiculita con los de Keay y Wild (1961) (véase página 64a67)

TABLA 46

<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
Hidratación ⁽¹⁾	Desorción ⁽²⁾	Hidratación ⁽¹⁾	Desorción ⁽²⁾
$\delta \rightarrow \beta$	$\beta \rightarrow \delta$	$\epsilon \rightarrow \beta$	$\beta \rightarrow \eta$
-5,5_0,1	32,4	-18_3	60,7
con contracción	25,3		38,8

(1) Keay y Wild (1961)

(2) P. Fenoll.

$$(\epsilon \rightarrow \beta) - (\delta \rightarrow \beta) = \epsilon \rightarrow \delta \approx 12$$

$$\delta \rightarrow \eta = 28,3$$

$$\text{Sin contracción} \quad \dots \quad 13,5$$

Se observa que los calores de desorción obtenidos en el presente trabajo, son muy superiores a los encontrados mediante hidratación por Keay y Wild, especialmente cuando se tienen en cuenta las energías de contracción. Hay sin embargo un par de valores muy concordantes que son los correspondientes a la hidratación o deshidratación de los cationes. En efecto, la diferencia entre los calores de hidratación de las columnas 1 y 3 deben representar el calor de hidratación $\epsilon \rightarrow \delta$ es decir, el paso de catión con una molécula de agua a catión con tres moléculas de agua, con un valor de ~ 12 kcal/mol de agua. En nuestras experiencias la medida directa del calor de desorción $\delta \rightarrow \eta$, o sea, el paso del catión con tres moléculas de agua a prácticamente anhidra es de 13,5 kcal/mol de agua sin tener en cuenta la contracción.

En la Tabla 46 se dan en conjunto todos los valores de calores de desorción para el caso de alcoholes y se comparan con los calores de vaporización correspondientes. Se observa, como se ha visto en páginas anteriores, que los calores de desorción son en todos los casos muy superiores a los de vaporización salvo en algunos casos en sepiolita debido probablemente a la deformación de las moléculas al introducirse en canales de dimensión fija.

Con cationes sodio y potasio, las energías de enlace, superiores a 20 kcal/mol e inferiores a 100, denotan un estado de quimisorción; en algunos casos, con montmorillonita cálcica y vermiculita magnésica, valores de las energías de desorción entre 100 y 150 kcal/mol caen dentro de las energías correspondientes a un fuerte enlace químico. En sepiolita, por el contrario, con energías de desorción inferiores y hasta de 10 kcal/mol corresponden a una adsorción de tipo físico.

La influencia del potencial iónico en las energías de enlace se pone de ma-

TABLA 47

	<u>Montmorillonita</u>			<u>Vermiculita</u>	<u>Sepiolita</u>	<u>Q vap.</u>
	<u>Ca(1)</u>	<u>Na(2)</u>	<u>K(3)</u>	<u>Mg(4)</u>	<u>Ca</u>	<u>kcal/mol</u>
R ₃ -OH	90	42	25	63	4	10,14
R ₄ -OH	120	36	35	89	8	10,4
R ₅ -OH	87	54	35	104	8	10,6
R ₆ -OH	112	57	38	126	11	11,4
R ₇ -OH	116	85	34	137	11	12,2
R ₈ -OH	157	40	28	153	13	12,7

(1) kcal/mol correspondientes a la suma de 19 más 22 efecto.

(2) kcal/mol, teniendo en cuenta el 70 % de la energía de contracción por interstratificación.

(3) kcal/mol, teniendo en cuenta el 50 % de la energía de contracción por interstratificación.

(4) kcal/mol, correspondientes solamente al primer efecto.

nifiesto observando en conjunto los valores encontrados en montmorillonita con los cationes sodio, calcio y potasio (Tabla 47 y Fig. 44)

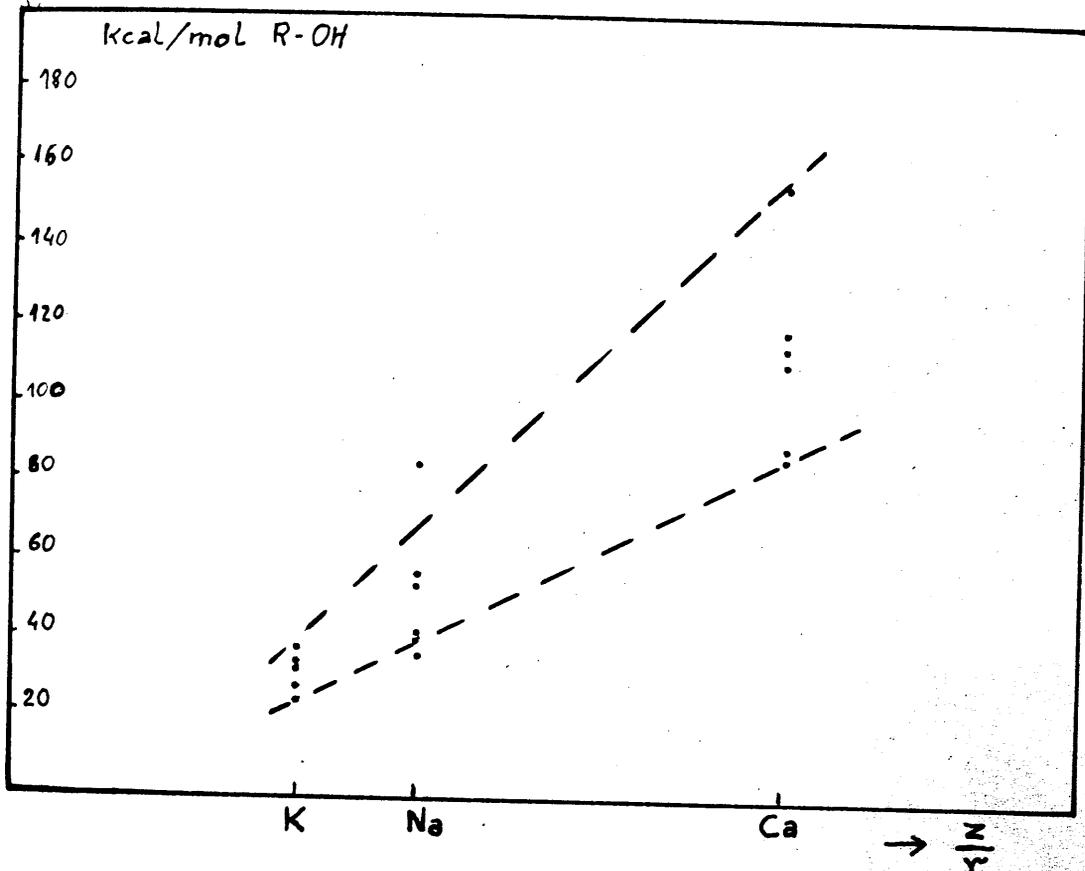


Fig. 44

**III. 5(16). - COMPLEJOS DE MONTMORILLONITA SODICA CON
AMINAS NORMALES ALIFATICAS.**

**III. 5(16). - COMPLEJOS DE MONTMORILLONITA SODICA CON
AMINAS NORMALES ALIFATICAS.**

III-5 (10) Complejos de Montmorillonita-Na con Aminas normales alifáticas.

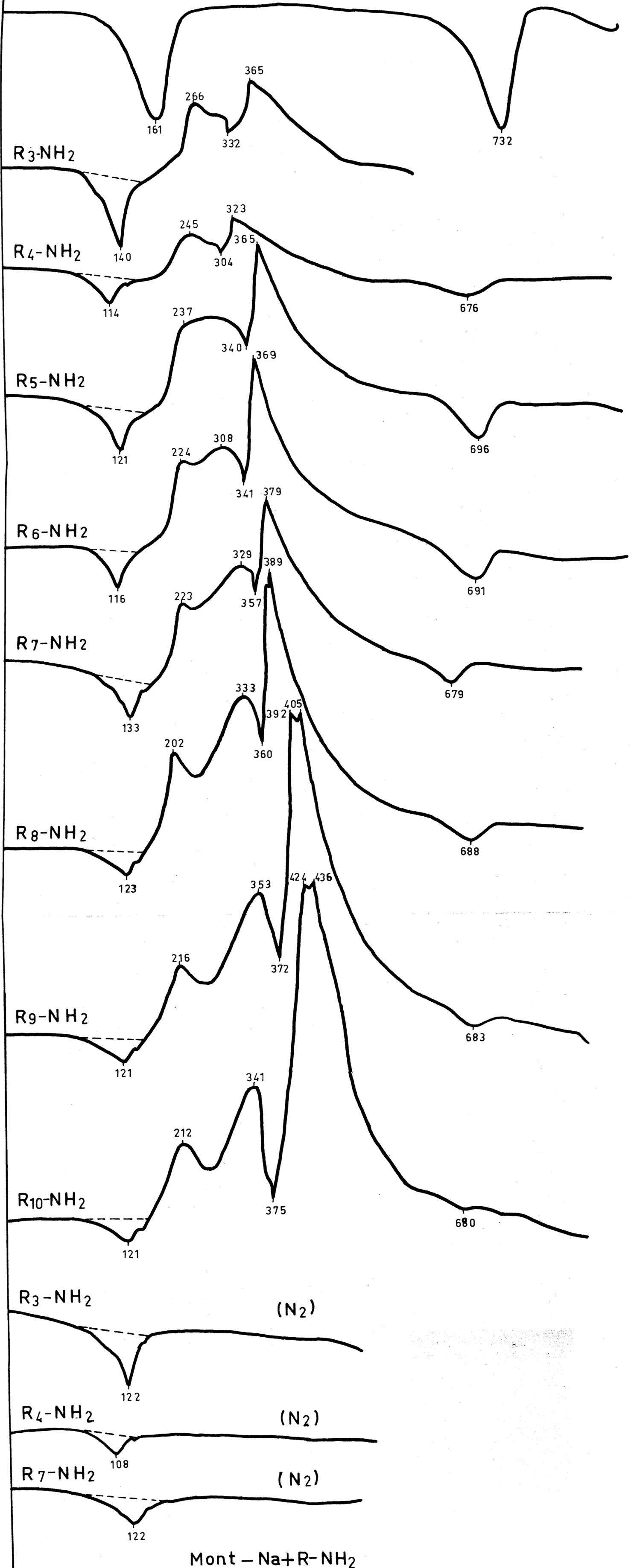
La Fig. 45 reproduce las curvas de A. T. D. de los complejos de montmorillonita-Na con aminas. Se incluyen también una curva de montmorillonita-Na en equilibrio de atmósfera de SO_2 al 50 % y varias obtenidas en atmósfera de nitrógeno.

Por lo que respecta a la región en que tiene lugar la desorción las curvas son muy semejantes entre si y parecidas a las de los alcoholes. En cambio en la zona donde se produce la oxidación del compuesto orgánico los efectos son más intensos que en los alcoholes sobre todo a partir de la octilamina en las que además varía la forma del exotérmico en comparación de los términos anteriores de menor peso molecular.

Esto parece estar de acuerdo con la situación de las moléculas entre las láminas de la montmorillonita, pues como se observa en las medidas del espaciado $d(001)$ obtenidas a partir de las fotografías de difracción de Rayos X - (véase Tabla 48) los complejos formados con las aminas comprendidas desde la protilamina hasta la heptilamina están constituyendo una monocapa en tanto que para los términos siguientes las cadenas carbonadas están levantadas (véase Apartado III-6.1).

Las temperaturas de desorción continúan, como en el caso de los alcoholes, permaneciendo prácticamente constantes, independientemente de la situación de las moléculas, exceptuando los dos primeros términos y a partir del complejo con hexilamina, son inferiores a las temperaturas de ebullición de

Mont - Na
eq. SO₄ H₂ 50%



Mont - Na + R-NH₂

TABLA 48

Espaciados $d(001)$ de las fotografías de difracción de Montmorillonita-Na tratada con aminas.

<u>Montmorillonita-Na</u>	<u>$d(001)$ Å</u>
R_3-NH_2	13
R_4-NH_2	13
R_5-NH_2	13
R_6-NH_2	13
R_7-NH_2	13, 2
R_8-NH_2	29
R_9-NH_2	32
$R_{10}-NH_2$	35

TABLA 49T. E. BibliografíaT. D. Experimental

		<u>Aire</u>	<u>N₂</u>
R_3-NH_2	48,5	140	122
R_4-NH_2	77	114	108
R_5-NH_2	104,5	121	
R_6-NH_2	131,5	116	
R_7-NH_2	156,9	133	122
R_8-NH_2	179,6	123	
R_9-NH_2	202,2	121	
$R_{10}-NH_2$	223	121	

TABLA 50

Calores de desorción de R-NH₂ en Montmorillonita-Na

	Å cm ²	Calorías	grs.m.	grs. R-NH ₂	cal/grs.m.s	kcal/mol R-NH ₂	Teniendo en cuenta la energía de contracción	
							cal/grs. m.s	kcal/mol R-NH ₂
<u>Aire</u>								
R ₃ -NH ₂	1,73	2,30	0,073	0,39x10 ⁻²	31,5	34,6	47	51
R ₄ -NH ₂	0,77	1,02	0,026	0,17x10 ⁻²	39,2	42,1	55	59
R ₅ -NH ₂	1,13	1,50	0,069	0,51x10 ⁻²	21,7	24,9	37	42
R ₆ -NH ₂	0,93	1,23	0,058	0,55x10 ⁻²	21,2	22,3	37	39
R ₇ -NH ₂	1,16	1,54	0,066	1,01x10 ⁻²	23,3	17,3	39	29
R ₈ -NH ₂	0,80	1,06	0,060	1,06x10 ⁻²	17,6	12,9	92	67
R ₉ -NH ₂	0,87	1,15	0,055	1,40x10 ⁻²	20,9	13,7	116	76
R ₁₀ -NH ₂	0,74	0,98	0,059	1,62x10 ⁻²	16,6	9,4	112	63
<u>N₂</u>								
R ₃ -NH ₂	1,61	2,14	0,067	0,36x10 ⁻²	31,9	35,0	48	52
R ₄ -NH ₂	0,74	0,98	0,019	0,13x10 ⁻²	51,5	55,3	67	72
R ₇ -NH ₂	1,09	1,45	0,062	0,96x10 ⁻²	23,3	17,3	39	29

- 1) Energía de contracción de 13,0 Å á 9,6 es de 16 cal/grs.m.s.
 2) Energía de contracción de 29 Å á 9,6 es de 75 cal/grs. m.s.
 3) Energía de contracción de 32 Å á 9,6 es de 85 cal/gr. m.s.
 4) Energía de contracción de 35 Å á 9,6 es de 96 cal/grs. m.s.

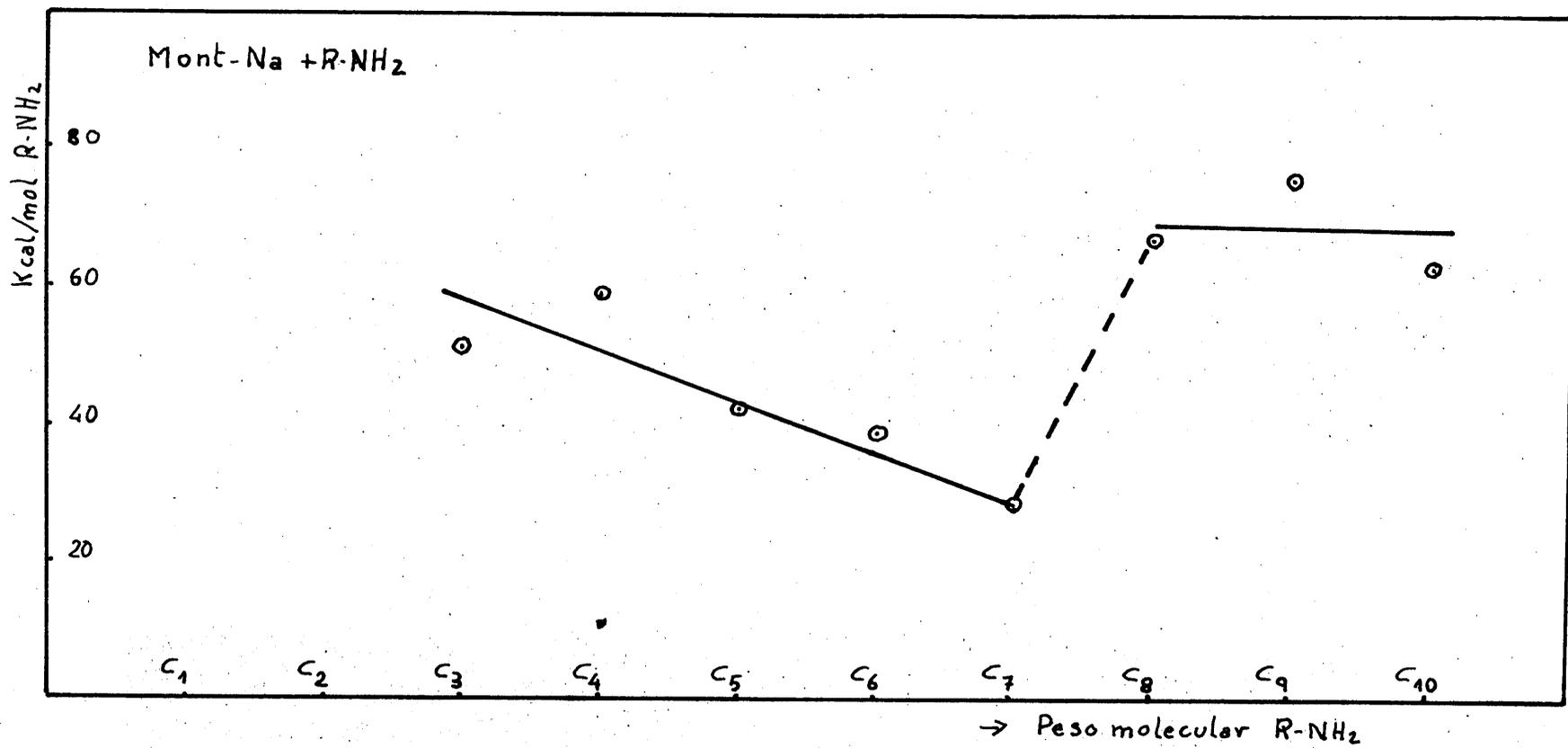


Fig. 46

las aminas. (Tabla 49).

En la Tabla 50 se dan los valores de las áreas de los efectos de desorción y los calores de desorción obtenidos a partir de las mismas. En las columnas 8 y 9 se dan los valores expresados en cal/grs. de montmorillonita y en kcal/mol de amina respectivamente sin tener en cuenta el efecto que produce la contracción. Se observa ^{el hecho singular de} que existe una proporcionalidad ^{inversa} entre los valores encontrados y los pesos moleculares de las aminas. Pero cuando se tiene en cuenta la energía de contracción de la red, se produce un salto brusco al pasar de la heptilamina a la octilamina, volviendo a disminuir el calor de desorción al pasar a decilamina (Fig. 46).

**III. 5(11). - COMPLEJOS DE MONTMORILLONITA POTASICA CON
AMINAS NORMALES ALIFATICAS.**

III-5(11) Complejos de Montmorillonita-K con aminas normales alifáticas.

La Fig. 47 reproduce las curvas de A. T. D. de los complejos de montmorillonita-K con aminas. Se incluye también una curva de montmorillonita-K en equilibrio de atmósfera de SO_4H_2 al 50 % y varias obtenidas en atmósfera de nitrógeno.

La forma de las curvas es muy semejante tanto en la zona de la desorción como en la de oxidación de la materia orgánica.

Las medidas del espaciado obtenidas a partir de las fotografías de difracción de Rayos X (Tabla 51) nos indican que las moléculas orgánicas están constituyendo una monocapa horizontal interestratificada al 50 %.

Las temperaturas de desorción son prácticamente constantes y generalmente inferiores a las de vaporización de las aminas. (Tabla 52).

En la Tabla 53 se dan las áreas de los efectos endotérmicos y los calores de desorción deducidos a partir de las mismas. Tanto si se tiene en cuenta la energía de contracción como si no, los calores de desorción son proporcionales a la longitud de la cadena de la molécula orgánica (Fig. 48) y superiores a los calores de vaporización de las aminas.

Mont-K
eq. SO₄ H₂ 50%

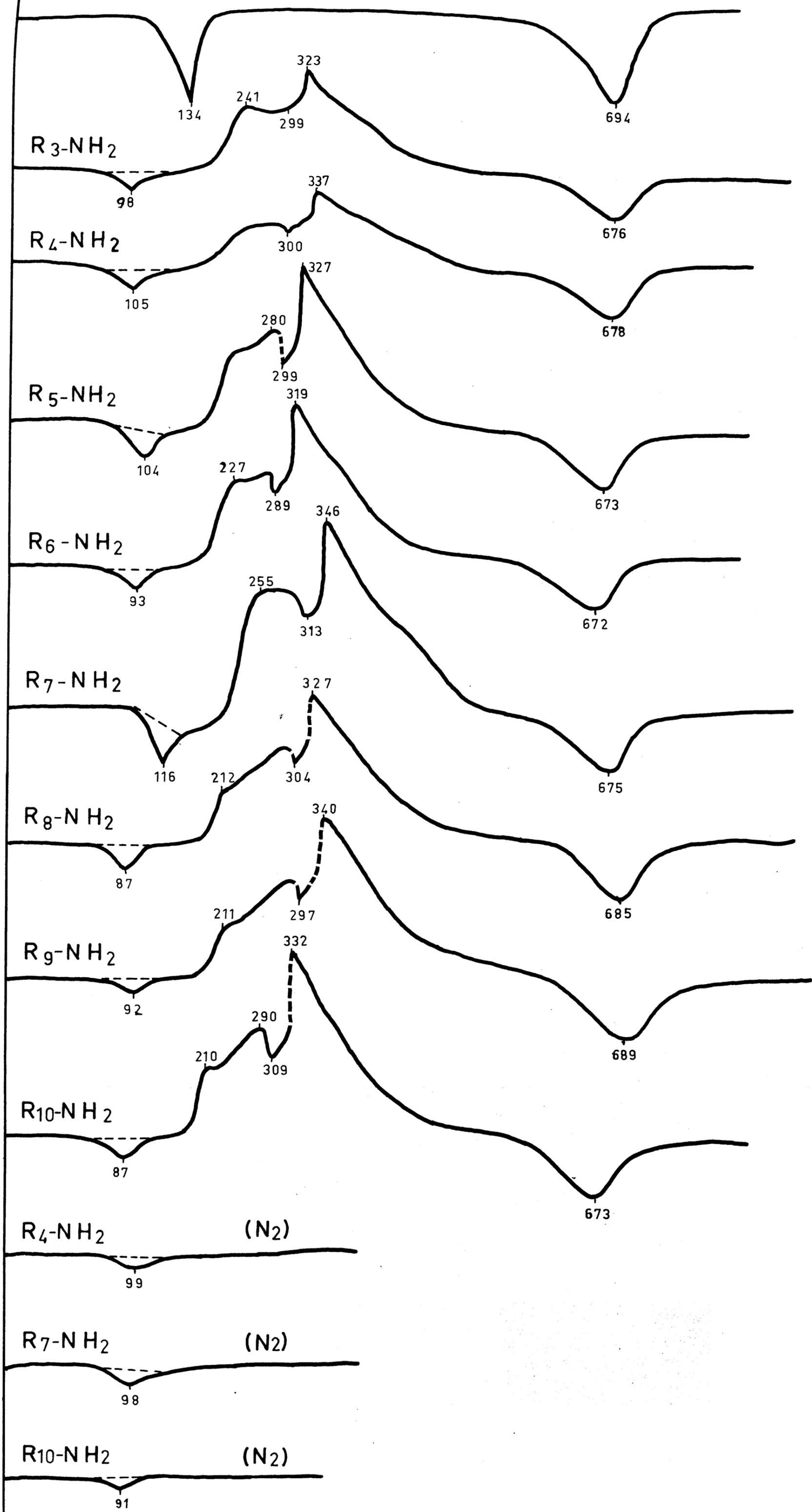


Fig. 47

Mont-K + R-NH₂

Espaciados $d(001)$ de las fotografías de difracción de montmorillonita-K tratada con aminas.

<u>Montmorillonita-K</u>	<u>$d(001)$ Å</u>
R_3-NH_2	12,4
R_4-NH_2	12,4
R_5-NH_2	12,4
R_6-NH_2	12,4
R_7-NH_2	12,4
R_8-NH_2	12,4
R_9-NH_2	12,4
$R_{10}-NH_2$	12,4

TABLA 52

	<u>T. E. Bibliográfica</u>	<u>T. D. Experimental</u>	
		<u>Aire</u>	<u>N₂</u>
R_3-NH_2	48,5	98	
R_4-NH_2	77	105	99
R_5-NH_2	104,5	104	
R_6-NH_2	131,5	93	
R_7-NH_2	156,9	116	98
R_8-NH_2	179,6	87	
R_9-NH_2	202,2	92	
$R_{10}-NH_2$	223	87	91

TABLA 53

Calores de desorción de R-NH₂ en Montmorillonita K

	A cm ²	Calorías	grs. m.	grs. R-NH ₂	cal/gr. m.	kcal/mol R-NH ₂	Teniendo en cuenta la energía de contracción.	
							cal/gr. m.	kcal/mol R-NH ₂
R ₃ -NH ₂	0,30	0,40	0,074	0,18x10 ⁻²	5,4	12,85	16,5	38,0
R ₄ -NH ₂	0,38	0,50	0,078	0,18x10 ⁻²	6,41	19,42	17,5	53
R ₅ -NH ₂	0,52	0,69	0,082	0,15x10 ⁻²	8,41	38,22	19,5	88
R ₆ -NH ₂	0,39	0,52	0,078	0,25x10 ⁻²	6,66	20,81	17,7	55
R ₇ -NH ₂	0,59	0,78	0,079	0,35x10 ⁻²	9,87	25,30	21,0	54
R ₈ -NH ₂	0,43	0,57	0,081	0,26x10 ⁻²	7,03	28,12	18,1	72
R ₉ -NH ₂	0,44	0,58	0,077	0,28x10 ⁻²	7,53	28,96	18,6	71,5
R ₁₀ -NH ₂	0,41	0,54	0,073	0,26x10 ⁻²	7,47	32,47	18,5	80
<u>N₂</u>								
R ₄ -NH ₂	0,32	0,42	0,068	0,22x10 ⁻²	6,17	18,69	17,2	52
R ₇ -NH ₂	0,45	0,60	0,063	0,28x10 ⁻²	9,52	24,4	20,5	52,5
R ₁₀ -NH ₂	0,35	0,46	0,069	0,24x10 ⁻²	6,66	28,95	17,7	77

Energía de contracción de 12,4 Å² a 10 Å² es de 11 cal/gr. m. s.

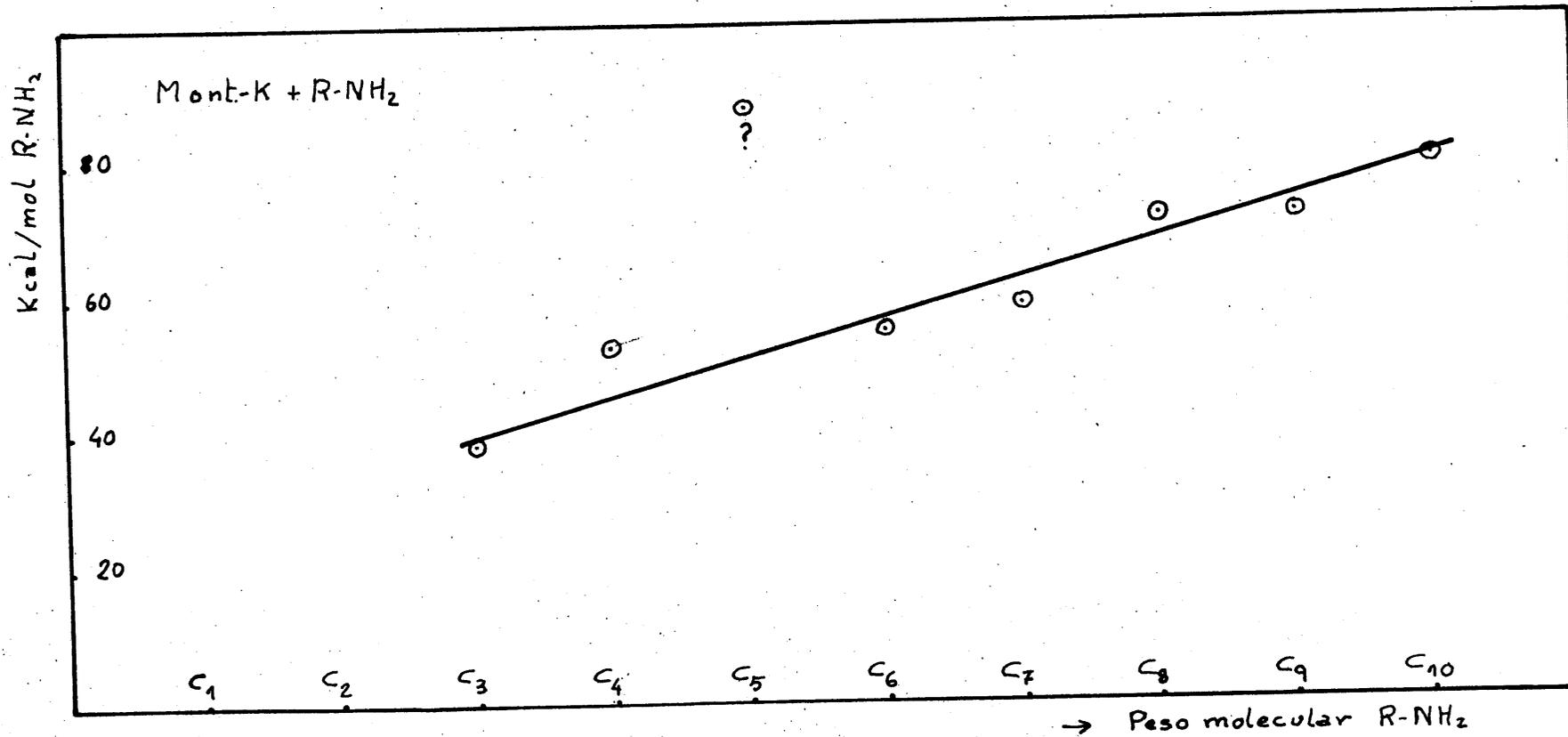


Fig. 48

**III. 5(12). - COMPLEJOS DE MONTMORILLONITA CALCICA CON
AMINAS NORMALES ALIFATICAS.**

III-5(12) Complejos de Montmorillonita-Ca con aminas normales alifáticas.

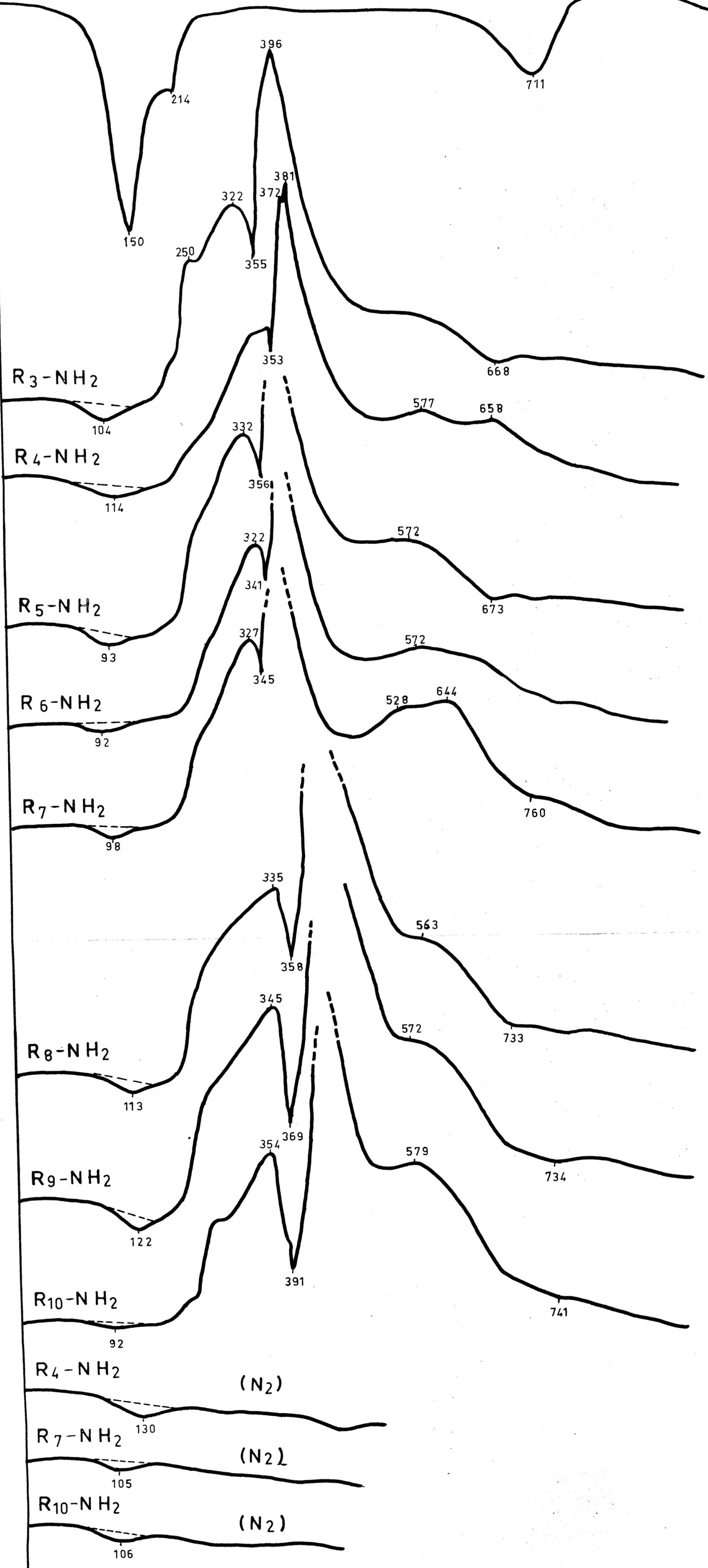
En la Fig. 49 se muestran las curvas de A. T. D. de los complejos de montmorillonita-Ca tratada con aminas. Se incluye una curva de montmorillonita-Ca en equilibrio de atmósfera de SO_4H_2 al 50 % y varias curvas obtenidas haciendo circular una corriente de nitrógeno.

Al contrario de lo que ocurre en los alcoholes, aquí solamente hay un efecto y muy pequeño en la región correspondiente a la desorción siendo en cambio muy intenso el correspondiente a la oxidación.

Como en el caso de la montmorillonita-Na, hasta el complejo con heptilamina inclusive, el espaciado $d(001)$ obtenido a partir de las fotografías de difracción de rayos X (Tabla 54) nos indica que las aminas están formando una monocapa y a partir de la octilamina las moléculas se levantan (véase apartado III.6.1).

Las temperaturas de desorción (Tabla 55) permanecen prácticamente constantes, y en general, independientemente de la situación de las moléculas.

En la Tabla 56 se dan los valores de las áreas de los efectos de desorción y los calores de desorción obtenidos a partir de ellos. En las columnas 8 y 9 se dan los valores expresados en cal/gr. de montmorillonita y en kcal/mol de amina, sin tener en cuenta el efecto que produce la contracción de la red al desorberse las moléculas. Se observa que los calores obtenidos son independientes del peso molecular de la amina; pero cuando tenemos en cuenta la energía de contracción del retículo, (véase apéndice), como



Mont - Ca + R - NH₂

Espaciados d(001) de las fotografías de difracción de Montmorillonita-Ca tratada con aminas.

<u>Montmorillonita-Ca</u>	<u>d(001) ² Å</u>
R ₃ -NH ₂	13,4
R ₄ -NH ₂	13,2
R ₅ -NH ₂	13,4
R ₆ -NH ₂	13,4
R ₇ -NH ₂	13,4
R ₈ -NH ₂	29
R ₉ -NH ₂	32
R ₁₀ -NH ₂	35

	<u>T. E. Bibliográfica</u>	<u>T. D. Experimental</u>	
		<u>Aire</u>	<u>N₂</u>
R ₃ -NH ₂	48,5	104	
R ₃ -NH ₂	77	114	130
R ₄ -NH ₂	104,5	93	
R ₆ -NH ₂	131,5	92	
R ₇ -NH ₂	156,9	98	105
R ₈ -NH ₂	179,6	113	
R ₉ -NH ₂	202,2	112	
R ₁₀ -NH ₂	223	92	106

TABLA 56

Calores de desorción de R-NH₂ en montmorillonita-Ca

	A cm ²	Calorías	grs. m.	grs. R-NH ₂	cal/gr. m.	kcal/mol R-NH ₂	Teniendo en cuenta la energía de contracción	
							cal/gr.m.	kcal/mol R-NH ₂
R ₃ -NH ₂	0,58	0,77	0,073	0,83x10 ⁻²	10,54	5,37	28	14
R ₄ -NH ₂	0,57	0,76	0,067	0,75x10 ⁻²	11,34	7,41	29	19
R ₅ -NH ₂	0,41	0,54	0,068	0,84x10 ⁻²	7,94	5,67	26	18
R ₆ -NH ₂	0,33	0,44	0,055	0,72x10 ⁻²	8,00	6,10	26	20
R ₇ -NH ₂	0,34	0,45	0,063	0,93x10 ⁻²	7,14	5,53	25	19
R ₈ -NH ₂	0,51	0,68	0,064	1,31x10 ⁻²	10,62	6,72	85	54
R ₉ -NH ₂	0,43	0,57	0,057	1,42x10 ⁻²	10,00	5,68	95	54
R ₁₀ -NH ₂	0,25	0,33	0,054	1,55x10 ⁻²	6,11	3,37	102	56
<u>N₂</u>								
R ₄ -NH ₂	0,57	0,76	0,067	0,75x10 ⁻²	11,34	7,41	29	19
R ₅ -NH ₂	0,32	0,42	0,069	1,03x10 ⁻²	6,08	4,71	24	18
R ₁₀ -NH ₂	0,29	0,38	0,059	1,6x10 ⁻²	6,44	3,55	102	56

- 1) Energía de contracción de 13,4 Å á 9,6 Å es de 18 cal/gr. m. s.
 2) Energía de contracción de 29 Å á 9,6 Å es de 75 cal/gr. m. s.
 3) Energía de contracción de 33 Å á 9,6 Å es de 85 cal/gr. m. s.
 4) Energía de contracción de 35 Å á 9,6 Å es de 96 cal/gr. m. s.

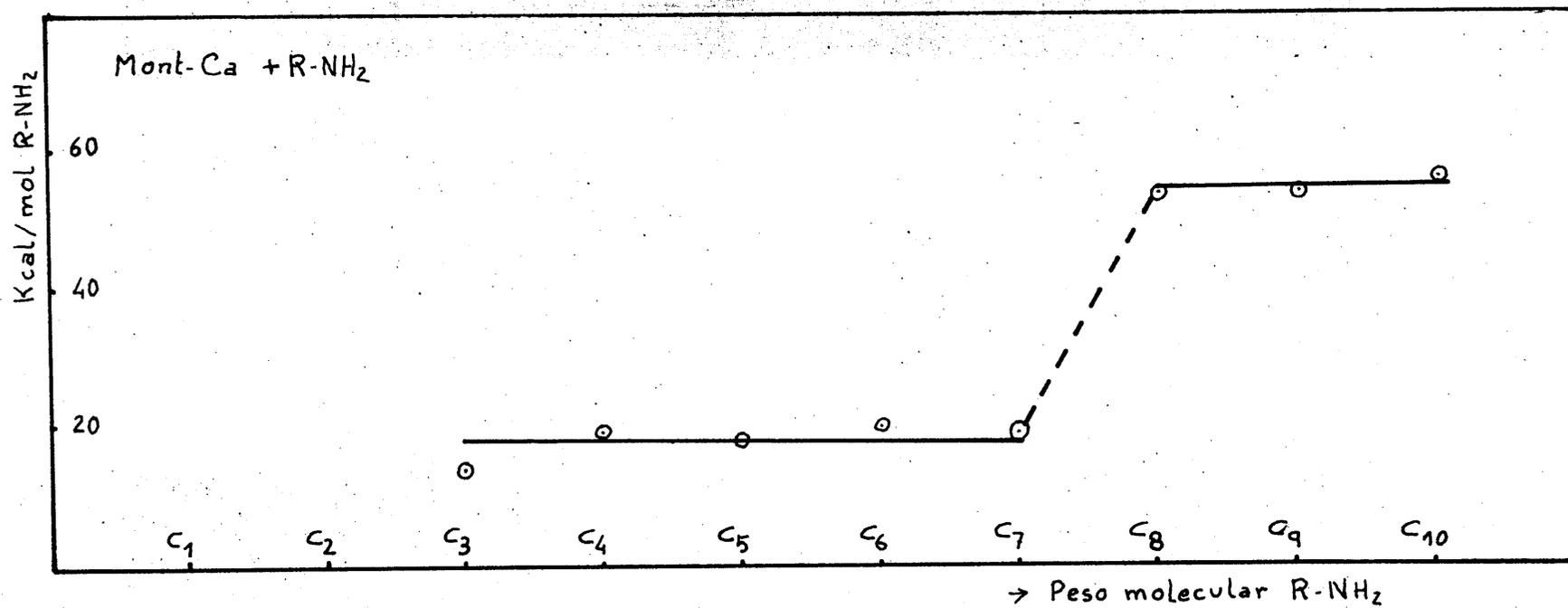


Fig. 50

en la montmorillonita-Na se produce un escalón al pasar del complejo con Heptilamina al de octilamina, manteniéndose prácticamente constante a partir de ella. (Fig. 50).

**III. 5(13). • COMPLEJOS DE VERMICULITA MAGNÉSICA CON
AMINAS NORMALES ALIFÁTICAS.**

III-5 (13) Complejos de Vermiculita-Mg con Aminas normales alifáticas

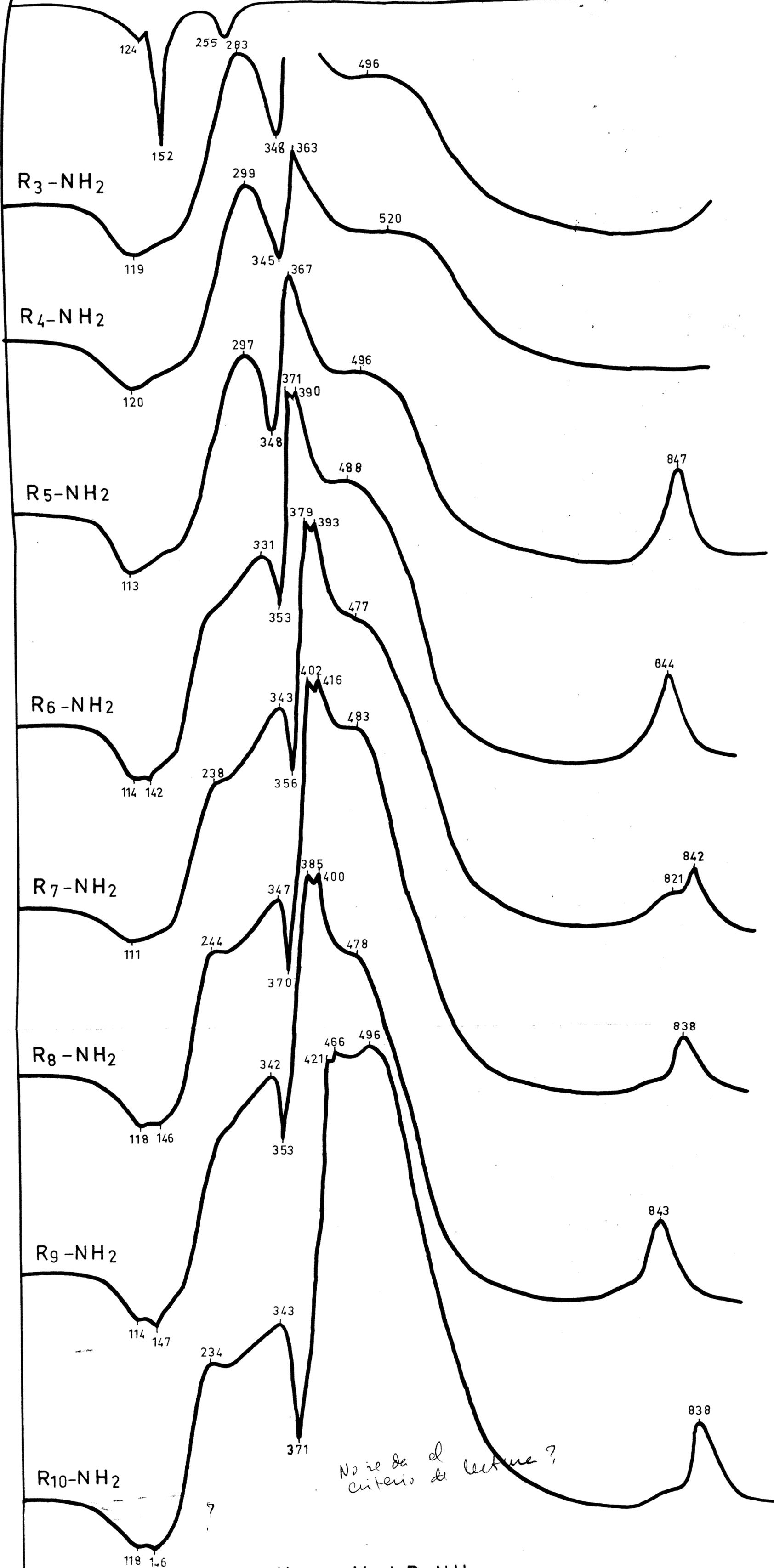
La Fig. 51 muestra las curvas de A. T. D. de los complejos de aminas con vermiculita-Mg. Se incluye una curva de vermiculita-Mg en equilibrio de atmósfera de SO_4H_2 al 50 %.

La forma de las curvas es, en general, bastante parecida en todas ellas, aunque los efectos exotérmicos correspondientes a la oxidación de las aminas, se van desplazando hacia temperaturas más elevadas a medida que aumenta el peso molecular de las aminas. Se observa que, en la zona correspondiente a la desorción, el doble efecto que aparecía en los complejos con alcohol y E. G. queda aquí reducido prácticamente a uno solo, aunque en algunos complejos con aminas de mayor peso molecular, aparece ligeramente desdoblado. Aunque no se han obtenido curvas empleando atmósfera de nitrógeno la indentación que aparece en los efectos exotérmicos en la región de los 350°C debe corresponder a las moléculas de agua ligadas al catión que como vimos anteriormente no son eliminadas en vermiculita con la desecación previa con vacío y P_2O_5 .

Las temperaturas de desorción (Tabla 57) son prácticamente constantes e independientes de la temperaturas de ebullición de las aminas.

De acuerdo con los valores obtenidos por medidas del espaciado $d(001)$ a partir de las fotografías de difracción de rayos X (Tabla 58), las moléculas orgánicas se encuentran formando una monocapa para los complejos de vermiculita con propilamina y butilamina y pentilamina. En cambio a partir del complejo con hexilamina las moléculas orgánicas se levantan ya que el espaciado aumenta considerablemente, como en el caso de montmorillonita-Na y montmorillonita-Ca, aunque en este caso es a partir de hexilamina.

Verm-Mg
eq. SO_4H_2 50%



No se da el criterio de lectura?

Verm-Mg + R-NH₂

Vermiculita-Mg + R-NH₂

	<u>T. E. Bibliografía:</u>	<u>T. E. Experimental</u>	
		<u>19 Efecto</u>	<u>28 Efecto</u>
R ₃ -NH ₂	48,5	119	
R ₄ -NH ₂	77	120	
R ₅ -NH ₂	104,5	113	
R ₆ -NH ₂	131,5	114	142
R ₇ -NH ₂	156,9	111	
R ₈ -NH ₂	179,6	118	146
R ₉ -NH ₂	202,2	114	147
<u>R₁₀-NH₂</u>	<u>223</u>	<u>118</u>	<u>146</u>

TABLA 58

Espaciados d(001) deducidos de las fotografías de difracción de vermiculita Mg tratada con aminas.

<u>Vermiculita-Mg</u>	<u>d(001) Å</u>
R ₃ -NH ₂	14,3
R ₄ -NH ₂	14,5
R ₅ -NH ₂	14,3
R ₆ -NH ₂	33
R ₇ -NH ₂	35
R ₈ -NH ₂	28
R ₉ -NH ₂	28
<u>R₁₀-NH₂</u>	<u>28</u>

TABLA 59

Calores de desorción de R-NH₂ en Vermiculita-Mg

	A cm ²	Calorías	grs. m.	grs. R-NH ₂	cal/gr. m.	kcal/mol R-NH ₂	Teniendo en cuenta la energía de contracción.	
							cal/gr. m.	kcal/mol R-NH ₂
R ₃ -NH ₂	1,00	1,33	0,082	0,67x10 ⁻²	16,2	11,5	45	32
R ₄ -NH ₂	1,01	1,34	0,068	0,63x10 ⁻²	19,7	15,7	49	39
R ₅ -NH ₂	1,19	1,58	0,068	0,73x10 ⁻²	23,2	19,0	52	42
R ₆ -NH ₂	1,06	1,41	0,067	1,07x10 ⁻²	21,0	13,2	239	151
R ₇ -NH ₂	0,70	0,93	0,059	1,20x10 ⁻²	15,7	8,8	254	142
R ₈ -NH ₂	1,19	1,58	0,064	1,55x10 ⁻²	24,7	13,2	193	103
R ₉ -NH ₂	1,26	1,68	0,062	1,11x10 ⁻²	27,1	21,5	195	154
R ₁₀ NH ₂	1,26	1,68	0,071	1,69x10 ⁻²	23,6	15,6	192	127

- 1) Energía de contracción de 14,4 Å^o á 11,6 Å^o es de 29 cal/gr. m. s.
 2) Energía de contracción de 33 Å^o á 11,6 Å^o es de 218 cal/gr. m. s.
 3) Energía de contracción de 35 Å^o á 11,6 Å^o es de 238 cal/gr. m. s.
 4) Energía de contracción de 28 Å^o á 11,6 Å^o es de 168 cal/gr. m. s.

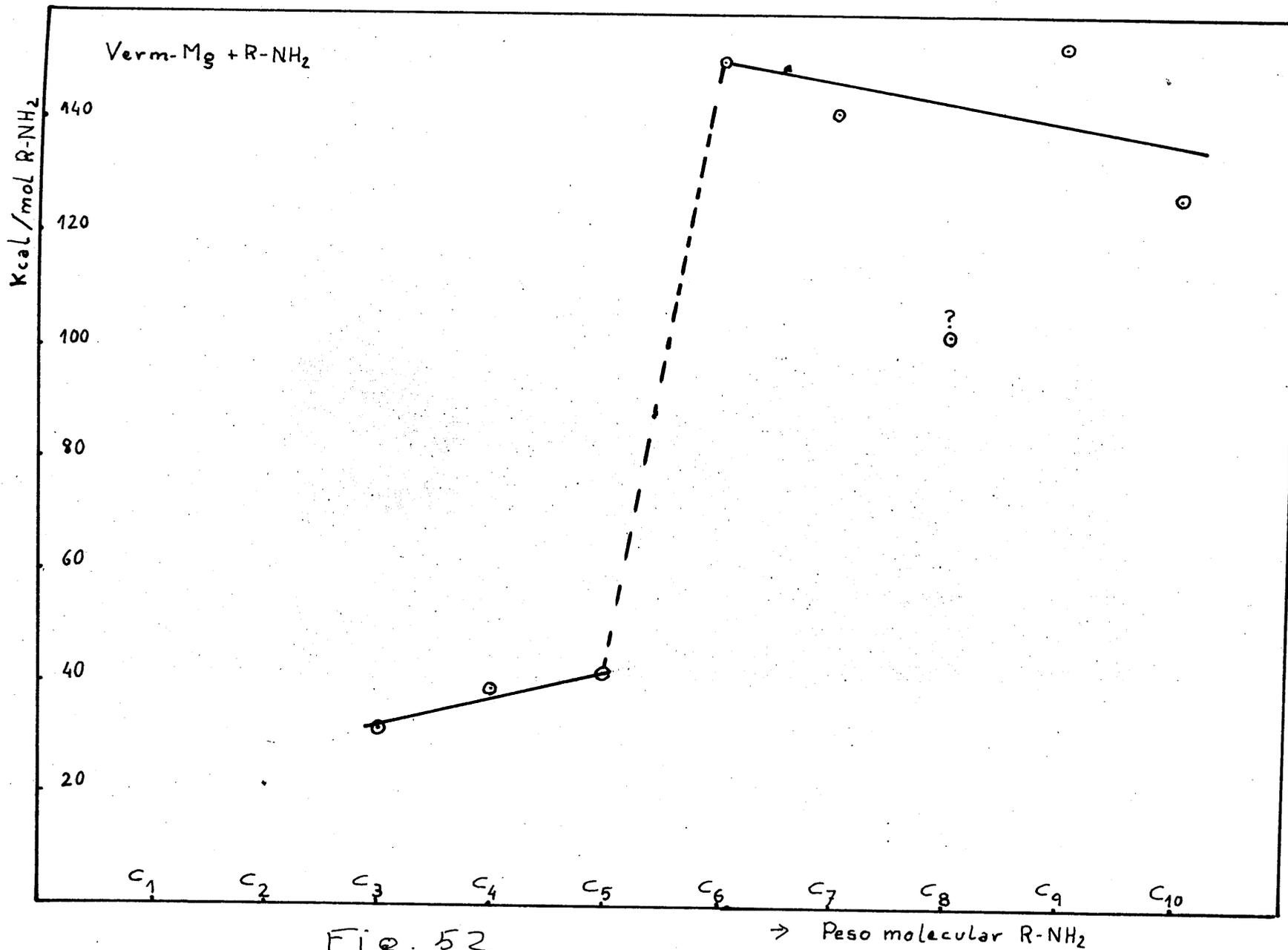


Fig. 52

En la Tabla 59 se dan las medidas de las áreas de los efectos endotérmicos y los calores de desorción obtenidos a partir de ellos. En las columnas 6 y 7 se dan los valores expresados en calorías/gr. de vermiculita y en kcal/mol de amina sin tener en cuenta la energía de contracción de la red. Se observa que la variación en el calor de desorción con la longitud de la cadena es muy pequeña. En cambio cuando se considera la energía de contracción (Columnas 8 y 9) hay un aumento considerable al pasar el complejo con hexilamina y luego disminuye al aumentar el peso molecular. Fig. 52.

**III. 5(14). - COMPLEJOS DE SEPIOLITA CALCICA CON AMINAS
NORMALES ALIFATICAS.**

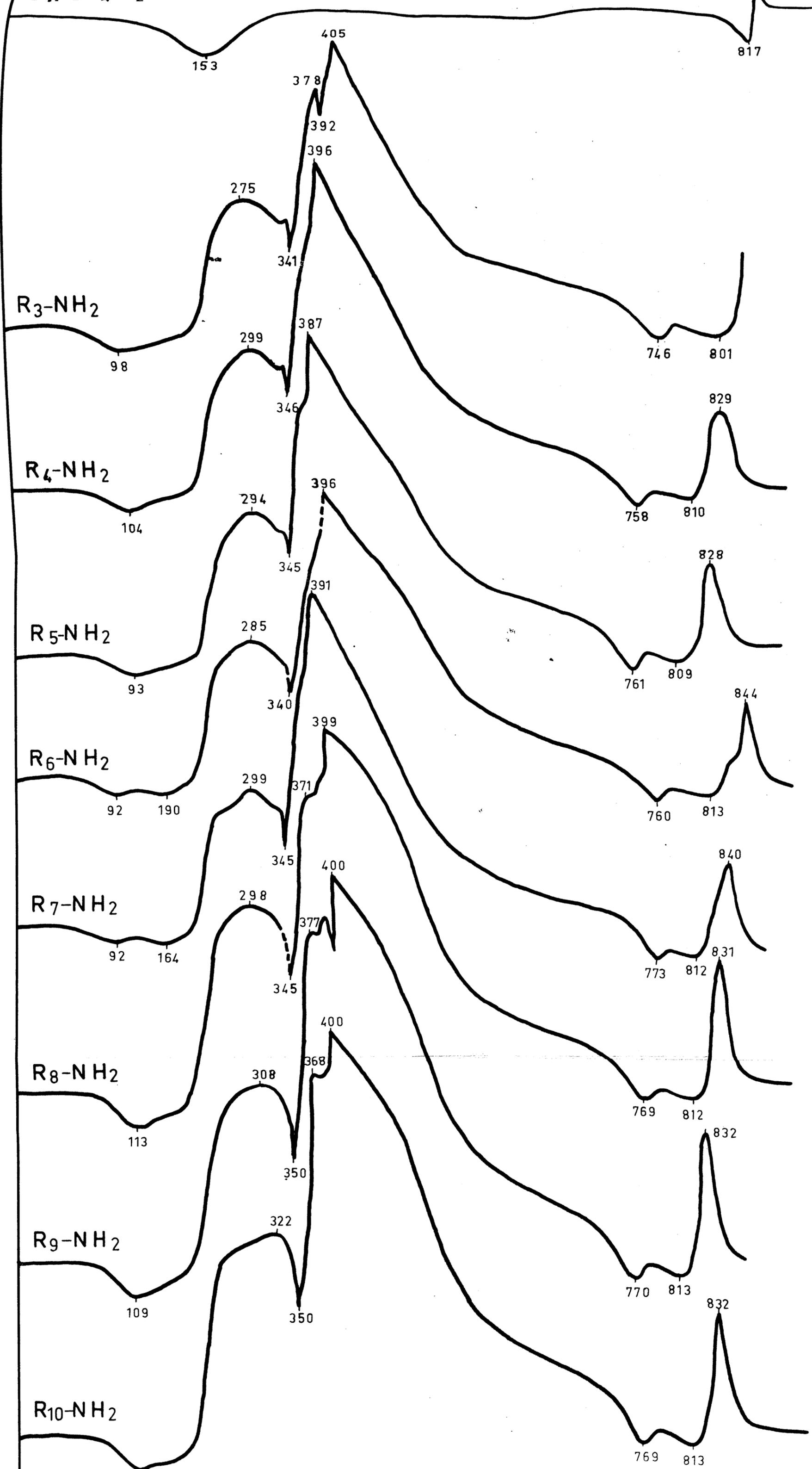
III-5.(14). Complejos de Sepiolita-Ca con aminas normales alifáticas.

La Fig. 53 muestra las curvas de A. T. D. de los complejos de aminas con sepiolita. Se incluye también una curva de sepiolita en equilibrio de atmósfera de SO_4H_2 al 50 %.

Como en el caso de los complejos con alcoholes la forma de las curvas es muy semejante en todos los casos, a excepción de los términos correspondientes a los complejos con aminas de alto peso molecular en los que el efecto exotérmico varía de forma.

Las temperaturas a las que se producen los efectos endotérmicos son generalmente constantes, inferiores a los puntos de ebullición de las aminas a excepción de la propilamina y butilamina, Tabla 60.

En la Tabla 61 se dan las medidas de las áreas de los efectos endotérmicos y los calores de desorción deducidos a partir de ellos. En este caso no es preciso corregir los valores obtenidos del efecto de contracción de la red. Se observa en las columnas 6 y 7 que los calores de desorción expresados en cal/gr. de sepiolita y en kcal/mol de amina son muy pequeños y estos últimos crecen ligeramente con el peso molecular de la amina. (Fig. 54).



Sep-Ca+R-NH₂ Fig. 53

TABLA 60Sepiolita-Ca + R-NH₂

	<u>T. E. Bibliografía</u>	<u>T. D. Experimental</u>
R ₃ -NH ₂	48, 5	98
R ₄ -NH ₂	77	104
R ₅ -NH ₂	104, 5	93
R ₆ -NH ₂	131, 5	92
R ₇ -NH ₂	156, 9	92
R ₈ -NH ₂	179, 6	113
R ₉ -NH ₂	202, 2	109
R ₁₀ -NH ₂	223	115

TABLA 61

Calores de desorción de R-NH₂ en Sepiolita-Ca

	A cm ²	Calorías	grs. m.	grs. R-NH ₂	cal/grs. m.	kcal/mol R-NH ₂
R ₃ -NH ₂	0,71	0,94	0,054	0,72x10 ⁻²	17,4	7,63
R ₄ -NH ₂	0,56	0,74	0,060	0,78x10 ⁻²	12,3	6,91
R ₅ -NH ₂	0,48	0,64	0,060	0,79x10 ⁻²	10,6	6,97
R ₆ -NH ₂	0,66	0,88	0,065	0,83x10 ⁻²	13,5	10,80
R ₇ -NH ₂	0,70	0,93	0,059	0,77x10 ⁻²	15,7	13,7
R ₈ -NH ₂	1,02	1,35	0,063	0,85x10 ⁻²	21,4	20,4
R ₉ -NH ₂	0,80	1,06	0,064	0,89x10 ⁻²	16,5	16,8
R ₁₀ -NH ₂	0,59	0,78	0,056	0,91x10 ⁻²	13,9	13,2
1	2	3	4	5	6	7

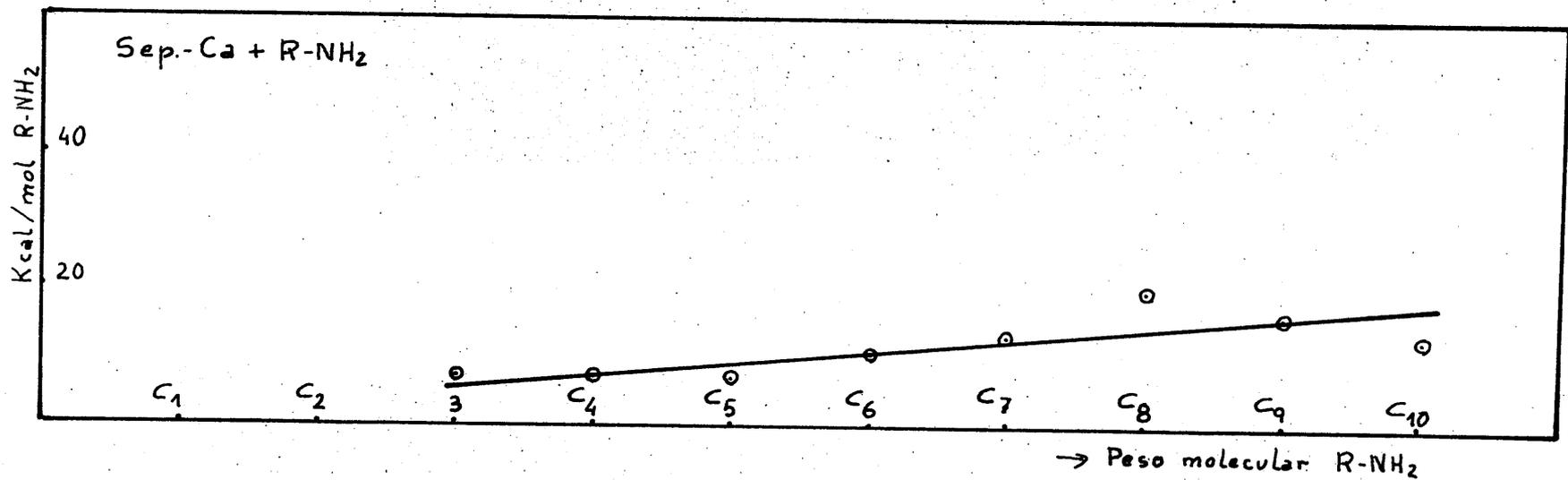


Fig. 54

III. 6. - SITUACION DE LAS MOLECULAS ORGANICAS.

**III. 6(1). - COMPLEJOS DE MONTMORILLONITA CON ALCOHOLES
Y AMINAS.**

III. 6 (1) Situación de las moléculas orgánicas.

1. - Complejos de montmorillonita con alcoholes normales alifáticos.

En la Tabla 62 se dan las cantidades de alcohol retenidas por gramo de montmorillonita, saturada con los cationes Ca, Na y K, deducidas de las curvas de desorción y por pesada. En la misma tabla se dan los valores calculados expresados en moles por celdilla, de acuerdo con su fórmula mineralógica (apartado III-3 pág. 95).

Las cantidades retenidas decrecen para todos los alcoholes, en el orden: "montmorillonita-Ca" > "montmorillonita-Na" > "montmorillonita-K". Expresadas dichas cantidades en moles por celdilla se observa que en la montmorillonita cálcica a medida que aumenta el peso molecular del alcohol disminuye el número de moles retenidos (Fig. 55), de modo muy acusado y gradual; en la montmorillonita sódica se acusa una caída brusca a partir del butanol, permaneciendo después prácticamente constante; esta constancia se mantiene prácticamente con todos los alcoholes en el caso de la muestra potásica.

Por lo que respecta a los resultados de difracción de rayos X los espaciados $d(001)$ (Tabla 63) oscilan alrededor de $14,5 \text{ \AA}$ para "montmorillonita-Ca", alrededor de 13 \AA para "montmorillonita-Na", y de $12,5 \text{ \AA}$ para "montmorillonita-K". Como el espesor de las moléculas de los alcoholes empleados es de $4,5 \text{ \AA}$ (MacEwan, 1947) en su dimensión mayor de la sección transversal, se deduce que las moléculas yacen horizontalmente entre las láminas del silicato con la situación del esquema (Fig. 56).

TABLA 62

Cantidad de alcohol retenidas por montmorillonita

	<u>Montmorillonita-Ca</u>		<u>Montmorillonita-Na</u>		<u>Montmorillonita-K</u>	
	<u>grs. R-OH</u>	<u>moles R-OH</u>	<u>id</u>	<u>id</u>	<u>id</u>	<u>id</u>
	<u>grs. m. e.</u>	<u>cedilla</u>				
R ₃ -OH	0,116	1,42	0,055	0,67	0,035	0,43
R ₄ -OH	0,117	1,15	0,069	0,68	0,027	0,27
R ₅ -OH	0,153	1,28	0,047	0,39	0,042	0,35
R ₆ -OH	0,151	1,09	0,069	0,49	0,044	0,32
R ₇ -OH	0,152	0,96	0,068	0,43	0,050	0,32
R ₈ -OH	0,160	0,90	0,081	0,46	0,059	0,33

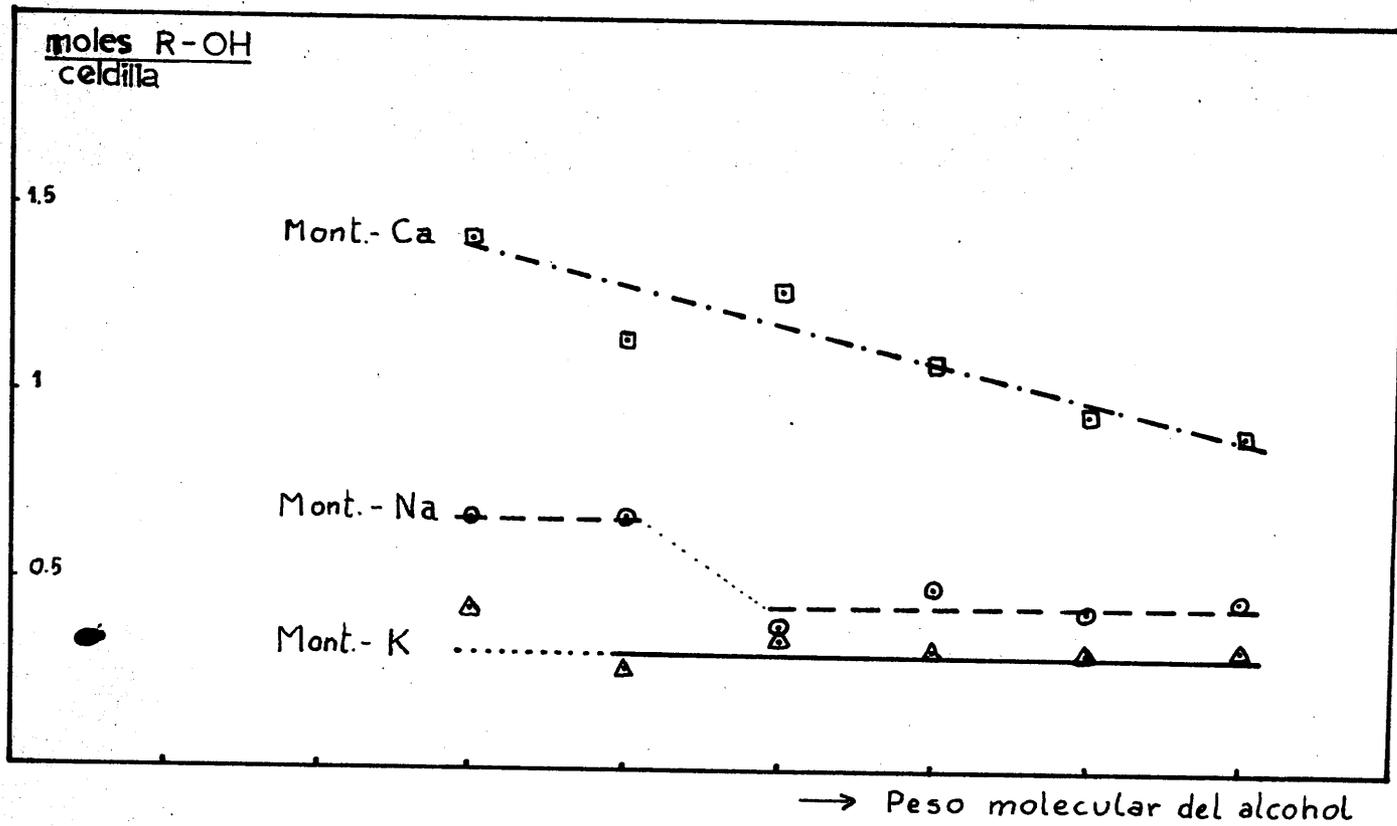


Fig. 55

TABLA 63

Resultados de difracción de rayos X de los complejos de montmorillonita-cálcica, -sódica y -potásica con alcoholes

	<u>Montmorillonita - Ca</u>		<u>Montmorillonita - Na</u>		<u>Montmorillonita - K</u>	
	<u>d(001) en Å</u>	<u>I</u>	<u>d(001) en Å</u>	<u>I</u>	<u>d(001) en Å</u>	<u>I</u>
R ₃ -OH	14,2	vvs	13,0	vvs	12,0	vvs
	4,7	mw	6,5	vis	6,1	vis
R ₄ -OH	14,5	vvs	12,6	vvs	12,3	vvs
	4,9	mw	6,7	vis	6,5	vis
R ₅ -OH	14,5	vvs	12,6	vvs	12,5	vvs
	4,8	mw	6,5	vis	6,5	vis
R ₆ -OH	14,7	vvs	13,0	vvs	12,5	vvs
	4,8	mw	6,5	vis	6,5	vis
R ₇ -OH	14,5	vvs	13,2	vvs	12,5	vvs
	4,8	mw	6,7	vis	6,5	vis
R ₈ -OH	14,0	vvs	13,4	vvs	12,3	vvs
	4,8	mw	6,8	vis	6,5	vis

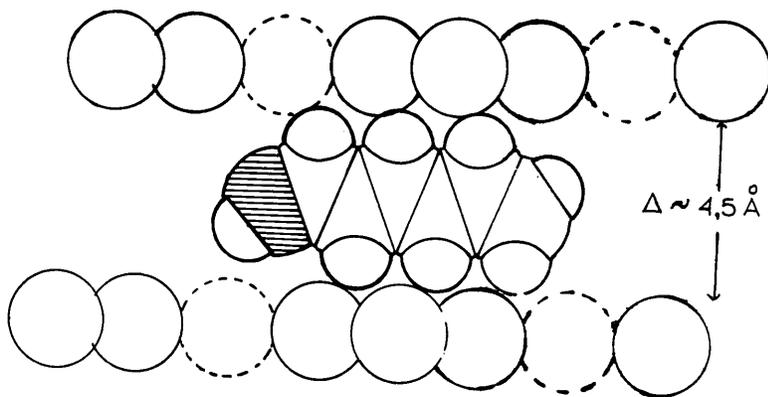


Fig. 56

Alemás, así como la solvatación es normal en la "montmorillonita-Ca" los valores encontrados para el espaciado $d(001)$ en "montmorillonita-Na" indican que la solvatación de las láminas no es totalmente regular. No obstante, en este caso y en primera aproximación podemos operar en el supuesto de que todas las láminas están prácticamente solvatadas. Pero en el caso de la muestra potásica, el espaciado $d(001)$, del orden de $12,5 \text{ \AA}$, indica claramente la existencia de una interestratificación al azar aproximadamente al 50 % (H. y Teller 1942).

Las exigencias del método operatorio no han permitido obtener agregados orientados; a pesar de ello parece que en el caso de la "montmorillonita-Ca", hay algunos órdenes de reflexión en secuencia racional mientras en las muestras sódica y especialmente en la potásica es irracional.

Dada la situación en monocapa de las moléculas de alcohol, si se relaciona el área de la superficie interna de la montmorillonita (S) con la superficie de las moléculas empleadas ($\alpha_1 \beta$) obtendremos el número de moléculas de alcohol que podría retener teóricamente cada celdilla, si se cubriera toda la superficie disponible. Al comparar estos valores con el número de moles/celdilla experimentales se observa:

12) En el caso de la muestra cálcica (Tabla 64) y para todos los alcoholes, estos ocupan toda la superficie interna disponible. Un simple estudio de la posible orientación de las moléculas respecto a los cationes, hace ver que prácticamente resulta imposible aceptar en todos los casos una situación determinada de sus grupos polares respecto a los cationes Ca^{++} . En efecto, de acuerdo con la capacidad de cambio de la montmorillonita, (0,33 cationes divalen-

TABLA 64

Montmorillonita-Ca más alcoholes

	<u>Valores calculados</u> nº moles/celdilla		<u>Valores experimentales</u> nº moles/celdilla	Porcentaje de su- perficie ocupada	moles asignables al catión
	<u>s</u>	$\frac{S}{s}$			
R ₃ -OH	29,8	1,55	1,42	91 %	4,3
R ₄ -OH	35,0	1,32	1,15	87 "	3,5
R ₅ -OH	40,2	1,15	1,28	111 "	3,9
R ₆ -OH	45,4	1,01	1,09	108 "	3,3
R ₇ -OH	50,6	0,91	0,96	105 "	2,9
R ₈ -OH	55,8	0,83	0,90	108 "	2,7

S = Superficie de la celdilla de montmorillonita: $a \times b = 5,16 \text{ \AA} \times 8,96 \text{ \AA} = 46,23 \text{ \AA}^2$

s = Superficie de la molécula orgánica : $\alpha_1 \times \beta$

tes por celdilla, o sea un catión cada tres celdillas) podemos calcular el número de moléculas asignables a cada catión (columna 5ª Tabla 64).

Un estudio geométrico permite ver que para alcoholes de bajo peso molecular y sin deformación de las mismas se pueden coordinar solamente dos moléculas al catión Ca, debiendo situarse las moléculas restantes en los huecos entre éstas. A partir del pentanol y de acuerdo con las cantidades retenidas, esta distribución geométrica no puede realizarse, y hay que colocar todas las moléculas en un empaquetamiento compacto.

Esta situación justifica la forma de las curvas de A. T. D., es decir la aparición de dos efectos endotérmicos en la región de los 100-200°C. Parece lógico pensar que en un principio todas las moléculas, incluso en los complejos con moléculas de bajo peso molecular, se encuentran en el solvato distribuidas según un empaquetamiento compacto; con el calentamiento, una fracción de ellas se desorbe desde su situación interlaminar de modo que las moléculas restantes quedarían coordinadas más estrechamente al catión y por tanto con una situación energética distinta de la que tenían en un principio.

29) En el caso de la muestra sódica (Tabla 65) el número de moles por celdilla obtenidos experimentalmente es inferior al teórico por lo que las moléculas deben ocupar sólo parcialmente la superficie disponible. En dicha tabla se incluyen también el número de moléculas asignables a cada catión Na^+ teniendo en cuenta que en este caso hay 0,66 cationes/celdilla. El hecho de que el número de moléculas por catión sea mayor en la muestra cálcica que en la sódica, parece lógico ya que el catión Ca^{++} tiene un potencial iónico aproximadamente doble que el del catión Na^+ y además en la muestra cálcica

TABLA 65

Montmorillonita-Na más alcoholes

	<u>Valores calculados</u> nº moles/celdilla		<u>Valores experimentales</u> nº moléculas/celdilla	Porcentaje de su perficie ocupada	Moles asignables al catión
	<u>s</u>	$\frac{S}{s}$			
R ₃ -OH	29,8	1,55	0,67	43 %	1
R ₄ -OH	35,0	1,32	0,68	51 "	1
R ₅ -OH	40,2	1,15	0,39	34 "	0,6
R ₆ -OH	45,4	1,01	0,49	38 "	0,7
R ₇ -OH	50,6	0,91	0,43	47 "	0,6
R ₈ -OH	55,8	0,83	0,46	55 "	0,7

S = Superficie de la celdilla de montmorillonita: $a \times b = 5,16 \text{ \AA} \times 8,96 \text{ \AA} : 46,23 \text{ \AA}^2$

s = Superficie de la molécula orgánica : $d_1 \times \beta$

cica el número de cationes por celdilla es la mitad que en la muestra sódica.

Un estudio geométrico hace ver que, sin deformación de las moléculas, para el caso del propanol y butanol todas ellas estarían unidas a cationes sin que exista impedimento estérico. Para los términos superiores, el número de moléculas por catión es inferior a uno por lo que deben quedar algunos cationes Na sin solvatar.

Estos resultados nos indican que parece más lógico considerar, teniendo en cuenta el valor del espaciado $d(001)$ de 13 \AA que no todas las láminas están solvatadas sino que existe una interstratificación al azar al 70 % (Hendricks y Teller 1942).

En la Tabla 66 se dan los valores corregidos correspondientes al número de moles por celdilla y por catión y se observa que el número de moléculas asignables al catión en las láminas solvatadas es del orden de uno, a excepción de los dos primeros términos.

Una distribución geométrica permite ver que todas las moléculas pueden estar ligadas a cationes en aquellas láminas que estuvieran solvatadas.

Esta situación parece estar de acuerdo con la aparición de un solo efecto endotérmico en la región de los 100°C en las curvas de A. T. D. ya que según esta distribución todas las moléculas tendrían una situación energética similar.

39) En el caso de la montmorillonita potásica, teniendo en cuenta los resultados de difracción de rayos X, solo un 50 % de las láminas estarían solvatadas y por tanto si este porcentaje corresponde aproximadamente a la realidad habrá que considerar solamente el 50 % de las celdillas para los cálculos co-

TABLA 66

Montmorillonita-Na más alcoholes

	<u>Valor calculado 70 % de S/s</u>	<u>Valor experimental moles de R-OH celda</u>	<u>Porcentaje de superficie ocupada en las láminas solvatadas</u>	<u>Moles de alcohol asig- nables al 70 % de los cationes.</u>
R ₃ -OH	1,08	0,67	62 %	1,4
R ₄ -OH	0,92	0,68	74 "	1,4
R ₅ -OH	0,80	0,39	48 "	0,8
R ₆ -OH	0,71	0,49	69 "	1,0
R ₇ -OH	0,64	0,43	67 "	0,9
R ₈ -OH	0,58	0,46	79 "	1

S = Superficie de la celda de montmorillonita : $a \times b = 5,6 \text{ \AA} \times 8,96 \text{ \AA} = 46,23 \text{ \AA}^2$

s = Superficie de las moléculas orgánicas : $\alpha_1 \times \beta$

TABLA 67

Montmorillonita - K más alcoholes

	<u>Valores calculados</u> nº moles/celdilla			<u>Valores experimentales</u> nº moléculas/celdilla	Porcentaje de superficie ocupada en las láminas solvatadas.	moles de alcohol asignables al 50 % cationes
	<u>s</u>	$\frac{S}{s}$	50 % $\frac{S}{s}$			
R ₃ -OH	29,8	1,55	0,76	0,43	56 %	1,3
R ₄ -OH	35,0	1,32	0,66	0,27	41 "	0,8
R ₅ -OH	40,2	1,15	0,57	0,35	61 "	1
R ₆ -OH	45,4	1,01	0,50	0,32	64 "	1
R ₇ -OH	50,6	0,91	0,45	0,32	71 "	1
R ₈ -OH	55,8	0,83	0,41	0,33	80 "	1

S : Superficie de la celdilla de montmorillonita: $a \times b = 5,16 \text{ \AA} \times 8,96 \text{ \AA} = 46,23 \text{ \AA}^2$

s : Superficie de las moléculas orgánicas $\alpha_1 \times \beta$

respondientes (Tabla 67).

Se observa que el porcentaje de superficie ocupada en las láminas solvatadas es inferior al de la muestra cálcica. Y análogamente a lo que ocurre en la muestra sódica el número de moléculas asignables al catión es del orden de una.

De igual manera, un cálculo geométrico permite ver que las moléculas orgánicas sin deformación pueden estar unidas a los cationes, sin que solapen. En este caso también está de acuerdo esta distribución con el hecho de que solo aparezca un efecto endotérmico en la región de los 100°C en las curvas de A. T. D.

Complejos de montmorillonita con aminas normales alifáticas.

El caso de los solvatos de montmorillonita con aminas (Tabla 68) guarda cierto paralelismo con el caso de los alcoholes, ya que para todas ellas se sigue cumpliendo que la muestra cálcica retiene mayor cantidad de amina que la muestra sódica y ésta más que la potásica.

En cuanto a la influencia de la longitud de la cadena carbonada, los fenómenos también son similares hasta la hexilamina (Fig. 57), es decir ; existe una disminución en la cantidad retenida al aumentar el número de átomos de carbono, siendo más acusada en la montmorillonita cálcica. Pero a partir de la hexilamina en la montmorillonita sódica y de la heptilamina en la cálcica, se inicia un aumento en las cantidades retenidas.

Los resultados de difracción de rayos X (Tabla 69) en montmorillonita potásica, son similares al caso de los alcoholes, no apareciendo ordenes de reflexión superiores. Estos hechos y el valor de los espaciados $d(001)$ del orden de $12,4 \overset{\circ}{\text{Å}}$, sugiere aquí también una interestratificación al azar de capas monosolvatadas y no solvatadas al 50 %. En las muestras cálcica y sódica, el espaciado $d(001)$ del orden de $13,4 \overset{\circ}{\text{Å}}$ y de $12 \overset{\circ}{\text{Å}}$ respectivamente, sugiere también una situación similar al caso de los alcoholes, al menos para los términos inferiores

En todas ellas, la situación de las moléculas es por consiguiente plana, yaciendo horizontalmente entre las láminas, -bien con solvatación en todas ellas o al azar-. De aquí que pueda calcularse el porcentaje de superficie cubierta:

a) En el caso de la muestra cálcica (Tabla 70), hasta la heptilamina, las moléculas cubren prácticamente toda la superficie interna de la montmorillonita y por tanto deben estar en una situación energética similar. Desde la

TABLA 68

Cantidades de aminas retenidas por montmorillonita

	<u>Montmorillonita -Ca</u>		<u>Montmorillonita -Na</u>		<u>Montmorillonita -K</u>	
	<u>grs R-NH₂</u> gr. m. s.	<u>moles R-NH₂</u> celdilla	id	id	id	id
R ₃ -NH ₂	0,116	1,45	0,054	0,67	0,025	0,31
R ₄ -NH ₂	0,112	1,13	0,068	0,68	0,024	0,24
R ₅ -NH ₂	0,123	1,04	0,075	0,63	0,019	0,16
R ₆ -NH ₂	0,133	0,97	0,096	0,70	0,032	0,23
R ₇ -NH ₂	0,149	0,95	0,156	0,99	0,045	0,29
R ₈ -NH ₂	0,205	1,17	0,177	1,00	0,032	0,18
R ₉ -NH ₂	0,253	1,30	0,218	1,12	0,037	0,19
<u>R₁₀-NH₂</u>	<u>0,286</u>	<u>1,34</u>	<u>0,276</u>	<u>1,29</u>	<u>0,036</u>	<u>0,17</u>

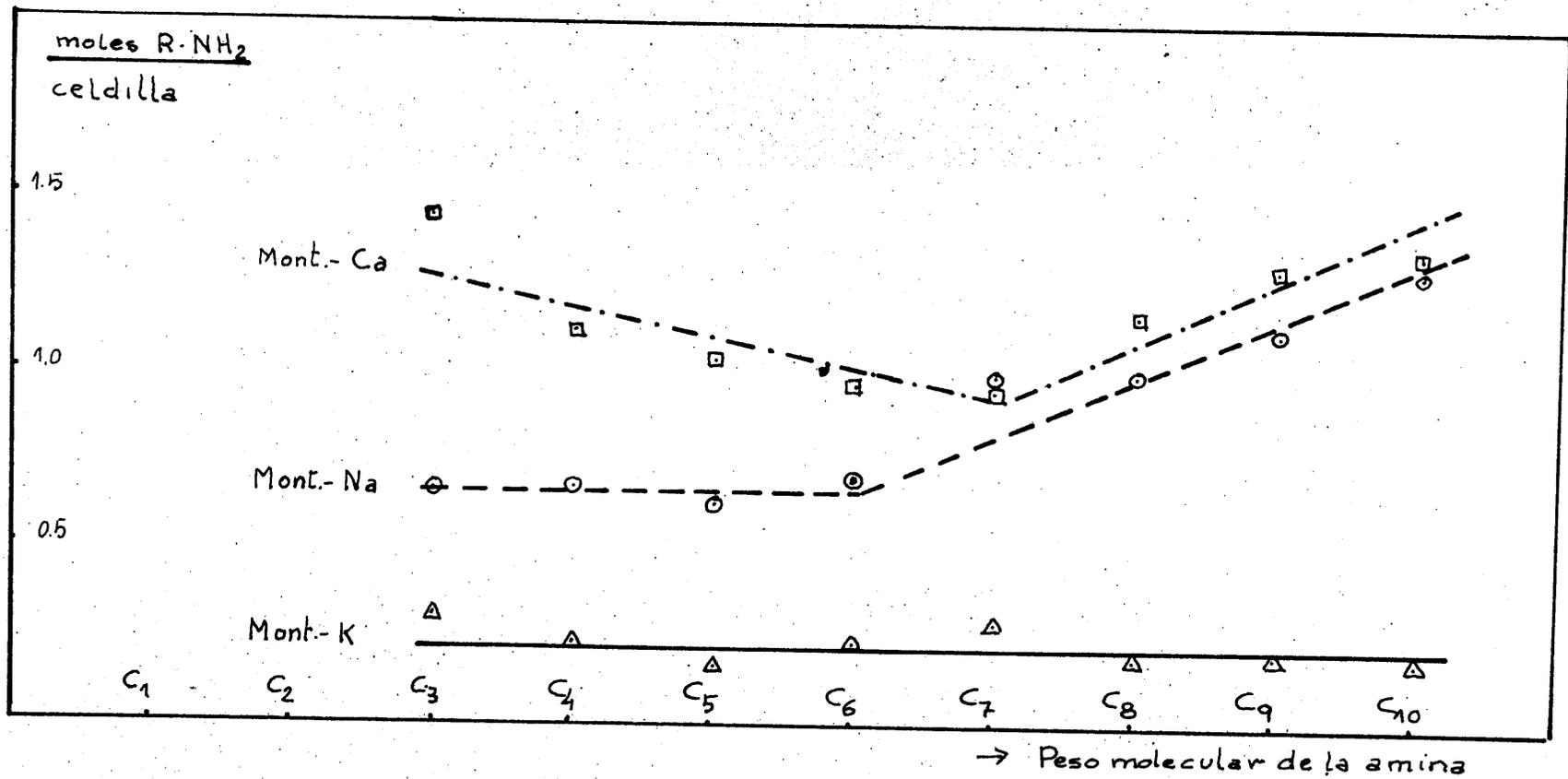


Fig. 57

TABLA 69

Resultados de difracción de rayos X de los complejos de montmorillonita - cálcica, - sódica y - potásica.

con aminas.

	<u>Montmorillonita - Ca</u>		<u>Montmorillonita - Na</u>		<u>Montmorillonita - K</u>	
	<u>d(001) en $\overset{\circ}{\text{A}}$</u>	<u>I</u>	<u>d(001) en $\overset{\circ}{\text{A}}$</u>	<u>I</u>	<u>d(001) en $\overset{\circ}{\text{A}}$</u>	<u>I</u>
R ₃ -NH ₂	13,4	v. s	13	v. s	12,4	v. s
	6,7	vis	6,5	vis	6,5	vis
			6,1	vis.		
R ₄ -NH ₂	13,2	v. s	13	v. s	12,4	v. s
	6,6	vis	6,5	vis	6,5	vis
	4,9	vis	6,1	vis		
R ₅ -NH ₂	13,4	v. s	13	v. s	12,4	v. s
	6,7	vis	6,7	vis	6,5	vis
			6,1	vis		
R ₆ NH ₂	13,4	v. s	13	v. s	12,4	v. s
	6,7	vis	6,7	vis	6,5	vis
	4,9	vis	6,2	vis		
R ₇ NH ₂	13,4	v. s	13,2	v. s	12,4	v. s
	6,7	vis	6,3	vis	6,5	vis
R ₈ -NH ₂	29	v. s	29	v. s	12,4	v. s
	14,2	v. s	13,6	v. s		
	6,7	vis	6,5	vis	6,5	vis
			6,1	vis		

R ₉ -NH ₂	32	v. s	32	v. s	12,4	v. s
	14,7	v. s	16,0	v. s		
	6,55	vis	9,3	vis	6,5	vis
			6,1	vis		
			4,8	vis		
R ₁₀ -NH ₂	35	v. s	35	v. s	12,4	v. s
	17,6	v. s	16,3	v. s		
	8,8	vis	9,1	vis	6,5	vis
	5,90	vis	6,1	vis		

Tabla 69 (continuación)

TABLA 70

Montmorillonita - Ca más aminas

	Valores calculados nº moles/celdilla		Valores experimentales nº moles/celdilla	Porcentaje de superficie ocupado supuesta situación plana	moles asignables al catión
	s	$\frac{S}{s}$			
R ₃ -NH ₂	30,3	1,5	1,45	96 %	4,4
R ₄ -NH ₂	35,5	1,3	1,13	87 "	3,4
R ₅ -NH ₂	40,7	1,1	1,04	92 "	3,15
R ₆ -NH ₂	45,9	1,0	0,97	97 "	2,9
R ₇ -NH ₂	51,1	0,9	0,95	105 "	2,9
R ₈ -NH ₂	56,3	0,8	1,17	146 "	3,5
R ₉ -NH ₂	61,5	0,75	1,30	173 "	3,9
R ₁₀ -NH ₂	66,7	0,70	1,34	194 "	4,0

S = Superficie de la celdilla de montmorillonita = a x b = 5,16 Å x 8,96 Å = 46,23 Å²

s = Superficie de las moléculas orgánicas $\alpha_1 \times \beta$

octilamina hasta la decilamina, de acuerdo con las cantidades retenidas, podría iniciarse la formación de una doble capa, pero los resultados de difracción de rayos X necesitan otra interpretación que damos más adelante.

b) En la muestra sódica el espaciado $d(001)$ es solamente de 13 \AA . Es probable que la solvatación de las láminas sea algo irregular. No obstante, en primera aproximación, podemos hacer un cálculo como en el caso de la muestra cálcica. Como se observa en la Tabla 71, el porcentaje de superficie ocupada va desde el 44 % para la propilamina hasta prácticamente el 100 % para la heptilamina. A partir de este término el porcentaje de superficie cubierta supera al 100 %, pero análogamente a lo citado en el párrafo anterior, los resultados de difracción de rayos X necesitan una explicación distinta de la de una doble capa de moléculas.

c) En la muestra potásica (Tabla 72), admitiendo como en el caso de los alcoholes una interestratificación al azar de 50 %, el número de moléculas que ocupan la superficie disponible en las láminas solvatadas oscila, de manera irregular, entre el 30 y el 70 %.

El número de moléculas asignables al catión se dan en la última columna de las Tablas 70, 71 y 72 citadas anteriormente. Los valores para la muestra potásica están calculados a base de la citada interestratificación al 50 % y se observa que los valores obtenidos son, en general, inferiores a los de los alcoholes. En las muestras sódica y cálcica son del mismo orden que en los alcoholes.

Analicemos ahora el caso de los términos superiores de las aminas en las muestras cálcica y sódica. Obsérvese que ellas con octilamina, nonilami-

TABLA 71

Montmorillonita-Na más aminas

	<u>Valores calculados</u> nº moles/celdilla		<u>Valores experimentales</u> nº moléculas/celdilla	<u>Porcentaje de superficie ocupada (supuesta situación plana)</u>	<u>moles aminas asignables al catión</u>
	<u>s</u>	$\frac{S}{s}$			
R ₃ -NH ₂	30,3	1,50	0,67	44 %	1
R ₄ -NH ₂	35,5	1,30	0,68	52 "	1
R ₅ -NH ₂	40,7	1,10	0,63	57 "	0,95
R ₆ -NH ₂	45,9	1,00	0,70	70 "	1,05
R ₇ -NH ₂	51,1	0,90	0,99	110 "	1,5
R ₈ -NH ₂	56,3	0,80	1,00	125 "	1,5
R ₉ -NH ₂	61,5	0,75	1,12	149 "	1,7
R ₁₀ -NH ₂	66,7	0,70	1,29	184	1,95

S = Superficie de la celdilla de montmorillonita: $a \times b = 5,16 \text{ \AA} \times 8,96 \text{ \AA} = 46,23 \text{ \AA}^2$

s = Superficie de la molécula orgánica: $\alpha_1 \times \beta$

TABLA 70

Montmorillonita - K más aminas.

	<u>Valores calculados</u> nº moles/celdilla			<u>Valores experimentales</u> nº de moléculas/celdilla	Porcentaje de superficie ocupada en las láminas solvatadas.	moles de amina asignables al 50 % de cationes
	<u>s</u>	$\frac{S}{s}$	50 % $\frac{S}{s}$			
R ₃ -NH ₂	30,3	1,50	0,75	0,31	41 %	0,9
R ₄ -NH ₂	35,65	1,30	0,65	0,24	37 "	0,7
R ₅ -NH ₂	40,7	1,10	0,55	0,16	29 "	0,5
R ₆ -NH ₂	45,9	1,00	0,50	0,23	46 "	0,7
R ₇ -NH ₂	51,1	0,90	0,45	0,29	64 "	0,9
R ₈ -NH ₂	56,3	0,80	0,40	0,18	45 "	0,5
R ₉ -NH ₂	61,5	0,75	0,37	0,19	51 "	0,5
R ₁₀ -NH ₂	66,7	0,70	0,35	0,17	48 "	0,5

S = Superficie de la celdilla de montmorillonita: $a \times b = 5,16 \text{ \AA} \times 8,96 \text{ \AA} = 46,23 \text{ \AA}^2$

s = Superficie de la molécula orgánica: $\alpha_1 \times \beta$

na y decilamina, aparecen líneas de difracción de rayos X correspondientes a espaciados de $29 \overset{\circ}{\text{Å}}$, $32 \overset{\circ}{\text{Å}}$ y $35 \overset{\circ}{\text{Å}}$ (Tabla 69), con algún orden de reflexión superior. Las necesidades experimentales, para evitar la solvatación y para no alterar la posición de las moléculas, han impedido obtener agregados orientados, con lo que la medida de los espaciados no puede realizarse con la precisión deseada.

Los espaciados citados son superiores a los que proporcionarían una doble capa plana o una monocapa con la dimensión mayor de las moléculas perpendicular a las láminas del silicato. Cabría suponer esta misma situación en forma de doble capa, en cuyo caso los espaciados resultantes serían superiores a los obtenidos. Cabe aceptar sin embargo, como ya ha sugerido Weiss (1963) para los complejos de alquilamonium en montmorillonita, que efectivamente existe una doble capa de moléculas en dicha situación pero ligeramente inclinadas respecto a las láminas del silicato en vez de perpendiculares.

Esta inclinación no es sin embargo constante, sino que, como se observa en la Tabla 73, el ángulo que forma la dimensión mayor de la molécula respecto a la lámina del silicato, crece al aumentar la longitud de la cadena carbonada de tal modo que la longitud proyectada permanece constante y con ello la proyección del área de la molécula (dimensión mayor por dimensión menor).

Si suponemos en el caso de la muestra sódica una distribución hexagonal de los cationes sodio alojados en los huecos que dejan los oxígenos de la capa tetraédrica, según el esquema de la Fig. 58, la distancia entre ellos ($\sim 9 \overset{\circ}{\text{Å}}$) es del mismo orden de magnitud que la distancia proyectada de la dimensión mayor de la molécula orgánica ($\sim 9,5 \overset{\circ}{\text{Å}}$)

TABLA 73

	<u>d(00)</u>	<u>Angulo de inclinación</u>	<u>Longitud proyectada</u> (1)
Octilamina	29 Å	45° 30'	19,0 Å
Nonilamina	32 Å	48° 45'	19,6 Å
Decilamina	35 Å	52° 22'	19,6 Å

(1) de una doble cadena, es decir, de dos moléculas.

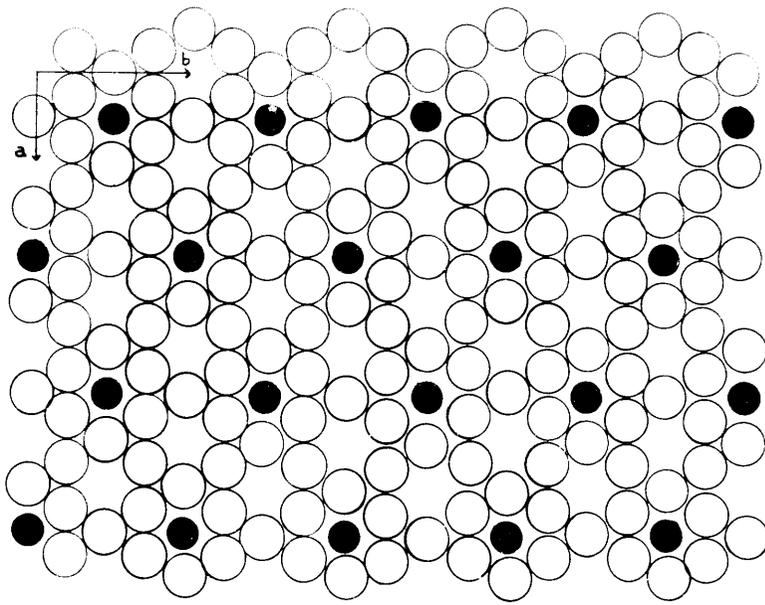


Fig. 58

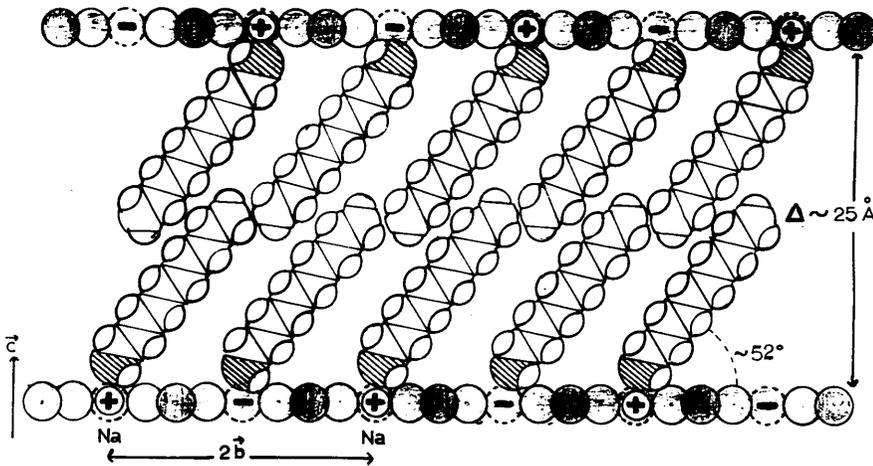


Fig. 59

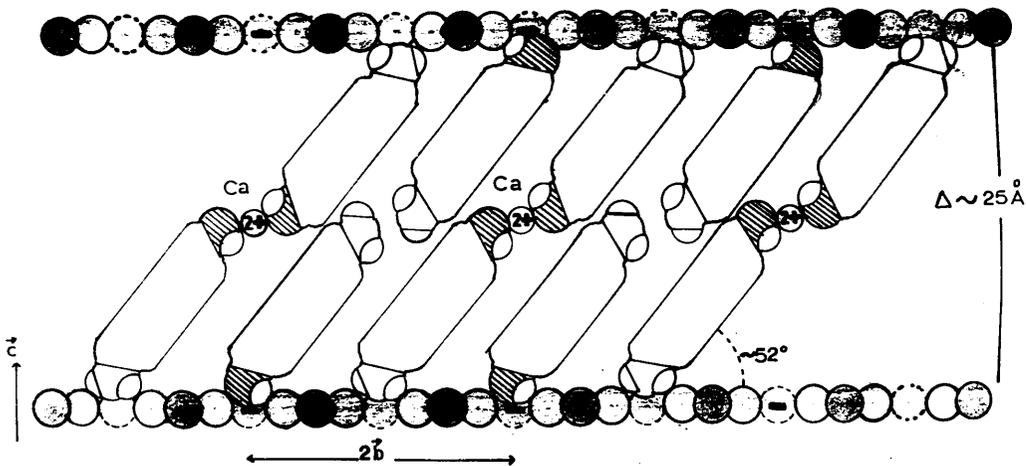


Fig. 60

En la Fig. 59 se da un posible esquema de distribución para el caso de dos moléculas por catión sodio, como es el caso de la decilamina. Según dicho esquema cada catión coordinaría una molécula y las restantes quedarían intercaladas con la parte positiva del grupo polar de la amina unida a puntos de máxima densidad de carga negativa, que con la distribución propuesta para los cationes deben ocupar huecos equivalentes, no ocupados por cationes. (Una situación similar de las cargas negativas y los cationes ha sido postulada por Gutiérrez Rios et al (1961) para justificar la situación de acetona en "montmorillonita-Ba").

Dicho esquema da para todas las moléculas una situación energética equivalente, lo que justifica la existencia de un solo efecto endotérmico en la región de 100°C de las curvas de A. T. D.

En la octilamina y nonilamina, en las que el número de moléculas por catión es inferior a dos, quedarían incompletos algunos de los cordones dobles de moléculas.

Un esquema similar para el caso del calcio no es posible al existir la mitad de cationes por celdilla que en el caso de sodio. Sin embargo la disposición de las moléculas debe ser semejantes ya que tanto las cantidades retenidas como los resultados de difracción son equivalentes. Dado el mayor potencial iónico del calcio cabe suponer dos moléculas por cada catión calcio. Tal posibilidad se hace compatible con una distribución hexagonal de los cationes si se supone un esquema como el de la Fig. 60.

Resumiendo lo que antecede y prescindiendo del caso del potasio con una solvatación, exígua, podemos decir, que, con el catión sodio, cuando las cadenas

carbonadas son cortas quedan retenidas por desorción con vacío en presencia de Cl_2Ca en la proporción de una molécula por catión situadas horizontalmente y cubriendo parcialmente la superficie. Con el catión calcio la retención es superior, cubriendo, en todos los casos señalados, prácticamente toda la superficie disponible, con lo que al aumentar la longitud de la cadena va disminuyendo la proporción de moléculas por catión, desde 4,4 hasta prácticamente 3.

La heptilamina se presenta como un caso especial pues con ambos cationes se adsorbe una cantidad ligeramente superior a la necesaria para cubrir totalmente la superficie sin que se afecta sensiblemente el espaciado basal (001). En el caso de la muestra sódica el efecto es más sorprendente ya que bruscamente retiene un 30 % más que con el término anterior (hexilamina).

A partir de aquí tanto la muestra cálcica como la sódica se comportan de un modo similar pues desde la heptilamina, las moléculas, más fuertemente retenidas, quedan en cantidad tal que resulta imposible para ellas una situación horizontal, levantándose y formando cordones moleculares cuyos extremos polares se unen a los cationes y a las cargas negativas de las superficies interlaminares.

La proyección de estas moléculas cubre en ambos casos aproximadamente el 66 % de la superficie disponible, ya que el área proyectada es en todas ellas de unos 44 \AA^2 , es decir, del mismo orden de magnitud que el área de la celdilla, $(46, 23 \text{ \AA}^2)$.

**III. 6(2). - COMPLEJOS DE VERMICULITA CON ALCOHOLES Y
AMINAS.**

III.-6. (2) - Complejos de vermiculita con alcoholes normales alifáticos.

En la Tabla 74 se dan las cantidades de alcohol retenidas por vermiculita magnésica, expresadas en moles por gramo y por celdilla. El número de moléculas va disminuyendo a medida que crece el peso molecular del alcohol, pero de una manera mucho más acusada (Fig 61) que para el caso de los complejos de alcohol con montmorillonita.

Las medidas del espaciado $d(001)$ (Tabla 75), son prácticamente del mismo orden en todos ellos ($14,5 \overset{2}{\text{Å}}$), y aparecen algunos órdenes superiores de reflexión. Esto nos indica que las moléculas se encuentran yaciendo horizontalmente como en el caso de la montmorillonita y solvatando todas las láminas en forma de una monocapa plana.

En la Tabla 76 se relacionan los moles por celdilla obtenidos experimentalmente con los calculados de forma teórica, teniendo en cuenta la dimensión de la celdilla de vermiculita. Se observa que el porcentaje de superficie cubierta va desde el 100 % en el propanol hasta el 70 % en el octanol.

También se incluyen en dicha Tabla (columna 5ª) los valores correspondientes al número de moléculas asignables a cada catión magnésio. Las cantidades retenidas son del mismo orden de magnitud que en caso de la montmorillonita cálcica como corresponde a un potencial iónico equivalente y superior al del sodio, pero el número de moléculas asignables a cada catión resulta naturalmente la mitad dado que el número de cationes por celdilla es aproximadamente el doble.

Estudiando la posible distribución geométrica de dichas moléculas se observa que en todos los casos las moléculas pueden estar ligadas a los cationes aun que solamente en la p-proporción de una molécula por catión, quedando las restantes entre los huecos que dejan aquellas.

La forma de las curvas de A. T. D. en la región de los 100-200°C, parece estar de acuerdo con esta situación ya que aparece un solo efecto endotérmico pero con algunas irregularidades.

TABLA 74

Cantidades de alcohol retenidas en vermiculita-Mg

Alcoholes

	<u>grs/gr.</u>	<u>moles/celdilla</u>
R ₃ -OH	0,108	1,64
R ₄ -OH	0,109	1,34
R ₅ -OH	0,095	0,98
R ₆ -OH	0,104	0,93
R ₇ -OH	0,104	0,82
R ₈ -OH	0,090	0,62

Resultados de difracción de rayos X de los complejos de vermiculita-Mg con alcoholes.

	$d(001)$ en Å	I
R ₃ -OH	14,5	vvs
	17,24	vvw
	4,79	vis.
R ₄ -OH	14,5	vvs
	7,24	vvw
	4,85	vis.
R ₅ -OH	14,4	vvs
	7,2	vvw
	4,73	vis.
R ₆ -OH	14,4	vvs
	7,1	vvw
	4,8	vis.
R ₇ -OH	14,4	vvs
	7,1	vvw
	4,8	vis.
R ₈ -OH	14,5	vvs
	7,1	vvw
	4,8	vis.

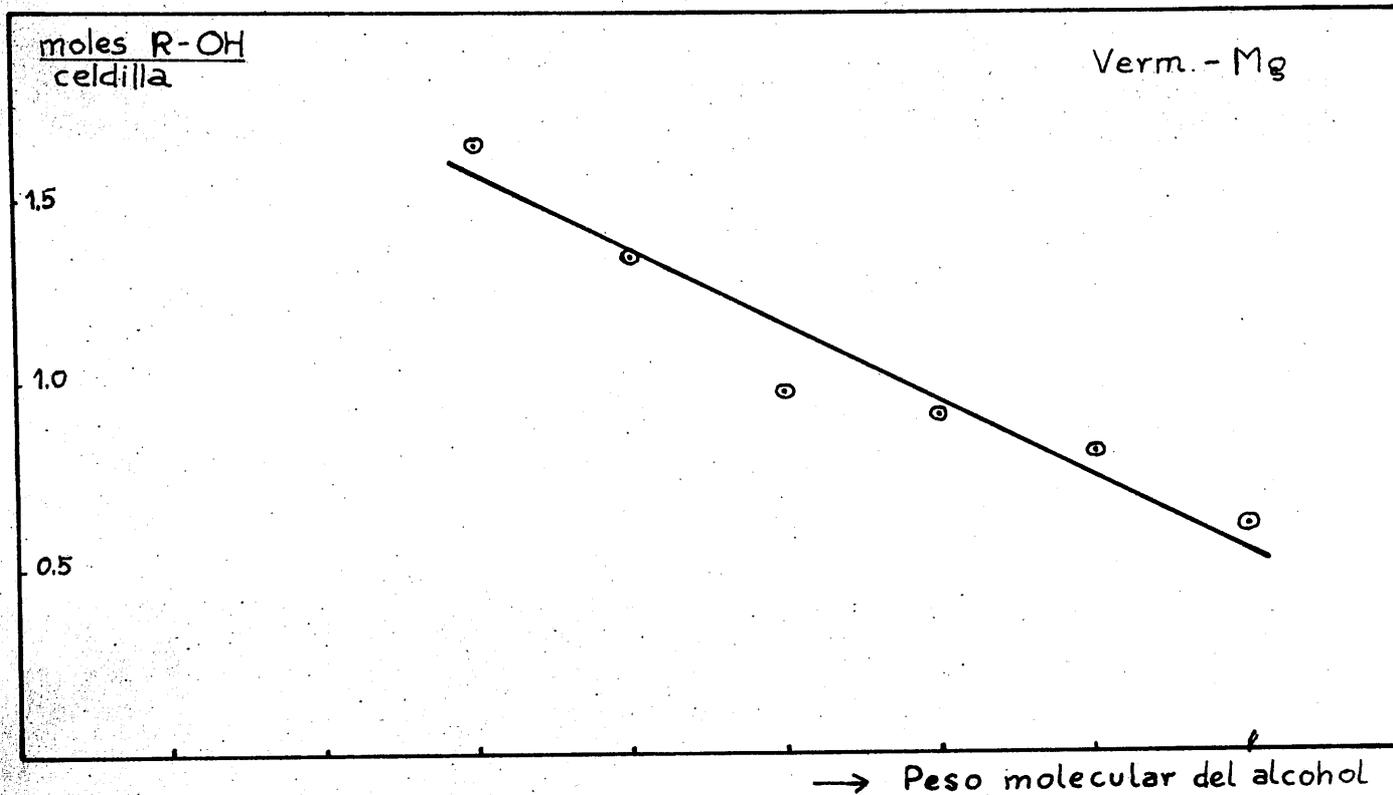


Fig. 64

TABLA 76

Vermiculita-Mg más alcoholes.

	Valores calculados nº moles/celdilla		Valores experimentales nº moles/celdilla	Porcentaje de superficie ocupada	Moles asignados al catión
	$\frac{S}{s}$	$\frac{S}{s}$			
R ₃ -OH	29,8	1,64	1,64	100 %	2,5
R ₄ -OH	35,0	1,40	1,34	96 "	2,0
R ₅ -OH	40,2	1,22	0,98	80 "	1,5
R ₆ -OH	45,4	1,08	0,92	85 "	1,4
R ₇ -OH	50,6	0,96	0,82	85 "	1,2
R ₈ -OH	55,8	0,87	0,62	71 "	0,9

S = Superficie de la celdilla de vermiculita = $a \times b = 5,3 \text{ \AA} \times 9,24 \text{ \AA} = 48,97 \text{ \AA}^2$

s = Superficie de la molécula orgánica = $\alpha_1 \times \beta$

Complejos de Vermiculita con aminas, normales alifáticas.

En este caso, las cantidades retenidas (Tabla 77) siguen un comportamiento análogo al ya descrito para las montmorillonitas sódicas y cálcica, disminuyendo el número de moléculas por celdilla al aumentar el peso molecular de la amina, pero en este caso es a partir de la pentilamina cuando se inicia un aumento en la cantidad retenida, para volver a sufrir una disminución relativa en la nonilamina (Fig. 62) iniciándose un nuevo incremento en decilamina.

Hasta la pentilamina los resultados de difracción de rayos X (Tabla 78) son similares a los de los alcoholes con un espaciado $d(001)$ es del orden de 14 \AA con órdenes superiores de reflexión. A partir de este término, aparecen efectos de difracción correspondientes a espaciados superiores. El espaciado mayor resulta difícil de definir con exactitud por constituir una ancha banda difusa que prosigue hasta la parte perforada de la película. Los valores reseñados se infieren de los órdenes de reflexión registrados.

Los resultados obtenidos sugieren que con hexilamina y heptilamina se forma una doble capa de moléculas de amina situadas con su dimensión mayor perpendicular a las láminas del silicato. Con octilamina, nonilamina y decilamina las moléculas o bien se inclinan (Weiss 1963) o se deforman como ha sido referido por Aragón et al (1959).

Los resultados anteriores y el porcentaje de cubrimiento (Tabla 79) indican que las aminas de bajo peso molecular ocupan casi totalmente la superficie interna del silicato hasta llegar a la pentilamina en cuyo caso está cubierta prác-

TABLA 77

Vermiculita - Mg. Cantidades de aminas retenidas

	<u>grs. R-NH₂/gr. m. s.</u>	<u>Moles/celdilla</u>
R ₃ -NH ₂	0,083	1,28
R ₄ -NH ₂	0,092	1,14
R ₅ -NH ₂	0,107	1,12
R ₆ -NH ₂	0,160	1,44
R ₇ -NH ₂	0,206	1,64
R ₈ -NH ₂	0,242	1,70
R ₉ -NH ₂	0,181	1,16
R ₁₀ -NH ₂	0,238	1,38

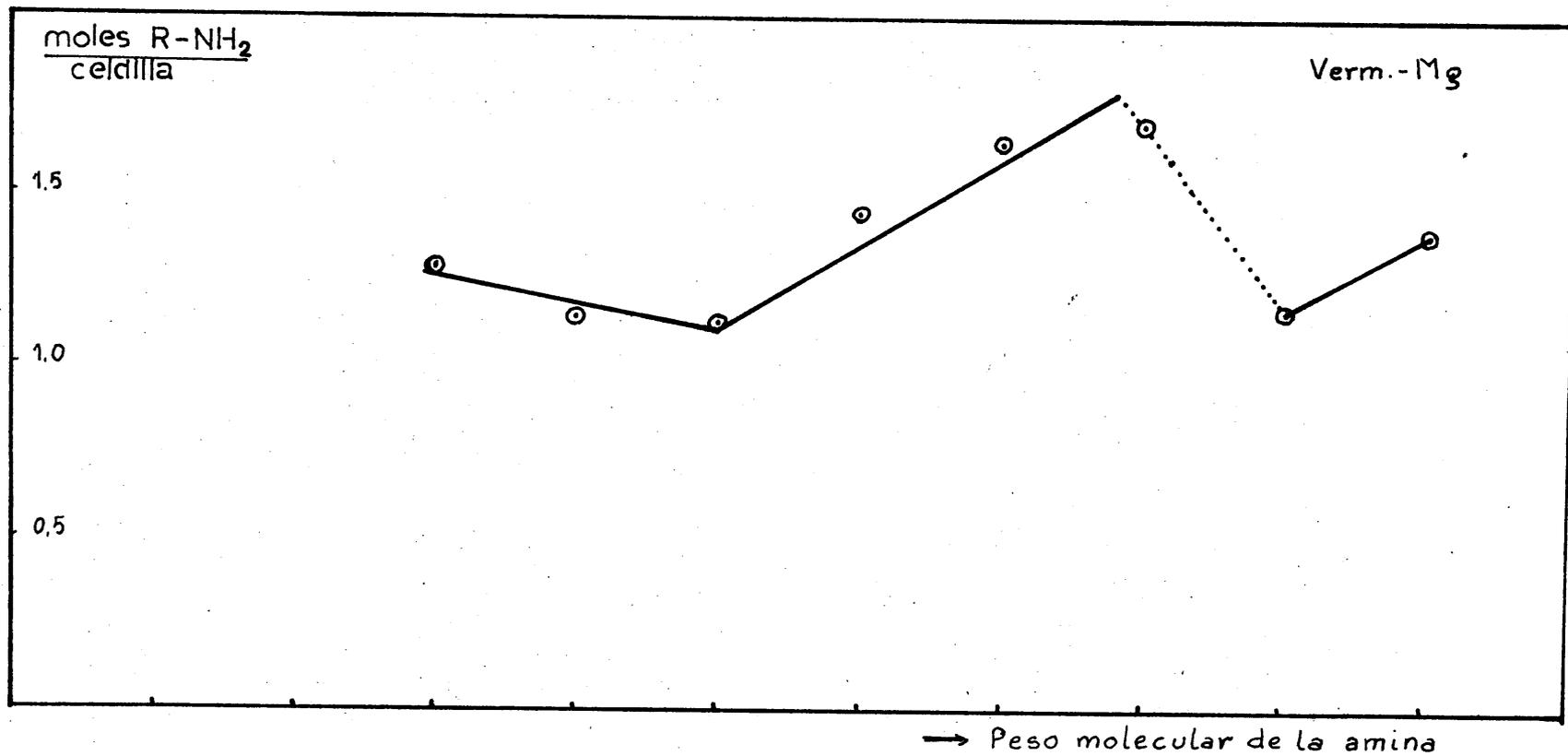


Fig. 62

Resultados de difracción de rayos X de vermiculita - Mg más aminas.

	<u>d</u>	<u>I</u>		<u>d</u>	<u>I</u>
R ₃ -NH ₂	14,3	vvs	R ₈ -NH ₂	28,	(1)vvs
	7,07	vis.		14,4	vvs
	4,66	m		9,07	vis.
R ₄ -NH ₂	14,5	vvs		7,89	vis.
	7,22	vis.	R ₉ -NH ₂	28	(1)vvs
	4,85	m		14,4	vvs
		8,8		vis.	
R ₅ -NH ₂	14,3	vvs		7,5	vis.
	7,07	vis.	R ₁₀ -NH ₂	28	(1)vvs
	4,6	m		14,4	vvs
		9,07		vis.	
R ₆ -NH ₂	>30 (33)	(1)vvs		7,36	vis.
	16,5	vvs			
	8,4	vvs			
R ₇ -NH ₂	>29 (35)	(1)vvs			
	17,3	vvs			
	8,6	vis			

(1) Banda difusa. El valor conseguido se infiere de los ordenes de reflexión.

TABLA 79

Vermiculita - Mg más aminas

	<u>Valores calculados</u> nº moles/celdilla		<u>Valores experimentales</u> nº moles/celdilla	<u>Porcentaje de superficie</u> <u>ocupada (supuesta situa-</u> <u>ción plana)</u>	<u>Moles asignables</u> <u>al catión</u>
	<u>s</u>	$\frac{S}{s}$			
R ₃ -NH ₂	30,3	1,60	1,28	80 %	1,9
R ₄ -NH ₂	35,5	1,36	1,14	84 "	1,7
R ₅ -NH ₂	40,7	1,19	1,12	94 "	1,7
R ₆ -NH ₂	45,9	1,06	1,44	136 "	2,2
R ₇ -NH ₂	51,1	0,95	1,64	172 "	2,5
R ₈ -NH ₂	56,3	0,86	1,70	197 "	2,6
R ₉ -NH ₂	61,5	0,79	1,16	147 "	1,7
R ₁₀ -NH ₂	66,7	0,73	1,38	189	2,1

S = Superficie de la celdilla de vermiculita: $a \times b = 5,3 \text{ \AA}^2 \times 9,24 \text{ \AA}^2 = 48,97 \text{ \AA}^2$

s = Superficie de las moléculas orgánicas : $\alpha_1 \times \beta$

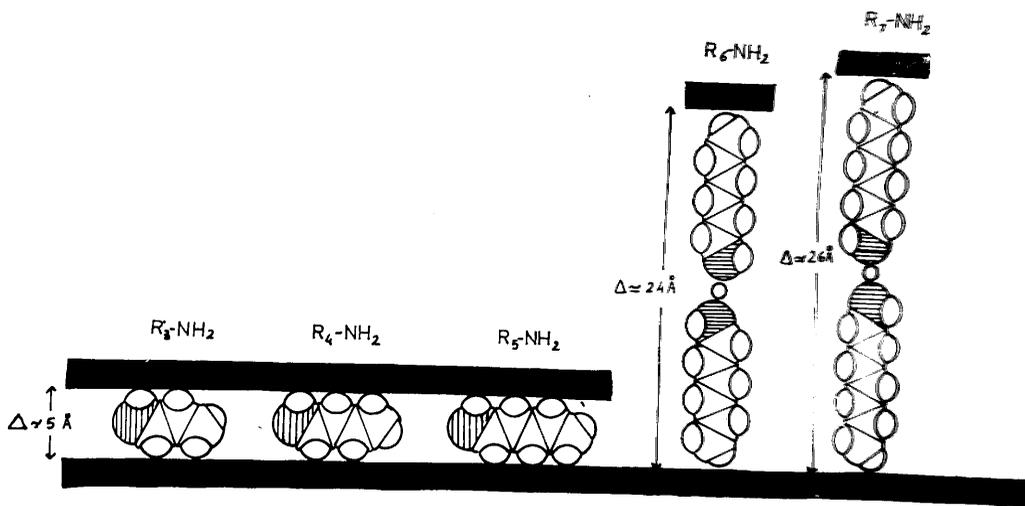


Fig. 63

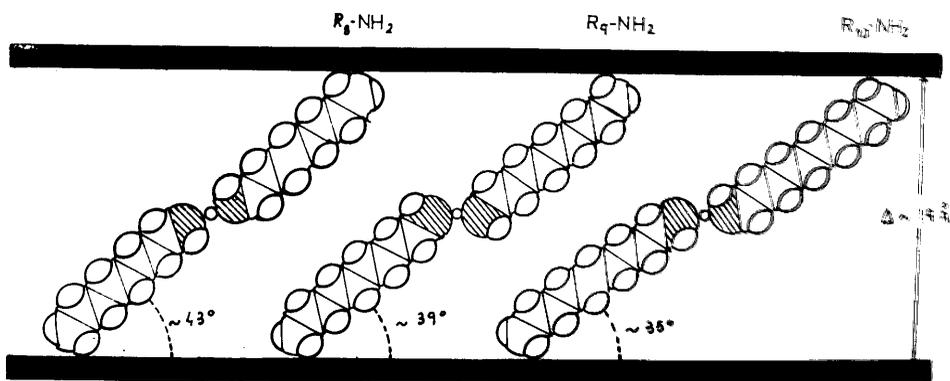


Fig 64

III. 6(3). - COMPLEJOS DE SEPIOLITA CON ALCOHOLES Y AMINAS

III-6 (3) Complejos de Sepiolita cálcica más alcoholes.

En la Tabla 80 se dan las cantidades de alcohol retenidas por sepiolita cálcica expresadas en moles por gramo y por celdilla. Se observa que el número de moléculas retenidas disminuye al aumentar el peso molecular del alcohol hasta el hexanol y a partir de este dicho número permanece prácticamente constante (Fig. 65).

TABLA 80

Cantidades de alcohol retenidas por Sepiolita-Ca.

	<u>grs./gr.</u>	<u>moles/celdilla</u>
R ₃ -OH	0,112	4,41
R ₄ -OH	0,123	3,93
R ₅ -OH	0,124	3,32
R ₆ -OH	0,121	2,80
R ₇ -OH	0,140	2,85
R ₈ -OH	0,147	2,67

Dada la estructura de la sepiolita, las medidas de difracción de rayos X son inoperantes para deducir conclusiones acerca de la situación de las moléculas, por permanecer fijas las dimensiones del retículo. Por tanto las deducciones se hacen exclusivamente a partir de las cantidades retenidas y de un estudio de la posible distribución geométrica.

La sección hábil de los canales de la sepiolita, teniendo en cuenta la sección menor de las moléculas orgánicas permite alojar como máximo dos

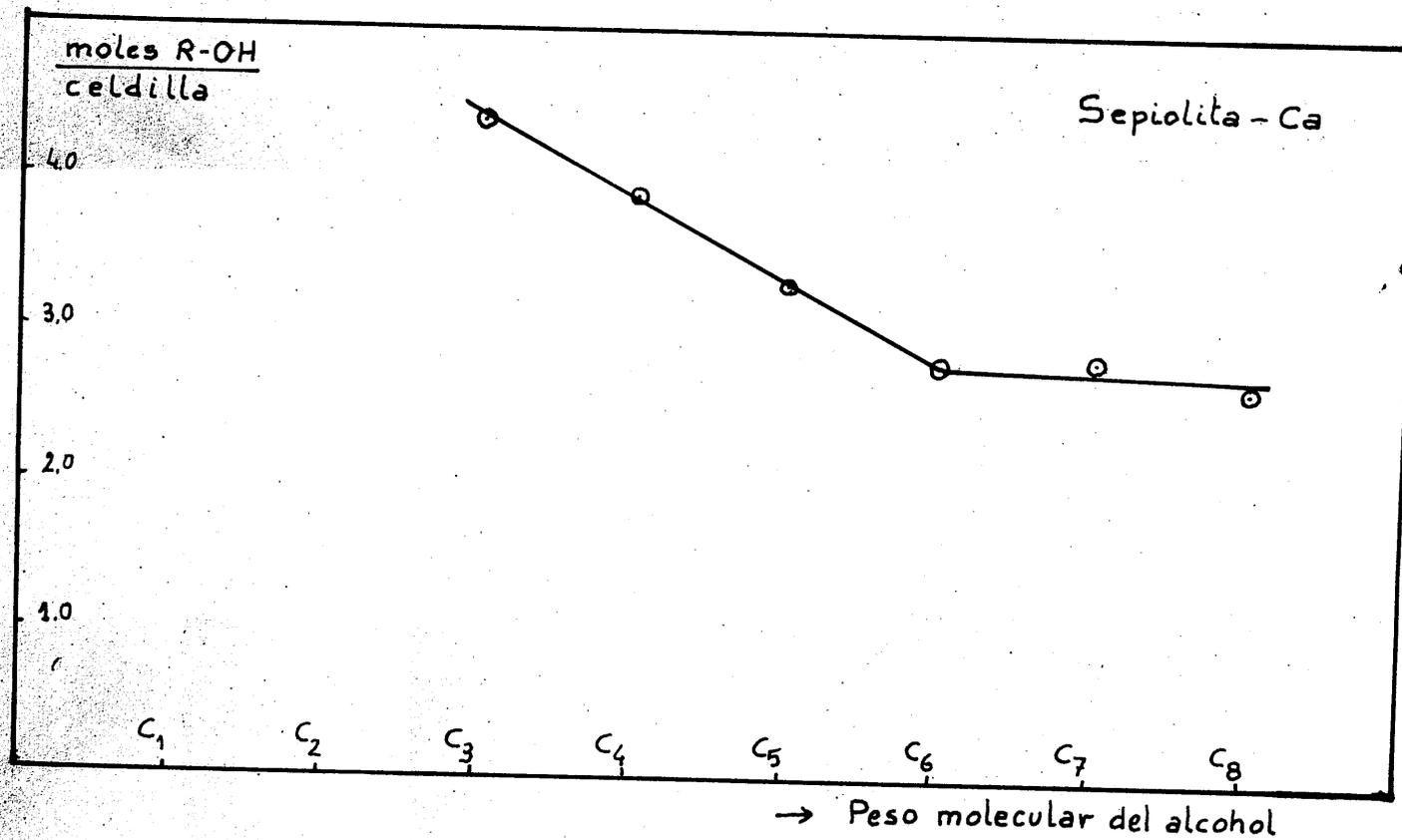


Fig. 65

TABLA 84

	s en \AA^2	$\frac{s}{p. m. alcohol} = M$	$M \times N = P$ (1)	$P \times \text{grs. alcohol retenidos}$ =Area que cubren los alcoholes en $\text{m}^2/\text{gr.}$	Area externa en $\text{m}^2/\text{gr.}$
$R_3\text{-OH}$	29,8	$0,496 \times 10^{-16}$	298×10^7	333	199
$R_4\text{-OH}$	35,0	$0,472 \times 10^{-16}$	284×10^7	349	215
$R_5\text{-OH}$	40,2	$0,457 \times 10^{-16}$	275×10^7	341	207
$R_6\text{-OH}$	45,4	$0,445 \times 10^{-16}$	268×10^7	324	190
$R_7\text{-OH}$	50,6	$0,436 \times 10^{-16}$	262×10^7	366	232
$R_8\text{-OH}$	55,8	$0,430 \times 10^{-16}$	259×10^7	380	246

s : Superficie de las moléculas orgánicas $\alpha_1 \times \beta$

(1) N : Número de Avagadro

cadenas de dichas moléculas con su dimensión mayor situada paralelamente al eje \vec{c} de la celdilla. En principio podemos suponer que las moléculas se introducen en los huecos de la red adoptando una situación como la que se indica en la Fig. 66 .

A partir de las retenciones de alcohol se han calculado en la Tabla 81 el area cubierta por las moléculas de alcohol. De acuerdo con lo descrito en el Apartado III.4 podemos descontar de este area la que sería cubierta por las moléculas en los canales del interior del cristal, es decir $\frac{269}{2} = 134 \text{ m}^2$. En la segunda columna se obtienen unos valores que salvo para heptanol y octanol representa muy aproximadamente el area externa de la sepiolita $191 + 21 = 212 \text{ m}^2$. Por lo que las moléculas deben adoptar una disposición similar a la descrita para el caso de E.G., salvo que no parecen formar monocapas completas en las superficies externas, sino que ocupan solamente las crestas y los valles. Para los dos últimos alcoholes parece que tienden a formarse dichas capas.

La baja capacidad de cambio de la sepiolita y la situación indicada para las moléculas justifica los calores de desorción tan bajos obtenidos a partir de las curvas de A. T. D., pues aunque haya algunas moléculas unidas a los escasos cationes de cambio, prácticamente todas las moléculas de alcohol están adsorbidas físicamente.

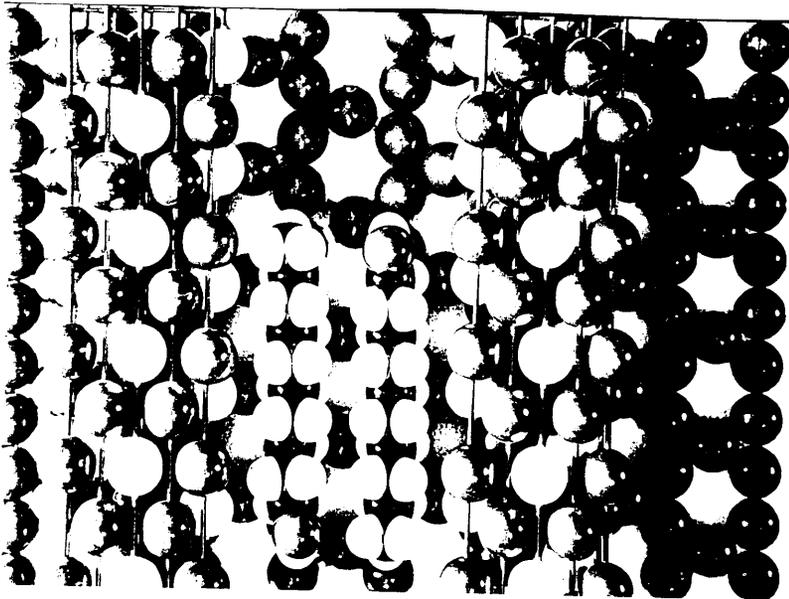


Fig. 66

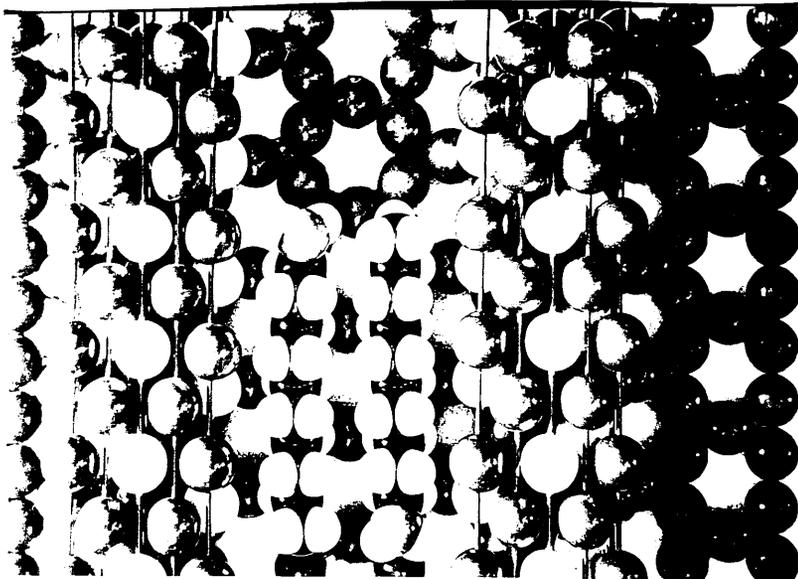


Fig. 67

Complejos de Sepiolita-Ca con aminas.

En los complejos de este tipo, las cantidades retenidas (Tabla 82) siguen un comportamiento análogo al de los alcoholes. Los valores obtenidos van disminuyendo al aumentar el p.m. de la amina hasta la heptilamina y a partir de este término la disminución es menos acusada (Fig. 68).

En un cálculo análogo (Tabla 83) al ya descrito en el apartado anterior nos indica que las aminas quedan retenidas de igual forma que los alcoholes entre los canales y en los bordes, con una distribución análoga a la ya indicada. Fig. 67

TABLA 82

Cantidades de aminas retenidas por Sepiolita-Ca

	<u>grs./gr.</u>	<u>moles/celdilla</u>
R_3-NH_2	0,135	5,40
R_4-NH_2	0,130	4,20
R_5-NH_2	0,133	3,59
R_6-NH_2	0,127	2,97
R_7-NH_2	0,132	2,70
R_8-NH_2	0,135	2,47
R_9-NH_2	0,141	2,32
$R_{10}-NH_2$	0,165	2,47

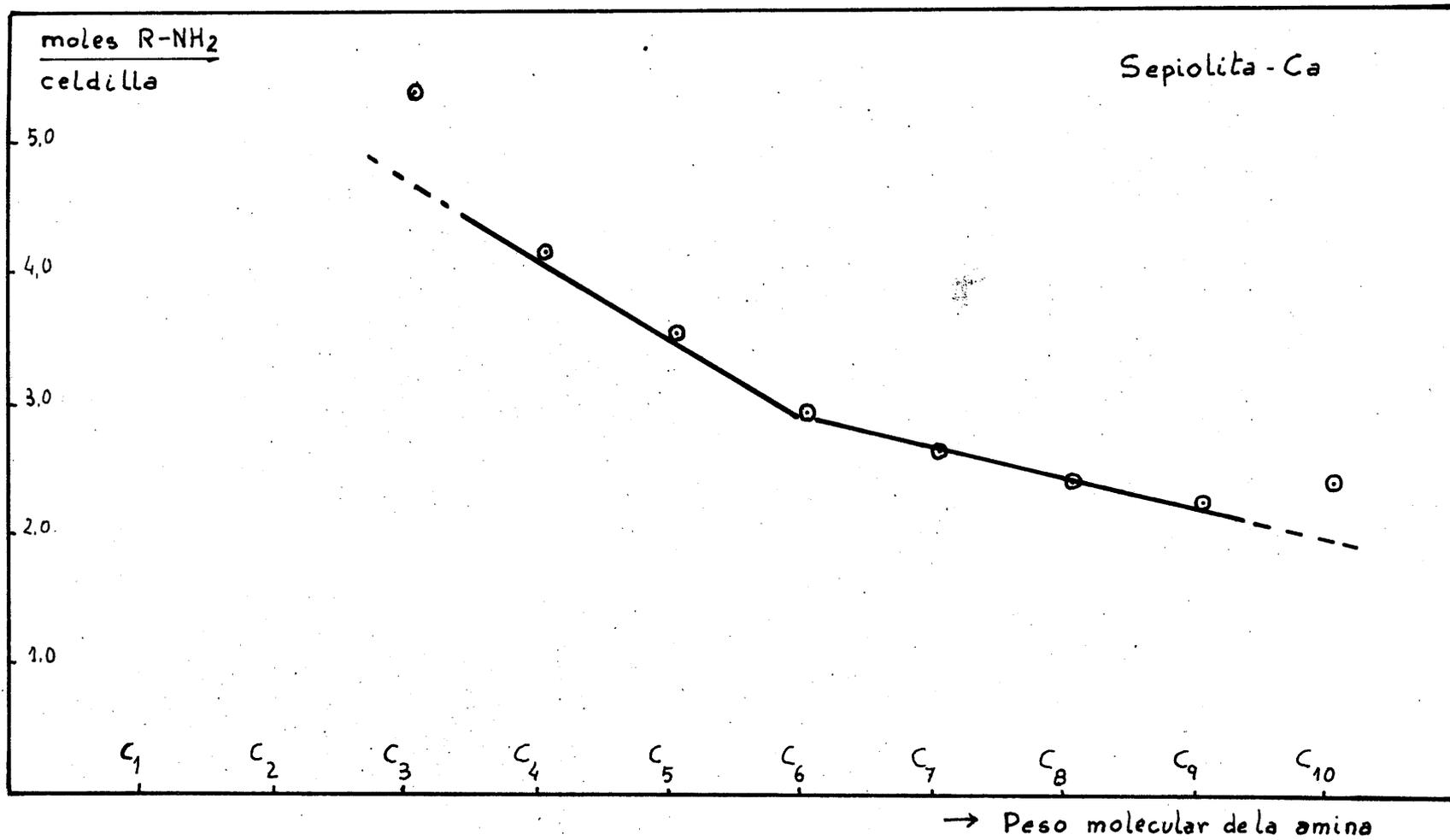


Fig. 68

TABLA 83

	<u>s en Å²</u>	<u>$\frac{s}{p.m. \text{ amina}} = M$</u>	<u>M x N = P</u>	<u>P x grs. amina retenidos = Area que cubren las aminas en m²/gr.</u>	<u>Area externa en m²/gr.</u>
R ₃ -NH ₂	30,3	0,513x10 ⁻¹⁶	309x10 ⁷	417	283
R ₄ -NH ₂	35,5	0,486x10 ⁻¹⁶	292x10 ⁷	379	245
R ₅ -NH ₂	40,7	0,468x10 ⁻¹⁶	282x10 ⁷	375	241
R ₆ -NH ₂	45,9	0,454x10 ⁻¹⁶	273x10 ⁷	346	212
R ₇ -NH ₂	51,1	0,444x10 ⁻¹⁶	267x10 ⁷	352	228
R ₈ -NH ₂	56,3	0,436x10 ⁻¹⁶	262x10 ⁷	353	219
R ₉ -NH ₂	61,5	0,430x10 ⁻¹⁶	259x10 ⁷	365	231
R ₁₀ -NH ₂	66,7	0,425x10 ⁻¹⁶	256x10 ⁷	422	288

s : Superficie de las moléculas orgánicas $\alpha_1 \times \beta$

N : Número de Avogadro.

**III. 6(4). - COMPLEJOS DE MONTMORILLONITA Y VERMICULITA
CON OCTANOL, OCTILAMINA Y HEXADECILAMINA.**

III-6 (4) Complejos de montmorillonita y vermiculita con octanol, octilamina y hexadecilamina. en exceso.

Puesto que la situación de las moléculas orgánicas en el complejo y el comportamiento de este podía ser función del método de preparación se han efectuado algunos ensayos añadiendo al silicato el alcohol y la amina en exceso, sin someter después el complejo formado a desorción.

Se han preparado complejos de montmorillonita cálcica, montmorillonita potásica y vermiculita magnésica con octanol, octilamina y hexadecilamina, según se ha descrito en el Apartado II. 2. En la Tabla 84 se indican las cantidades añadidas de cada uno de ellos.

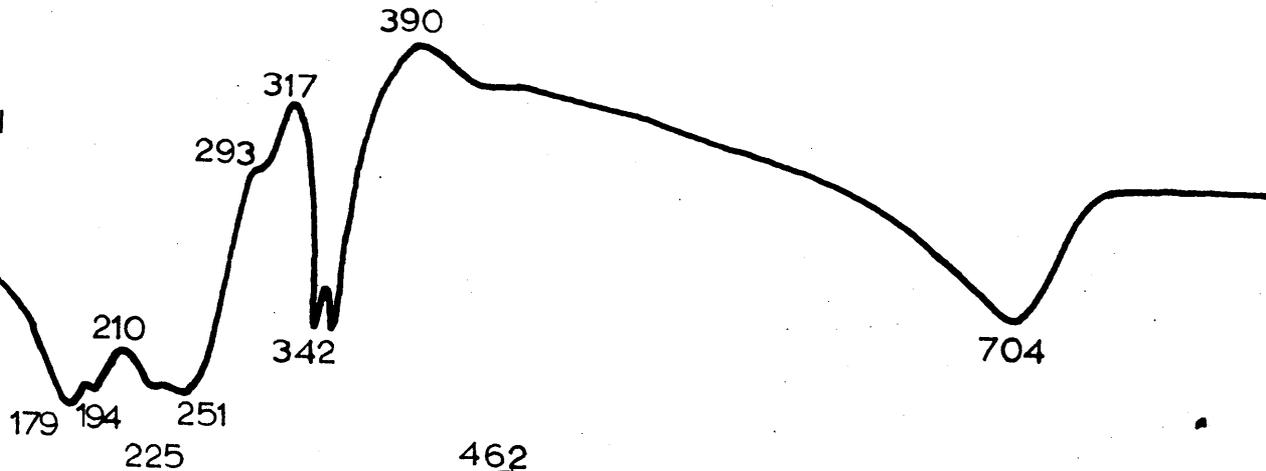
TABLA 84

	<u>Octanol</u>	<u>Octilamina</u>	<u>Hexadecilamina</u>
Mont... Ca	0,350 grs/gr.m.s	0,343 grs/grm.s	0,643 grs/gr m.s
Mont... K	0,350 "	0,343 " m.h.	0,643 "
Verm... Mg	0,280 "	0,273 " m.s	0,510 "

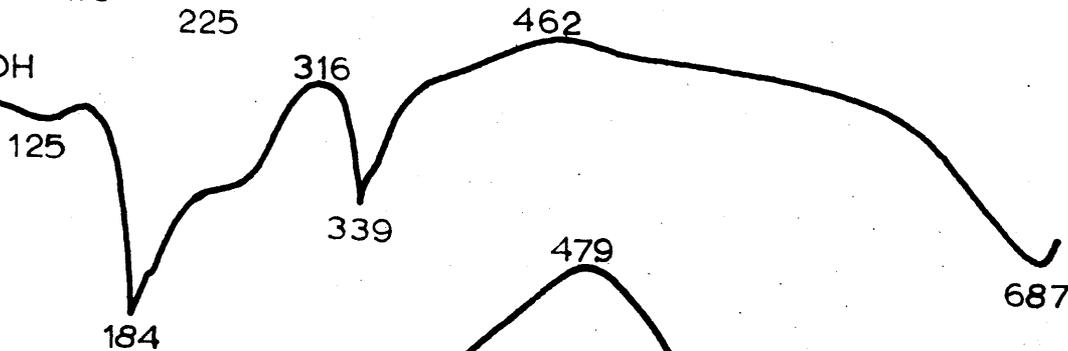
Los resultados obtenidos han sido los siguientes:

Con Octanol la montmorillonita cálcica muestra un espaciado $d(001)$ de $33 \overset{\circ}{\text{Å}}$ y otro intenso de $14,2 \overset{\circ}{\text{Å}}$. Parece pues que cuando el alcohol está en exceso las moléculas tienden a levantarse, al menos en ciertos cristales, p ues al ser muy intensa la línea del espaciado de $14 \overset{\circ}{\text{Å}}$ nos indica que también existen cristales con moléculas en posición horizontal. Sin embargo, el hecho de que se levanten en ciertos cristales esta en contradic-

MONT-Ca + R₈-OH



MONT-K + R₈-OH



VERM-Mg + R₈-OH



Fig. 69

ción con los resultados encontrados por MacEwan (1948) y Barshad (1952), que indican que con alcoholes solo se levantan las moléculas a partir del nonanol. Podemos suponer, como en el caso de las aminas, que en algunos cristales se forma un doble cordón de moléculas inclinadas con un ángulo de 52° y una distancia proyectada sobre las láminas del silicato de $\sim 17 \text{ \AA}$.

La montmorillonita potásica no hincha a espaciados altos. Sin embargo, el espaciado $d(001)$ del orden de 13 \AA , parece indicar que al estar el alcohol en cantidades superior que la que se obtiene después de hacer desorción en vacío en presencia de Cl_2Ca , la solvatación entre las láminas tiende a ser normal, en forma de monocapa plana. Por tanto el diferente comportamiento de las láminas a la solvatación, que dá lugar a la interestratificación de láminas solvatadas y no solvatadas, se aprecia solo cuando se somete el solvato a una desorción, es decir, que cuando existe cantidad suficiente de alcohol, la solvatación es prácticamente normal, aunque el solvato en un 50 % de las láminas es menos estable y se destruye en ellas al desorber, lo que indica una menor estabilidad del mismo en un 50 % de las láminas.

En vermiculita magnésica, el hinchamiento es también normal a $14,5 \text{ \AA}$ no afectándose por tanto con la desorción.

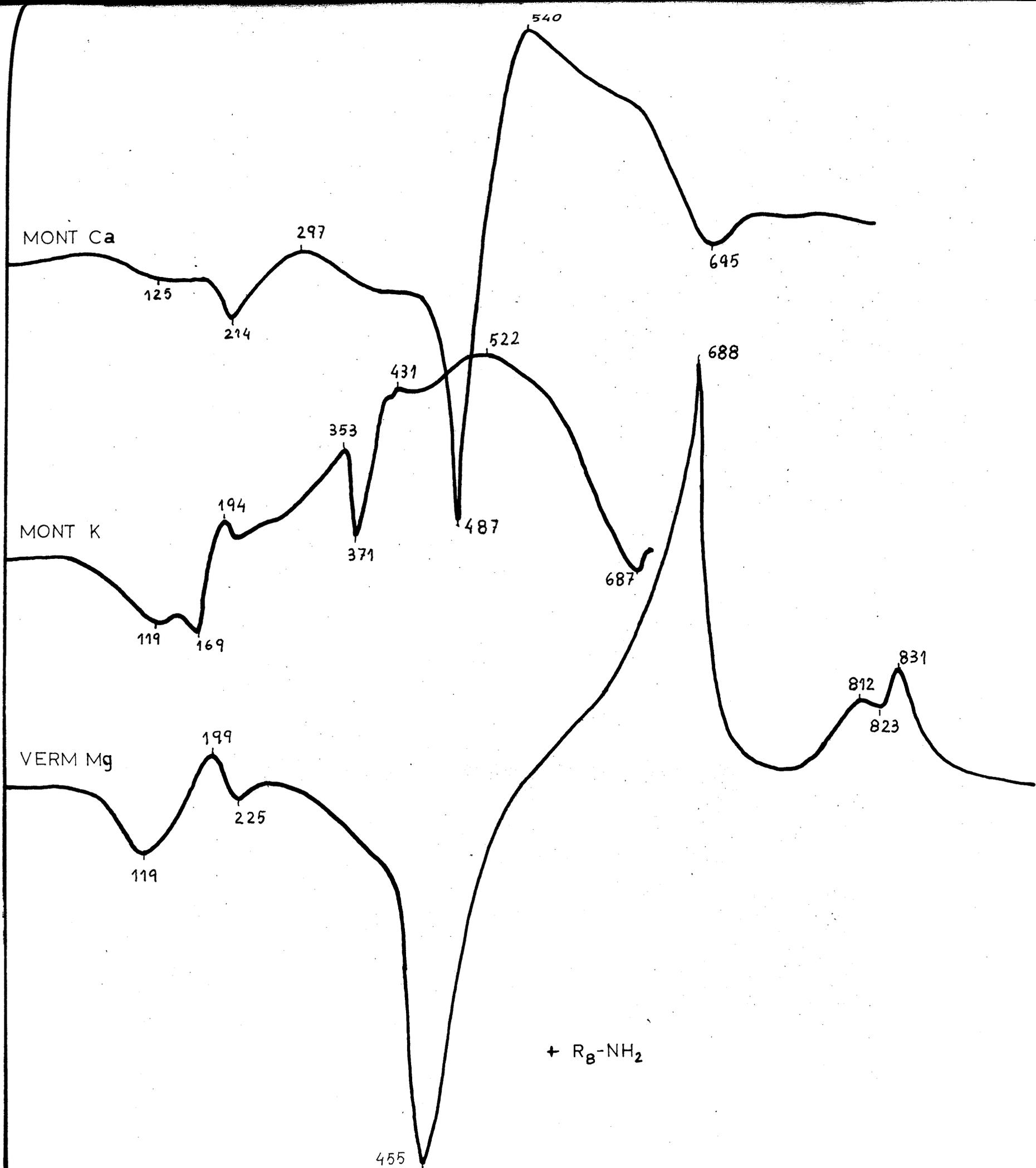
Las curvas termodiferenciales (Fig. 69) son esencialmente diferentes a las obtenidas en los complejos desorbidos, debido probablemente al exceso de alcohol colocado, produciendo efectos endotérmicos con temperaturas en el pico próximas a la de ebullición del alcohol. Los efec

tos exotérmicos quedan a su vez perturbados con el desprendimiento de las grandes cantidades sobrantes. Parece pues que desde el punto de vista de la identificación de silicatos son más características las curvas de los complejos obtenidos por desorción. Por otra parte, la pasta que se produce hace difícil operar cuantitativamente, y como además no se saben las cantidades interlaminadas los cálculos energéticos no son posibles.

Con Octilamina la montmorillonita cálcica presenta un espaciado de $\sim 28 \text{ \AA}$ con un segundo orden de reflexión a 14 \AA , valor muy próximo al -- obtenidos en el caso de someter el complejo a desorción. La situación de las moléculas no se modifica por tanto con la desorción.

El caso de la montmorillonita potásica ^{con octilamina en exceso} es interesante, ya que presenta espaciados de 35 \AA y 24 \AA , mientras que la desorbida producía espaciados de 12 \AA . Volvemos a encontrar una labilidad manifiesta con los complejos de la muestra potásica. Ahora bien, así como con alcohol, la única diferencia entre el complejo desorbido y sin desorber estaba en que se quedasen solvatas todas las láminas o solo el 50 % después de la desorción, en el caso de la octilamina en exceso y sin desorber se desarrollan dos tipos de complejos: Unos ($d(001) = 35 \text{ \AA}$) con una doble capa de moléculas levantadas, similar al caso de la montmorillonita calcica y de la sódica pero aún más erguidas (ángulo de inclinación de 63°). Otros cristales ($d(001) = 24 \text{ \AA}$) forman un complejo con una monocapa de moléculas verticales.

En la vermiculita magnésica, el complejo con su espaciado a $28,5 \text{ \AA}$ y un segundo orden a 14 \AA es equivalente al del complejo desorbido por lo que la desorción no parece afectar al complejo como es el caso de la mont-



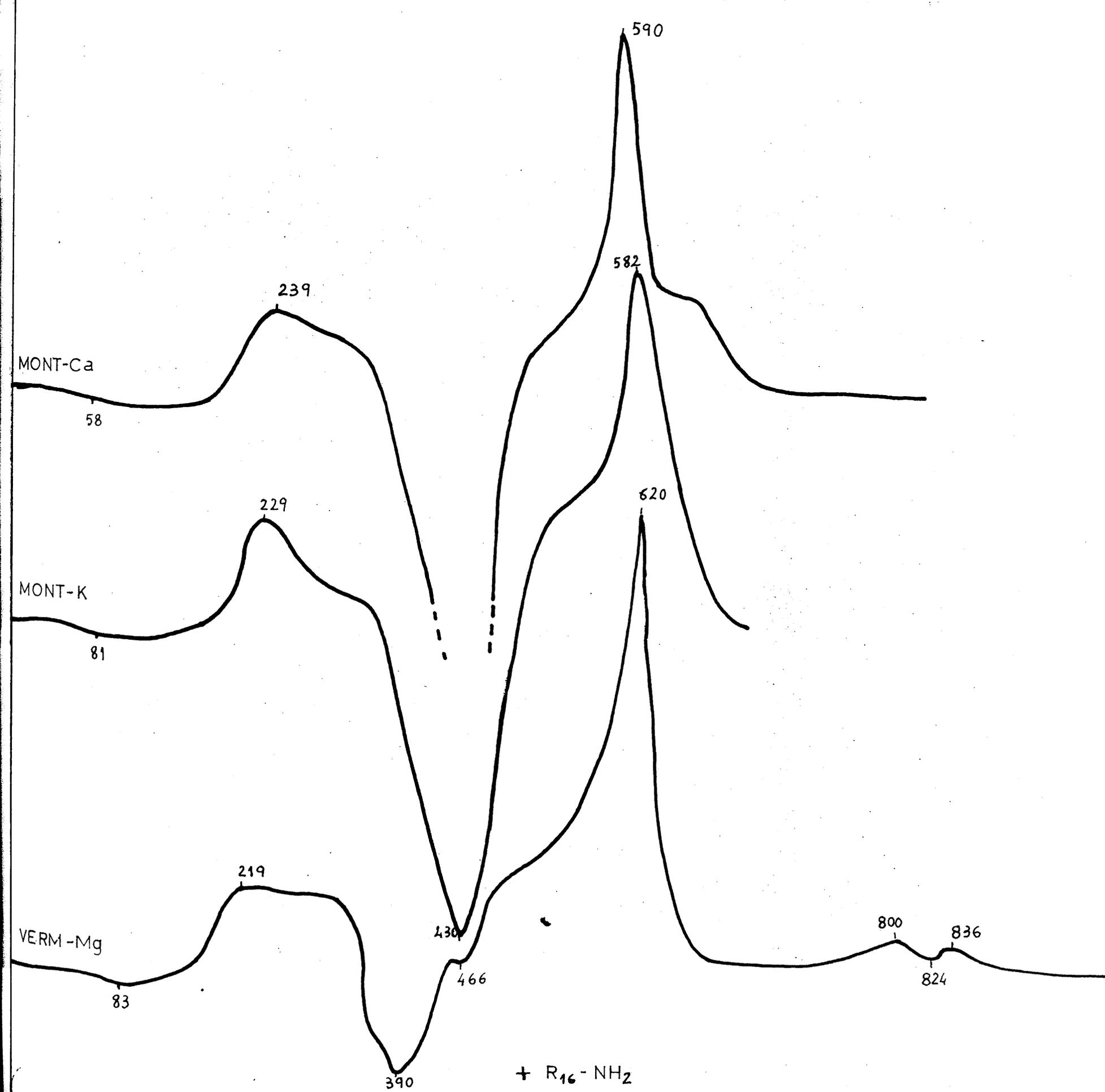
+ R_B-NH₂

morillonita cálcica.

Las consideraciones hechas anteriormente respecto al A. T. D. (Fig 70) son válidas también en este caso, produciéndose además un efecto entotérmico muy intenso acerca de 500°C tanto en el caso de la montmorillonita-Ca como en el caso de la vermiculita-Mg, con lo que el aspecto de las curvas resulta poco diferenciado en comparación con las curvas de A. T. D. de ambas muestras después de la desorción de la amina.

Examinamos finalmente el caso de la Hexadecilamina. Con montmorillonita cálcica se obtiene un difractograma complejo con espaciados a 32 \AA , 28 \AA , 23 \AA , 17 \AA y 14 \AA , aunque el conjunto de los tres primeros, no bien definidos, puede ser una banda con un espaciado medio de $\sim 28 \text{ \AA}$. Se puede deducir por tanto que existen cristales con monocapas verticales (32 \AA), inclinadas (28 \AA) y con bicapas horizontales (17 \AA). Parece pues que con montmorillonita cálcica no se forman los complejos β en doble capa citados por Aragon et al (19) con un espaciado de 53 \AA . Como en montmorillonita potásica el espaciado de 15 \AA está de acuerdo con una situación horizontal de las moléculas parece que la hexadecilamina forma con montmorillonita sódica (MacEwan 1966) una doble capa vertical, con la cálcica una monocapa vertical e inclinada y con potásica una horizontal como los alcoholes.

Con vermiculita magnésica, el espaciado de unos 28 \AA y segundo orden de 14 \AA es ligeramente al que proporcionaría una monocapa de moléculas verticales por lo que como en caso anterior de la montmorillonita cálcica debe estar ligeramente inclinada.



Las curvas de A. T. D. correspondientes se dan en la Fig. 71 .

Debido probablemente a que el espaciado es muy alto no aparece efecto endotérmico de desorción claramente diferenciado.

no especificando si se refiere a los cationes o a las cargas negativas del retículo.

Por otra parte, la coordinación de los grupos polares a los puntos activos, y en el caso de las aminas, concretamente el Ni, ha sido comprobado por medidas de paramagnetismo (Santos, 1966).

Nuestros resultados muestran que el número de moléculas orgánicas que permanecen después de la desorción, guarda una estrecha relación con el número de cationes existentes (en la decilamina dos por catión en el caso del Na y cuatro por catión para el caso del Ca), y no solo ello sino que la modificación del espaciado basal al aumentar la longitud de la cadena es de 3 \AA y por consiguiente incluso superior a lo que representaría la incorporación de dos grupos CH_2 a una doble cadena de aminas levantadas verticalmente. Es decir, que los grupos polares, como se ha detallado en páginas anteriores, se orientan hacia los grupos activos, con lo que el aumento en la longitud de la cadena aumenta el espaciado por dos razones: por la mayor longitud de la misma y la posición más levantada.

Como es lógico suponer que las cargas negativas de una lámina quedan distribuidas entre sus dos superficies y que los cationes adoptan una situación de energía mínima en un paquete no hinchado, con cationes monovalentes o divalentes adoptarían la situación de los esquemas 72 y 73 con lo que al hinchar adoptarían la situación de los esquemas 59 y 60. En las muestras no solvatadas la distribución de las cargas positivas y negativas es exagonal y en la solvatadas con aminas en bicapa, hexagonales en su conjunto.

Diversos autores, Sutherland y MacEwan (1960), Sutherland (1962), Aragón, Cano y MacEwan (1959), Aragón y MacEwan (1965) y MacEwan (1966), de-

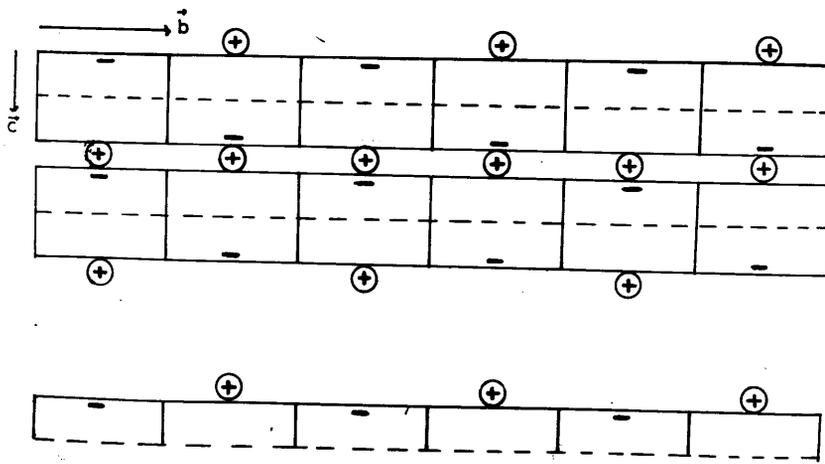


Fig. 72

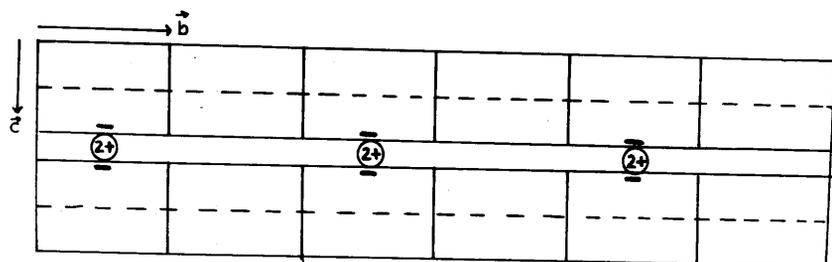


Fig. 73

ducen para las moléculas de aminas una situación vertical respecto a las láminas del silicato, apoyándose en el hecho de que construyendo la curva de espaciamientos en función del número de átomos de carbono, la pendiente de dicha resta tiene un valor de 2,6. Como la distancia C-C proyectada, para una situación vertical es de 1,3 Å, la pendiente $\frac{\Delta d}{\Delta n} = 2,6$ indica, para una doble cadena de moléculas, que la cadena carbonada debe estar vertical. Sin embargo, si se calcula el espaciado teórico a partir del espesor de la lámina del silicato y de la longitud de las moléculas orgánicas verticales, los valores obtenidos son notablemente superiores a los experimentales. MacEwan y colaboradores, en vez de referirse a esta diferencia, indican un hecho equivalente al señalado, y es que la ordenada en el origen (espaciado hipotético para una cadena con número de carbonos igual a cero) debe valer

$$d_0 = \Delta + \sigma$$

Δ = espesor de la capa del silicato

σ = espesor de los terminales de las moléculas adsorbidas,

encontrando un valor d_0 experimental inferior en unos 4Å al calculado. Este hecho lo justifica suponiendo que las moléculas están verticales pero uno o dos átomos de carbono terminales se doblan sobre la superficie, e incluso en algunos casos (con ácido grafitico) admite una posible inclinación de las moléculas

Brindley (1965) pone de acuerdo los resultados experimentales con los calculados ideando una situación para las moléculas de amina, tal como la de la Fig. 74 con un ángulo H-N-H de 126,6º y un ángulo N - C₁ - C₂ de 120º, con lo que obtiene una inclinación, para la molécula de 65º, valor en buena concordancia para el encontrado.

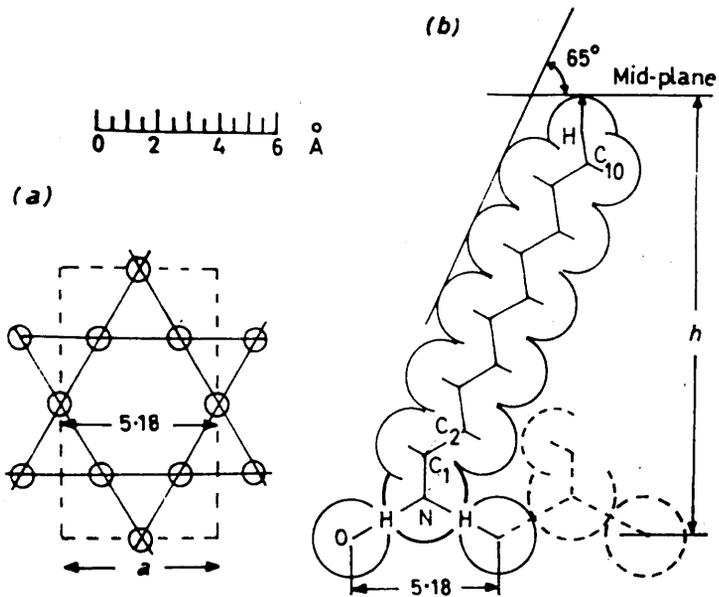


Fig. 74

a partir de la expresión

$$\text{sen } \bar{\Phi} = \frac{\Delta d / \Delta n \text{ observada}}{2,54}$$

La ecuación de la recta, para vermiculita, experimental es

$$d = 12,83 + 2,32 n ; \quad \bar{\Phi} = 662$$

y las calculadas para n par o impar

$$d_{001} = 13,63 + 2,288 n \text{ (para n par)}$$

$$d_{001} = 213,33 + 2,288 n \text{ (para n impar).}$$

Brinley admitió por tanto una inclinación fija para las moléculas. Tabla 86

La hipótesis de MacEwan, a no ser que suponga un debilitamiento arbitrario en los carbonos terminales, debería dar una diferencia constante entre los valores de d_0 experimentales y además igual a 2,6, lo que está lejos de la realidad, como se observa en la columna \bar{d} de la Tabla 85

La hipótesis de Brindley a pesar de la relativa buena concordancia entre la recta experimental y la calculada, presenta la dificultad de que, si para una pareja de moléculas se supone que sus grupos activos se alojan en dos huecos, superior e inferior de dos capas, el complejo para el término siguiente de la serie homóloga no podría adoptar la misma situación, pues el terminal de una de las moléculas al desplazarse del orden de 1 \AA no coincidiría con el hueco de la lámina superior, como se esquematiza en la Fig. 75.

Nuestra hipótesis admite que las diferencias entre los d_0 experimentales y calculados se debe justificar como supone Brindley por una inclinación de las moléculas, pero estas en lugar de situarse en los huecos para formar un puente de hidrógeno, lo hacen en aquellos donde estén alojados cationes o en los puntos de carga negativa de la red. Al suponer para estas cargas una distribu-

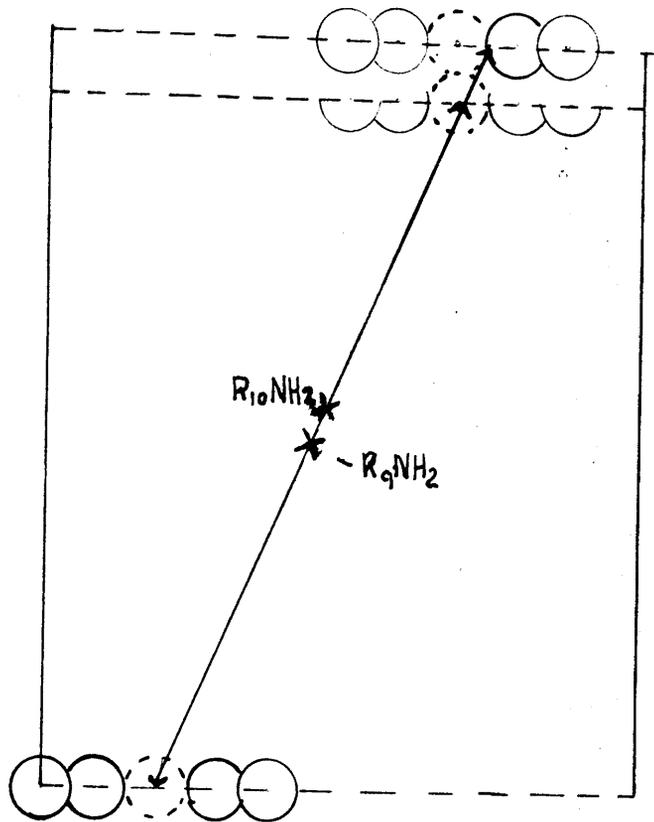


Fig. 75

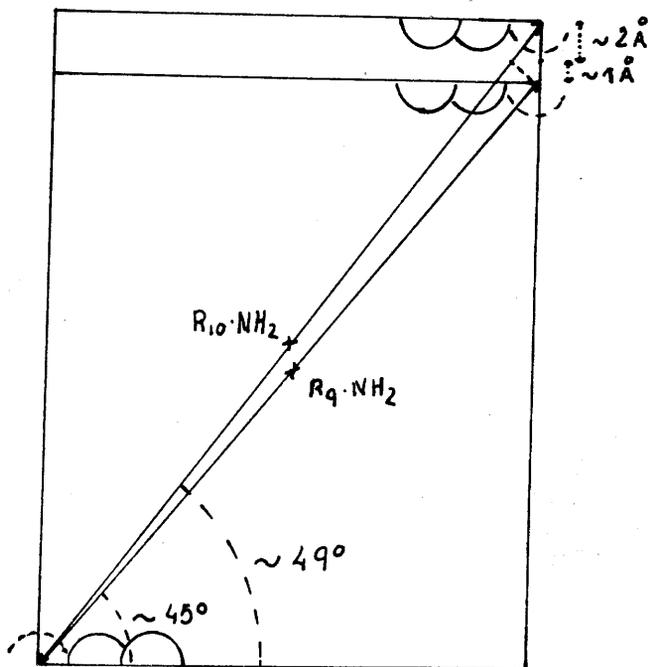


Fig. 76

TABLA 85

Montmorillonita: MacEwan (1962).

	(I) d (1) <u>Experimental</u>	δ	(II) d <u>Teórica</u>	Δ (II-I)
R ₄ -NH ₂	22,6	-	26,5	3,9
R ₆ -NH ₂	27	-	31,5	4,5
R ₇ -NH ₂	28	1	34,0	6,0
R ₈ -NH ₂	32,5	4,5	36,5	4,0
R ₉ -NH ₂	33,0	0,5	39,0	6,0
R ₁₀ -NH ₂	36,4	2,4	41,5	5,1

TABLA 86

Vermiculita: Brindley (1965)

	(I) d (1) <u>Experimental</u>	δ	(II) d <u>Teórica</u>	Δ (II-I)
R ₆ -NH ₂	26,5		29,1	2,6
R ₇ -NH ₂	28,3	1,8	31,6	3,3
R ₈ -NH ₂	31,7	3,4	34,1	2,4
R ₉ -NH ₂	33,8	2,1	36,6	2,8
R ₁₀ -NH ₂	36,6	2,8	39,1	2,5

(1) Valores leídos gráficamente por no contener la gráfica tabla de valores.

ción hexagonal fija, los dobles cordones de moléculas deben variar el ángulo de inclinación, levantándose tanto más cuanto mayor es la longitud de la cadena.

Si se calculan para nuestras experiencias, los espaciados teóricos para octilamina, nonilamina y decilamina en montmorillonita, teniendo en cuenta que la distancia entre las cargas (con el esquema propuesto) es de $8,96 \text{ \AA}$, se tienen los siguientes espaciados y ángulos de inclinación.

	<u>Teóricos</u>		<u>Experimentales</u>	
	<u>d</u>	<u>α</u>	<u>d</u>	<u>α</u>
$R_8\text{-NH}_2$	29,9	482 34'	29	452 30'
$R_9\text{-NH}_2$	33,1	522 43'	32	482 45'
$R_{10}\text{-NH}_2$	36,4	562 41'	35	522 22'

De esta manera se justifica además que, a pesar de estar la molécula inclinada, las diferencias de espaciado, al pasar de un término al siguiente en la serie homóloga, sean superiores a $2,5 \text{ \AA}$, ya que el incremento se debe al doble de la distancia C-C proyectada con el ángulo correspondiente, más el incremento correspondiente al giro de la molécula. Fig. 76

**III. 7. - LA OXIDACION DEL NH_4 DE CAMBIO Y DE LAS MOLECULAS
ORGANICAS ADSORBIDAS.**

III-7 La oxidación del NH_4 de cambio y de las moléculas orgánicas adsorbidas.

Las curvas de A. T. D. de silicatos presentan efecto exotérmicos a diferentes temperaturas. De ellos unos son específicos de la muestra (re-cristalizaciones) y otros son de las materias acompañantes (oxidación de pirita, materia orgánica, etc.). Hay un caso sin embargo en que minerales de la arcilla, puros, presentan efectos exotérmicos si el catión de cambio del mismo es NH_4^+ . Martín Vivaldi et al (1959) demostraron que se trataba de una oxidación del amoniaco desprendido en la descomposición, producida a 400°C.

Puesto que intentábamos emplear como uno de los cationes de cambio el ion NH_4 y se citaban casos de no aparición de dichos efectos exotérmicos, bien por operarse con bloques de naturaleza diferente o por ser derivados amónicos de otros minerales de la arcilla diferentes de montmorillonita, iniciamos una investigación con las muestras amónicas de los silicatos, preparadas para estudiar los complejos orgánicos, es decir, vermiculita sepiolita, y montmorillonita.

Puesto que en el trabajo antes citado, las muestras se trataron con acetato amónico podía atribuirse los efectos exotérmicos a la oxidación de algún acetato residual. Por esta razón, se prepararon las muestras amónicas con cloruro amónico.

Las curvas termodiferenciales se obtuvieron operando en el horno anteriormente descrito. Para obtener una atmósfera inerte, se pasó una corriente de N_2 de 99 % de pureza, con una velocidad de 8 litros por hora.

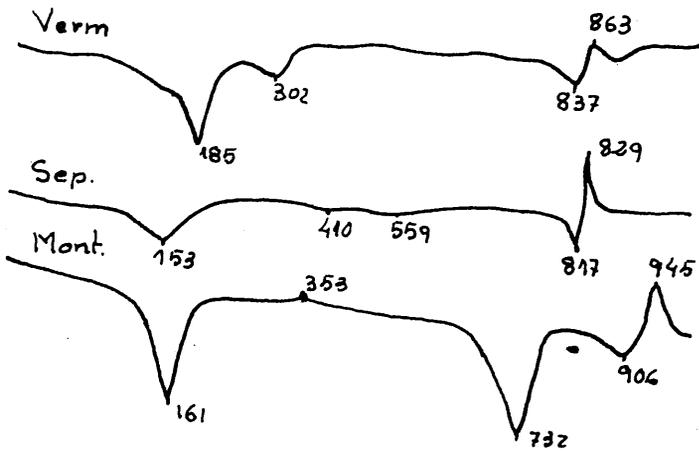


Fig. 77

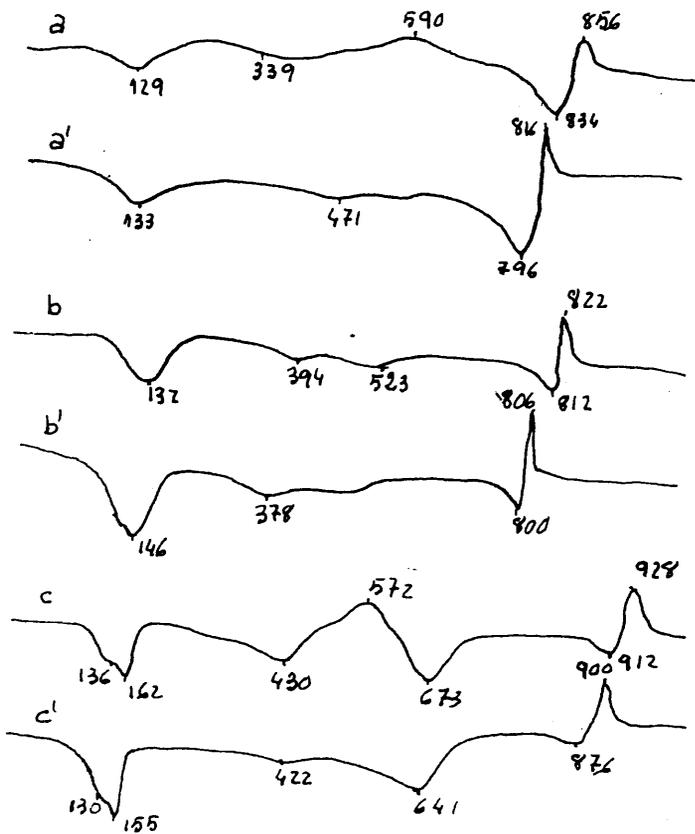


Fig. 78

En la Fig. 77 se dan las curvas de A. T. D. de los materiales antes del tratamiento con la solución de ClNH_2 . En la Fig. 78 se reproducen las curvas termodiferenciales de las muestras amónicas en atmósfera normal e inerte. Se puede observar lo siguiente: La montmorillonita presenta el marcado efecto exotérmico en la región de 500-600°C que desaparece en atmósfera inerte. Con vermiculita el efecto exotérmico existe pero es poco pronunciado, desapareciendo igualmente al operar en atmósfera de N_2 . Con sepiolita no se presenta efecto exotérmico en ninguno de los casos.

Parece pues conclusivo que el tipo de mineral de la arcilla juega un papel importante en la oxidación del amoniaco.

Con objeto de estudiar la influencia de los materiales (bloque y termopar) en contacto con la muestra, se realizaron las siguientes experiencias:

1) Para evitar el contacto de las muestras con el Ni del bloque, se introdujeron en los pocillos unos tubos de cuarzo de pared delgada y ajustada perfectamente a aquellos. El resultado obtenido, operando de este modo con la muestra amónica de montmorillonita se reproduce en la Fig. 79a. Se observa que el efecto exotérmico sigue apareciendo por lo que parece conclusivo que el Ni del bloque no afecta a la oxidación del amoniaco.

2) Para estudiar el efecto del termopar, se sustituyó el de Pt-Pt (10 % Rh) por otro de Fe-constantan. Se modificó la resistencia en serie con el galvanómetro, con objeto de obtener curvas con sensibilidad similar a la obtenida con el termopar de Pt-Pt(10 %Rh). En la Fig. 79b se reproduce el registro obtenido con la montmorillonita amónica. Se observa que la naturaleza del termopar tiene una acción específica, pues la oxidación con el de Fe-Constantan

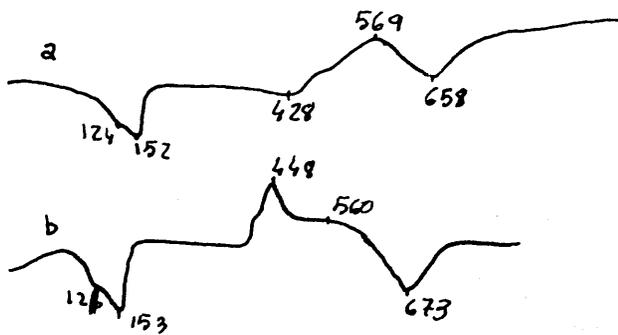


Fig. 79

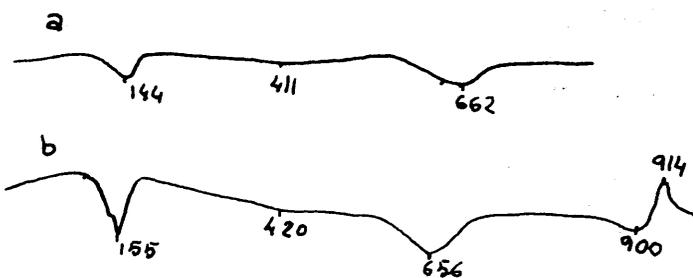


Fig. 80

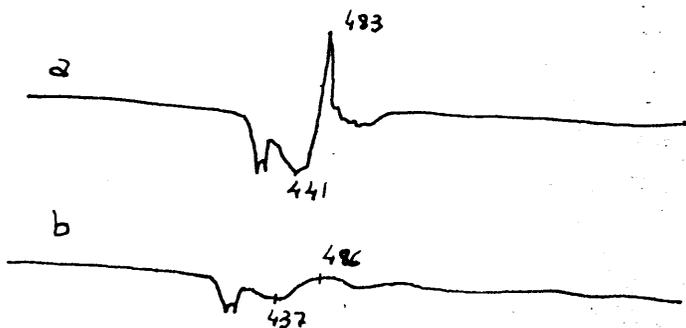


Fig. 81

se produce a menor temperatura y más bruscamente que con el termopar de Pt-Pt (10 % Rh).

A la vista de los resultados anteriores se efectuó otra experiencia que consistió en recubrir el termopar de Pt-Pt (Rh) con una delgada capa de cemento refractario (triángulo fundido alumina cement Nº 913. Preparado por Morganita Exports. Ltd. de Londres). En estas condiciones como se muestra en la Fig. 80a no apareció efecto exotérmico, aunque la baja conductividad térmica del cemento atenúa tanto la sensibilidad del registro que dicho resultado no es del todo conclusivo. Por ello en una nueva experiencia se opera recubriendo el termopar de Pt-Pt (Rh) con un depósito electrolítico de oro, que a más de ser buen conductor térmico no cataliza la oxidación del amoníaco. (Berkman y Mcrrrel, 1940). La curva obtenida en estas condiciones se reproduce en la Fig. 80b. Se observó claramente que no se produce efecto exotérmico alguno por lo que la acción del termopar parece decisiva en la oxidación del amoníaco desprendido en la descomposición térmica de la montmorillonita amónica.

Esta acción catalítica se manifiesta también sobre el amoníaco procedente de la descomposición de una sal amónica. Las Fig. 81a y b muestran como la oxidación desaparece cuando se recubre el termopar con cemento refractario.

Un avance de estos resultados, fué publicado por Martín Vivaldi, J. L. Girela y Fenoll (1963). Este mismo año apareció una comunicación de Ellis y Mortland (1963) en la que a la vista de los primeros resultados de Martín

Vivaldi et al (1959) y de Barshau (1952) con sales amónicas sugieren, -sin efectuar comprobación-, que es necesaria la existencia de Pt para obtener la oxidación del NH_3 desprendido por descomposición del NH_4^+ . Nuestras experiencias, como se ha indicado, hacen ver que si bien el Pt es efectivo, también lo es el Fe-constantan. (Constantan: 55 % Cu; 45 % Ni).

Hemos intentado una determinación del calor de descomposición de la muestra amónica a partir del efecto endotérmico correspondiente teniendo en cuenta la cantidad de NH_3 de cambio y la curva termogravimétrica. El cálculo resulta difícil por la circunstancia de que según Mackenzie (1957) y según determinaciones de Ellis y Mortland (1963) se desprende agua en la misma región de temperaturas que lo hace el amoniaco. Por ello ha sido necesario hacer una descomposición en varios picos tal como se indica en la Fig. 82 y tomar como amoniaco desprendido todo el que debe originarse a partir del NH_4 de cambio, ya que una estimación directa del amoniaco desprendido da resultados altos por no producirse inflexión alguna en la curva termogravimétrica. (Fig. 83) que permita separar claramente la pérdida de peso correspondiente al amoniaco y la debida al agua de hidroxilo.

Si se lee la pérdida de peso hasta la pequeña inflexión en a) el valor sale muy aproximado (16,6 mgr/gr. y el valor a partir del amonio de cambio debe ser 16.5 mgr) pero la elección de dicho punta(a) es casi arbitraria.

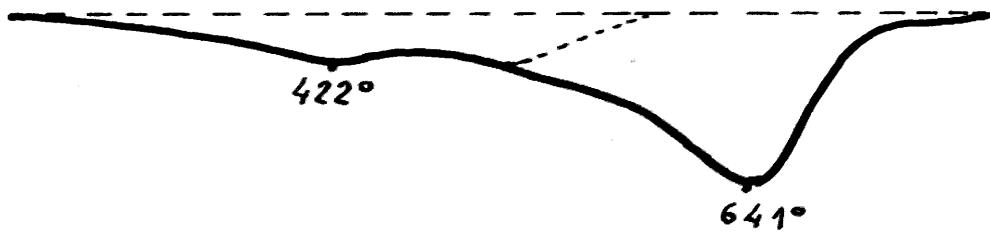


Fig. 82

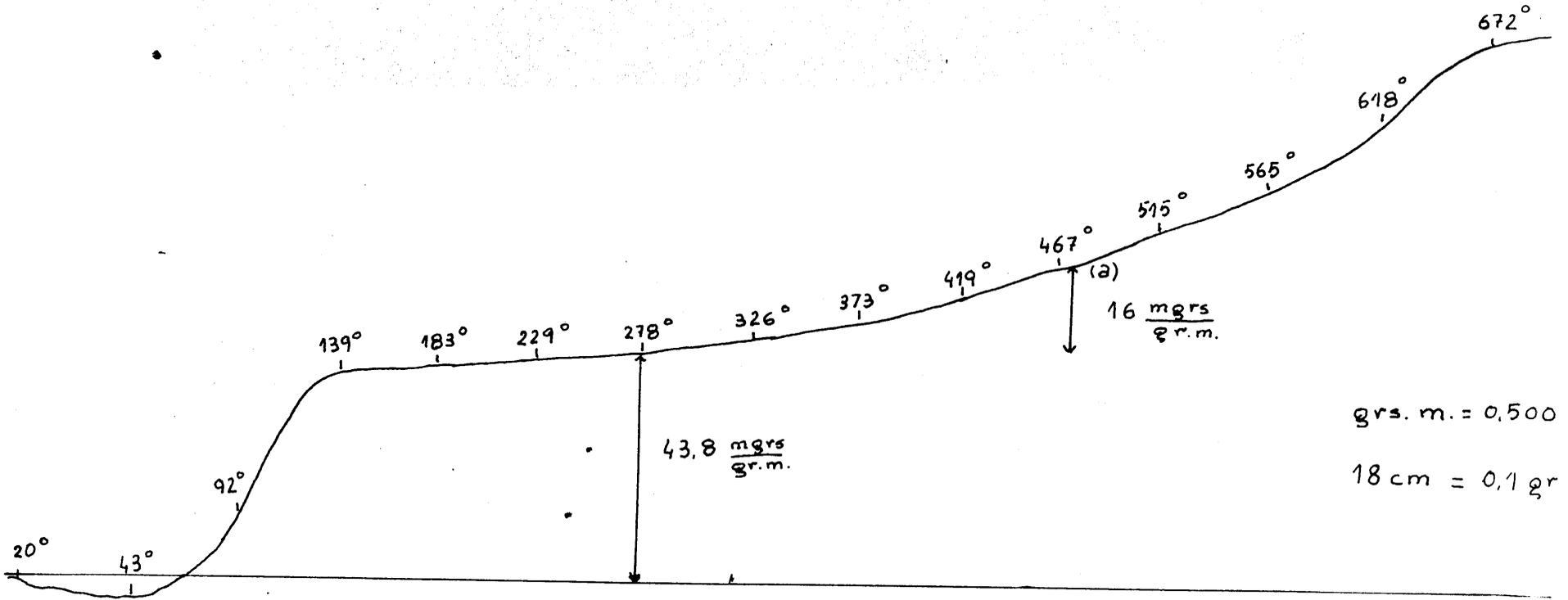


Fig 83

El valor encontrado por nosotros es de 30,6 kcal/mol ^{esta} en buena concordancia con el valor 35 kcal/mol, encontrado por Ellis y Mortland. Según estos autores el calor de la reacción $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$ es de 20,1 kcal/mol, justificando las 15 cal/mol como debidas al agua procedente de la deshidratación del $\text{Al}(\text{OH})_3$ que se forma en toda arcilla cuyo catión de cambio es el H.

Debe notarse la coincidencia entre los valores encontrados por Ellis y Mortland y por nosotros, habiendo operado con atmósfera de N_2 estática y flujo continuo de N_2 respectivamente, lo que contradice la afirmación de aquellos autores de la imposibilidad de hacer medidas cuantitativas cuando se emplea flujo continuo de N_2 .

En lo que concierne a las conclusiones relativas a la oxidación de las sustancias orgánicas interlaminares, existe poco acuerdo y las investigaciones realizadas no son lo suficientemente detalladas como para aclarar la complejidad del proceso (Allaway 19-48) (Bradley y Grim 1948) (Talibudeen 1952) (Byrne 1954). En general parece un rasgo común la aparición de un doble efecto exotérmico, el 1º de menor altura que el segundo.

Se han sugerido sin embargo diferencias en las curvas según se trate de un complejo de adsorción ^o de un complejo de cambio, (Bradley y Grim 1948) (Talibudeen 1952) en el sentido de que en el de adsorción falta el efecto ancho de alta temperatura correspondiente a la combustión de carbono y que por tanto en los complejos de adsorción la combustión se produce por debajo de 500-600. En efecto, también Ellis y Mortland, con butilamina en montmorillonita-Na obtienen curvas con dos efectos a 600 y 750 y Talibudeen con propana a 610 y 970g.

Creemos, sin embargo, que la forma de las curvas, incluso en los complejos de adsorción, depende de la cantidad de sustancia orgánica presente. Así, si bien en nuestras experiencias con montmorillonita, el complejo de E. G. presenta un solo efecto exotérmico a 300°C y con aminas y alcoholes dos efectos exotérmicos a unos 300 y 400°C respectivamente, -- cuando con estos últimos se opera sin desorción previa a vacío, es decir, con mayores cantidades de sustancia orgánica, aparecen efectos exotérmicos a temperaturas superiores a 500°C como en los complejos de cambio.

Finalmente, y aunque el estudio de la oxidación requiere una investigación más detallada, señalaremos algunas regularidades observadas en los complejos de adsorción en montmorillonita previamente desorbidos.

- 19) El catión de cambio, afecta la temperatura de oxidación al menos en -- aminas.
- 29) Las temperaturas de los máximos de oxidación decrecen con la longitud de la cadena carbonada para el 19 efecto y decrecen para el 29 efecto exotérmico como se aprecia en las gráficas de la Fig. 84 construida para el caso del catión Na.
- 39) Con el aumento en la longitud de la cadena aparecen tres efectos exotérmicos en lugar de dos, de modo más marcado en aminas y cuya temperatura en el pico crece a su vez con la longitud de la cadena carbonada.

**III. 8. - LAS CURVAS DE A. T. D. DE LOS COMPLEJOS ORGANICOS
DE ARCILLAS COMO METODO DE IDENTIFICACION.**

III-8 Las curvas de A. T. D. de los complejos orgánicos de arcillas como método de identificación.

Un estudio general de todas las curvas de A. T. D. obtenidas, permite observar dos hechos esenciales:

19) La existencia de una región de efectos endotérmicos alrededor de los 100-200°C que corresponde a la desorción de las moléculas orgánicas, cuya forma y temperatura de los efectos es función de la naturaleza del silicato, y para cada uno de ellos función del catión de cambio y de la naturaleza del reactivo orgánico empleado.

20) La existencia de un grupo de efectos exotérmicos debidos a la oxidación de las moléculas orgánicas adsorbidas, con una forma, en líneas generales, bastante parecida, consistiendo en un primer efecto a unos 250-300°C y un segundo más intenso a unos 350-400°C, aunque naturalmente en algunos casos existen notables diferencias.

Un análisis detenido de estas diferencias, así como la justificación de ellas y de otros efectos que aparecen en algunas curvas, requiere una serie de estudios complementarios por análisis elemental orgánico y cromatografía de gases, que están siendo abordados en la actualidad y que serán objeto de publicaciones posteriores. Podemos, sin embargo, hacer algunas consideraciones comparativas desde el punto de vista de la identificación de los silicatos utilizados formando complejos con las sustancias orgánicas empleadas.

En la Fig. 85 y 86 se han recogido algunas curvas con los distintos

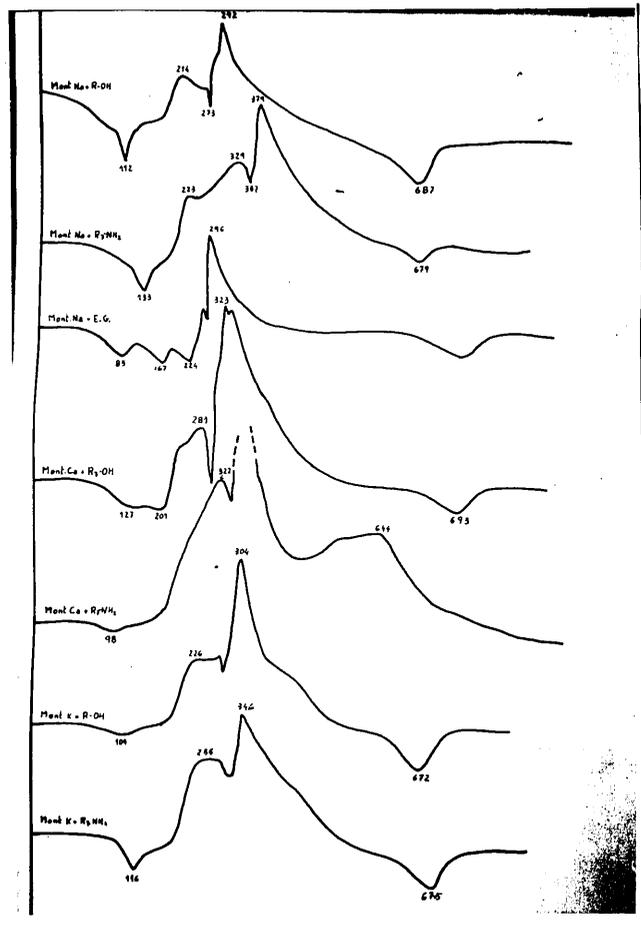


Fig 85

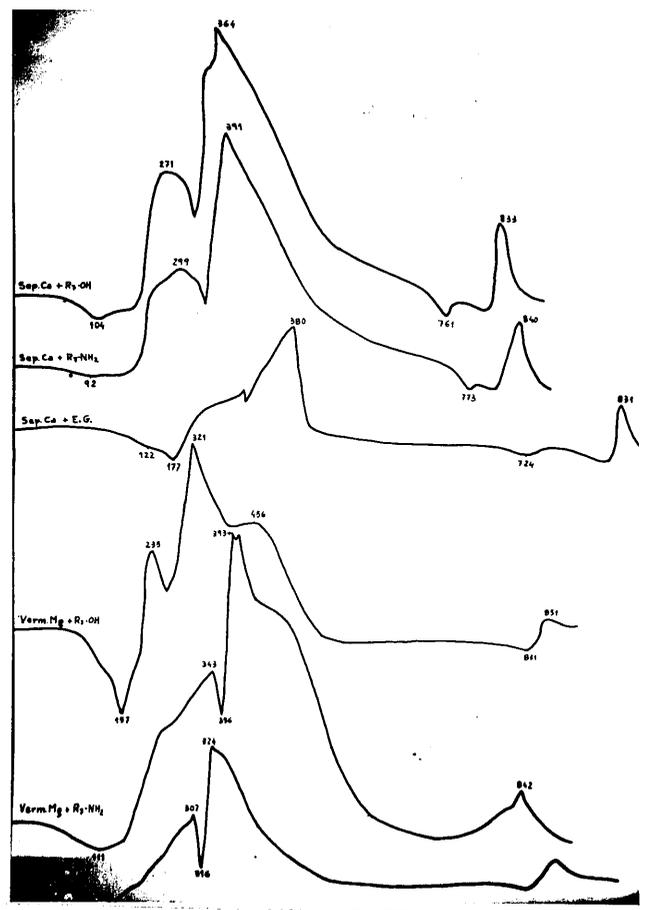


Fig 86

silicatos y con algunas de las moléculas orgánicas empleadas con objeto de obtener una visión comparativa de algunos de los hechos señalados que pueden observarse en más detalle examinando la totalidad de las curvas de A. T. D. obtenidas.

En sepiolita se observa que las curvas son muy semejantes con alcoholes y aminas, tanto en la zona de oxidación como en la de desorción, como corresponde a una situación similar para las moléculas orgánicas. El primer efecto exotérmico de las dos de oxidación resulta superior en los términos inferiores de las aminas en comparación con el caso de los alcoholes, probablemente debido a una oxidación del grupo amina. Al avanzar en la serie este efecto con alcoholes y aminas se hace equivalente al predominar el efecto de oxidación de la cadena carbonada sobre la de los grupos antes mencionados.

Con E. G. la zona de desorción es muy característica. Como la sepiolita da de por sí una curva muy suave con efectos poco acusados y por consiguiente de difícil identificación por A. T. D., la formación de complejos con una curva de A. T. D. típica y con efectos bastante acusados, puede ser de gran utilidad para su identificación. Añadamos a este respecto el pequeño efecto endotérmico a unos 740°C que sólo aparecen en la sepiolita formando complejos de inclusión con las moléculas orgánicas, efecto que por otra parte no se manifiesta en ninguno de los silicatos estudiados.

En vermiculita magnésica, la zona de desorción especialmente con alcoholes, es bastante característica, lo que unido a los tres efectos exotérmicos para los complejos con Hexanol, Heptanol y Octanol puede ser de gran utilidad para su identificación y ^{para su} diferenciación con otros silicatos, pues aunque la

montmorillonita-Na dá también tres efectos lo hace con las aminas y su forma es completamente diferente. Otro aspecto interesante es el efecto exotérmico de recristalización a unos 850°C de poca intensidad en la muestra no tratada que se intensifica notablemente en los complejos vermiculitas con aminas.

En cuanto a la montmorillonita las curvas más características y diferenciales son las que se obtienen con E.G. (montmorillonita sódica) y los de alcoholes con montmorillonita cálcica. La primera con sus tres efectos endotérmicos, -uno de ellos sensible a la proporción de E.G. -, (endotérmico a unos 170-180°C) y su efecto exotérmico agudo y solitario diferencia a la montmorillonita de manera sensible de todos los demás complejos y silicatos estudiados.

De especial interés es el caso de la montmorillonita-Ca con alcoholes ya que produce un doble efecto en la zona de desorción que no se presenta en ninguno de los casos estudiados y que resulta por tanto característico para la identificación de montmorillonita.

IV. CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

=====

1. - Las medidas calorimétricas por A. T. D. requieren una buena linealidad en las curvas respecto a la línea base y una sensibilidad reproducible. Para ello se requiere igual altura en los termopares de las muestras problema e inerte, un buen centrado axial del bloque en el horno y emplear las muestras diluidas con Al_2O_3 . En cuanto a la sensibilidad, debe operar se colocando las soldaduras de los termopares a la altura en que aquélla es máxima, con lo que además una pequeña modificación accidental en dicha altura no afecta prácticamente la sensibilidad del registro.
2. - El A. T. D. normalizado, como se indica en la conclusión anterior y calibrado convenientemente con sustancias de calor de reacción conocido, constituye un método calorimétrico que se utiliza por primera vez en la bibliografía para determinar calores de vaporización de sustancias orgánicas y de desorción de las mismas en complejos de adsorción con silicatos, relacionando estos resultados con la estructura de dichos complejos.
3. - Los calores de vaporización de alcoholes obtenidos por A. T. D. están en buena concordancia con los existentes en la bibliografía. Sin embargo en el caso de las aminas los resultados se afectan notablemente con la naturaleza del soporte inerte.
4. - La desorción térmica de E. G. del complejo con montmorillonita sódica se presentan en dos etapas correspondientes a la eliminación sucesiva de la primera y segunda monocapa, con una energía ligeramente superior para la segunda monocapa y en ambos casos notablemente superior al calor de vaporización del E. G. Cuando existe un exceso de E. G. respecto al quemisorbido el 2º efecto de la curva de A. T. D. aumenta proporcionalmente a dicho exceso, como ha sido demostrado al coincidir el calor en ese caso con el calor de vaporización del E. G. tendiendo la temperatura en dicho efecto a la de ebullición del E. G.
5. - En vermiculita magnésica, los calores de desorción de H_2O son muy superiores a su calor de vaporización. Las moléculas de la primera monocapa están más debilmente unidas que las de la monocapa restante. En ésta, la energía de unión de las moléculas directamente unidas al catión (3er efecto) es muy superior a la de las restantes de dicha monocapa.
6. - El solvato "vermiculita magnésica - H_2O " la desorción con vacío $<0,1$

mm. de Hg y P_2O_5 deja un complejo con una monocapa completa, lo que se confirma por la desaparición del primer efecto endotérmico en la curva de A. T. D. y por la energía de desorción deducida de los dos efectos que permanecen.

7. - En el complejo "vermiculita magnésica - E. G." la curva termoférrica presenta solo dos efectos endotérmicos en vez de los tres que presenta el solvato con H_2O . Al tratarse en el E. G. de un complejo de monocapa, dichos efectos corresponden a la desorción de las moléculas no ligadas y ligadas directamente al catión. El calor de desorción de aquellas es solo ligeramente superior al calor de vaporización del E. G. mientras que el de las unidas al catión es muy superior.
8. - El complejo "sepiolita cálcica - E. G." produce una curva térmica de desorción con un solo efecto endotérmico, lo que está de acuerdo con la situación de las moléculas en los canales. El calor de desorción es bajo y solo ligeramente superior al de vaporización del E. G.
9. - Los calores de desorción de E. G. en vermiculita, montmorillonita y sepiolita están en razón directa con la C.C.C. de cada uno de ellos, lo que indica que la energética del conjunto de las moléculas del solvato en función de la carga total del sistema.
Además, la importancia del enlace de las moléculas polares con los cationes queda claramente de manifiesto en estos complejos al comparar el calor de desorción en sepiolita (14,5 kcal/mol) y el del primer efecto en vermiculita (12,5 kcal/mol) con el calor de desorción del segundo efecto en vermiculita (51,5 kcal/mol) y el total en montmorillonita (50 kcal/mol).
10. - Las curvas de A. T. D. de los complejos de montmorillonita cálcica con alcoholes difieren, en la región de desorción térmica de las moléculas orgánicas, de las correspondientes a montmorillonita potásica y sódica, tanto en la intensidad como en la forma. La montmorillonita cálcica origina un doble efecto, mientras que la sódica y potásica presentan solo uno. Ello está de acuerdo con el hecho de que mientras la montmorillonita sódica y la potásica, poseen por término medio una molécula por cada catión monovalente, en la cálcica aún asignando dos moléculas a cada catión hay un excedente de moléculas cubriendo en conjunto toda la superficie del silicato.
11. - Los calores de desorción de alcoholes para la montmorillonita cálcica son superiores a los de la sódica y la potásica y crecen en todos los casos con la longitud de la cadena carbonada. Las rectas obtenidas poseen una ordenada en el origen proporcional a los potenciales iónicos de los cationes respectivos, lo que denota la importancia del enlace catión-grupo polar en la formación de complejos con alcoholes. En montmorillonita cálcica los ca-

lores de desorción correspondientes al segundo efecto, es decir, los del enlace "grupo polar-cación", son prácticamente independientes de la longitud de la cadena, con un valor del mismo orden que la ordenada en el origen para la recta del calor de desorción total.

12. - La curva de desorción térmica de alcoholes en vermiculita es semejante a la del hidrato a pesar de que aquéllos forman una monocapa. Los calores de desorción son superiores al caso de la montmorillonita, dada la mayor C.C.C. de aquélla.

Los calores de desorción de las moléculas libres crecen con la longitud de la cadena carbonada. Igual sucede con montmorillonita cálcica si solo se consideran los calores de desorción del primer efecto. Las restas obtenidas en ambos casos pasan por el origen ya que al tratarse de moléculas libres, para número de carbonos igual a cero no debe haber influencia del grupo polar.

13. - Los calores de desorción de alcoholes en sepiolita son muy bajos y en algunos casos inferiores a los de vaporización. El bajo valor de la C.C.C. justifica tanto los pequeños valores encontrados como el escaso crecimiento con la longitud de la cadena carbonada. Las anomalías negativas respecto a los calores de vaporización se deberán a la probable deformación de las moléculas al introducirse en canales de dimensión fija.

14. - Si se analizan comparativamente los resultados obtenidos en la desorción térmica de alcoholes en montmorillonita sódica, vermiculita magnésica y sepiolita cálcica se observa, como en el caso del E.G. que los calores de desorción siguen el orden $\text{vermiculita} > \text{montmorillonita} > \text{sepiolita}$.

15. - Los calores de desorción de aminas en montmorillonita presentan un gran número de diferencias respecto del comportamiento de los alcoholes, y de difícil interpretación con las determinaciones afectadas. Así, si bien en montmorillonita potásica y a pesar de la escasa solvatación se observa un aumento en el calor de desorción con la longitud de la cadena carbonada, en montmorillonita cálcica permanece prácticamente constante y en la montmorillonita sódica decrece. Por otra parte si bien los calores de desorción de la muestra sódica son algo superiores a los de la potásica, en el caso de la cálcica resultan muy pequeños e inferiores a los dos anteriores.

Desde la octilamina en adelante y para los cationes calcio y sodio, si se tiene en cuenta la energía de contracción desde los grandes espacios del solvato sin tratamiento térmico, se obtienen valores de desorción

muy elevados que permanecen prácticamente constantes al aumentar el peso molecular de las aminas.

16. - En vermiculita magnésica los calores de desorción deducidos de las curvas de A. T. D. para las aminas, crecen ligeramente al aumentar el peso molecular de las mismas. Desde la hexilamina, en la que las moléculas forman un complejo β , si se tiene en cuenta la energía de contracción, los calores de desorción sufren un aumento considerable, decreciendo entonces ligeramente con el aumento de la cadena carbonada.
17. - Los calores de desorción en los complejos de sepiolita con aminas, se comportan como los alcoholes, aumentando con la longitud de la cadena carbonada y presentando algunas anomalías negativas respecto a los calores de vaporización.
18. - En numerosos casos los calores de desorción son inferiores a los de vaporización si no se tiene en cuenta la energía de contracción de la red. Ello indica que para obtener valores significativos en el cálculo de las energías de enlace a partir de calores de inmersión o desorción, es preciso conocer el estado de hinchamiento inicial y final del silicato. Los calores de inmersión de la bibliografía son por tanto en muchos casos números no comparables ya que no se ha tenido en cuenta el tipo de solvato formado, que es función del líquido empleado y del catión de cambio.
19. - Con cationes sodio y potasio, las energías de enlace, superiores a 20 kcal/mol e inferiores a 100, denotan un estado de quemisorción; en algunos casos, con montmorillonita cálcica y vermiculita magnésica, los valores de las energías de desorción entre 100 y 150 kcal/mol caen dentro de las energías correspondientes a un fuerte enlace químico. En sepiolita, por el contrario, con energía de desorción inferiores y hasta de 10 kcal/mol corresponden a una adsorción de tipo físico. Esto, unido a la variación lineal de los calores de desorción en kcal/mol en montmorillonita con los potenciales iónicos, pone una vez más de manifiesto la importancia del catión de cambio en la energética de los complejos orgánicos de silicatos.
20. - De las cantidades de moléculas orgánicas retenidas por los silicatos estudiados y del estudio de los mismos por A. T. D. y rayos X se deduce que los alcoholes montmorillonita potásica, cálcica y sódica las moléculas se interlaminan yaciendo sobre su superficie $\alpha_1 \beta$, con una solvatación regular en todas las láminas para el caso del calcio y con solo el 70 y el 50 % respectivamente de las mismas para los casos del sodio y potasio. Existen por tanto diferencias estructurales en las láminas de un mismo cristalito, que se acusan tanto más cuanto menor es el potencial iónico del catión.

Cuando los complejos con R_6-OH no se someten a desorción previa al calentamiento, en algunos cristales de la montmorillonita cálcica las moléculas de alcohol se verguen en el espacio interlaminar y en montmorillonita potásica y sódica, desaparecen las interestratificaciones solvatándose todas las láminas de los cristalitas.

21. - Los alcoholes después de la desorción ocupan toda la superficie en montmorillonita cálcica mientras que con la sódica y la potásica las láminas solvatadas no se cubren totalmente. El número de moléculas por catión en la muestra cálcica tiende al valor 2 mientras que en las muestras sódica y potásica lo hacen al valor 1, referido el cálculo a los cationes de las láminas solvatadas.

22. - Los solvatos de montmorillonita potásica con aminas hasta decilamina y de montmorillonita cálcica y sódica hasta heptilamina inclusive, son similares a los formados con los alcoholes, situándose las moléculas entre los espacios interlaminares y yaciendo horizontalmente sobre los planos $\alpha_1\beta$, por lo que son válidas las conclusiones citadas anteriormente, (20 y 21) para los alcoholes.

Con los términos octilamina hasta decilamina ambos inclusive en montmorillonita cálcica y sódica, las moléculas permanecen erguidas (formando dobles cordones moleculares con las moléculas inclinadas y sus grupos polares orientados hacia los puntos de mayor densidad de carga de la red, ya que su posición es función de la situación de dichos puntos activos (cationes y cargas negativas), para los que se supone una distribución hexagonal, con los cationes alojados en los huecos exagonales para la montmorillonita sódica, o en el plano de simetría del solvato para la montmorillonita cálcica.

Cuando el complejo con R_6-NH_2 no se somete a desorción previa, la situación de las moléculas no se afecta en montmorillonita cálcica respecto a la misma desorbida, pero en la montmorillonita potásica, no sólo desaparece la interestratificación si no que las moléculas dejan su situación planar para formar cristales con dos tipos de complejos de moléculas erguidas, en doble capa y en monocapa, indicando de nuevo irregularidades estructurales en los cristales.

23. - Para las aminas en situación plana, recubren la superficie de igual modo que los alcoholes e igual sucede respecto al número de moléculas por catión. No obstante cuando se forman los complejos β el número de moléculas tiende a 4 por catión calcio y solo dos por catión sodio, es decir a 2 cationes por carga.

24. - En los solvatos desorbidos de vermiculita con alcoholes y aminas las moléculas se sitúan, como en montmorillonita, en forma de monocapa plana, yaciendo según los planos $\alpha_1\beta$, salvo en el caso de las aminas desde el término R_6-NH_2 con el que se forman complejos tipo β .

Cuando se forman monocapas planas las moléculas orgánicas cubren prácticamente toda la superficie del silicato, con lo que el número de moles asignables al catión es la mitad que en el caso de la montmorillonita.

Los complejos β son similares a los de montmorillonita, salvo que los términos R_6-NH_2 y R_7-NH_2 quedan verticales y los restantes inclinados, pero con inclinación variable como si los dobles cepillos moleculares se adaptasen a una distancia fija de equilibrio entre las láminas.

25. - Las conclusiones 20, 22 y 24 confirman la labilidad de los complejos orgánicos de montmorillonita y vermiculita con aminas y alcoholes normales y por consiguiente las diferentes situaciones de las moléculas según el método de preparación y el tratamiento posterior. Operando con el catión conveniente (potasio por ejemplo en montmorillonita) y preparados los complejos con -- aminas y alcoholes, con y sin desorción posterior pueden ponerse de manifiesto las diferencias estructurales entre láminas de un mismo cristalito.
26. - De acuerdo con el punto de vista mantenido respecto a la importancia de los cationes en la formación de complejos, llegamos a la conclusión de --- que también en los complejos β , al menos después de la desorción, la situación de las moléculas no viene gobernada por los puentes H como ha -- sugerido Brindley, ni las moléculas se doblan como ha sugerido MacEwan, sino que se inclinan para adaptarse a la simetría de las cargas de la red.
27. - En sepiolita cálcica los alcoholes y aminas se sitúan como el E. G. en forma de dobles cordones moleculares a lo largo de los canales internos y de los que en forma de indentaciones constituyen la superficie externa, cubriendo totalmente las superficies interna y externa.
28. - La desorción de alcoholes, aminas y etilen glicol sirve perfectamente para estimar la superficie interna y externa de sepiolita, con tal de ajustar los cálculos como si se tratase de un silicato laminar solvatado en monocapa y admitir que sobre la solvatación indicada anteriormente se forma una monocapa completa de moléculas orgánicas envolviendo todo el cristal.
29. - Se demuestra por primera vez en la bibliografía que el NH_3 se oxida catalíticamente por el termopar al desorberse de la arcilla, viéndose influenciada dicha oxidación no solo por la naturaleza del termopar sino también por el tipo de arcilla que sirve de soporte.

Las curvas de A. T. D. de los complejos de adsorción estudiados presentan todos efectos exotérmicos que se eliminan operando en atmósfera de nitrógeno, por lo que deben atribuirse a procesos de oxidación de la materia orgánica desorbida.

30. - La forma de las curvas de A. T. D. de los complejos de adsorción pone de manifiesto la descomposición de los mismos en dos procesos esenciales: desorción térmica de las moléculas orgánicas y oxidación posterior de las mismas.

Dichos procesos presentan analogías y diferencias que dependen de los silicatos estudiados, de los cationes de cambio y de las moléculas orgánicas empleadas. Por consiguiente las curvas de A. T. D. de los complejos orgánicos de silicatos pueden ser en algunos casos de gran utilidad en la identificación de dichos silicatos, e incluso del complejo de cambio.

III. VI. - APENDICE

APENDICE IEnergía de contracción. - (van Olphen, 1963)Debido a fuerzas
electroestáticasDebido a fuerzas de
van der Waals

$$T = \frac{2 \pi \sigma^2}{\epsilon} (R - r) + \frac{A}{48 \pi} \left[\frac{1}{d^2} - \frac{1}{(d + \frac{\delta}{2})^2} - \frac{2}{(d + \frac{\delta}{2})^2} \right]$$

$$\sigma = \text{densidad de carga} \begin{cases} = 3 \times 10^4 \text{ ues/cm}^2 \text{ para montmorillonita} \\ = 5,2 \times 10^4 \text{ ues/cm}^2 \text{ para vermiculita.} \end{cases}$$

 ϵ = constante dieléctrica = 3

R = separación entre láminas.

r = separación entre láminas al contraer.

A = constante de van der Waals, $\sim 10^{-12}$

d = distancia media entre las superficies.

 δ = espesor de la lámina unidad = $6,5 \text{ \AA}$

Así, para la montmorillonita, la energía de contracción desde por ejemplo 17 \AA a $13,6 \text{ \AA}$ es:

a) debido a fuerzas electrostáticas.

$$E_1 = \frac{2 \pi \sigma^2}{\epsilon} (r_{17} - r_{13,6}) = \frac{2 \times 3,14 \times (3 \times 10^4)^2}{3} \times 3,4 \times 10^{-8} =$$

$$= 64 \text{ erg/cm}^2 = 15,37 \times 10^{-7} \text{ cal/cm}^2.$$

Teniendo en cuenta que un gramo de montmorillonita tiene 810 m^2 ,1 cm^2 equivale a $1 / 0,8 \times 10^{-7}$ gra.

luego

$$E_1 = 15,37 \times 10^{-7} \text{ cal/cm}^2 \times 0,8 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{gr.} = \underline{12,3 \text{ cal/gr.}}$$

b) debido a fuerzas de van der Waals.

Para 17 \AA

$$V_{17} = \frac{10^{-12}}{150,72} \times \frac{1}{10^{-16}} \left[\frac{1}{\left(\frac{17-6,6}{2}\right)^2} + \frac{1}{\left(\frac{17-6,6}{2} - 6,6\right)^2} - \frac{2}{\left(\frac{17-6,6}{2} - 3,3\right)^2} \right] =$$
$$= \dots = \underline{0,209 \text{ cal/gr.}}$$

Para $13,6 \text{ \AA}$

$$V_{13,6} = \dots = \underline{0,609 \text{ cal/gr.}}$$

Por tanto $V_{13,6} - V_{17} = 0,398 \text{ cal/gr.}$ y por consiguiente

$$E_{13,6}^{17} = 12,29 - 0,398 = \underline{12,688 \text{ cal/gr.m.}}$$

APENDICE II
=====

La vermiculita magnésica en equilibrio de atmósfera de sulfúrico al 50 % posee el 14,28 % de agua, lo que representa 7,38 moléculas de agua por medio mol de vermiculita. Ese 14,28 % de acuerdo con Walker y Cole (1957) están repartidos del siguiente modo:

1/5 de las moléculas ligadas al cation	0,48 %
3º efecto. 1,25 moléculas ligadas al catión.....	2,42 %
2º efecto. 2,5 moléculas no ligadas al catión, en monocapa	4,84 %
1º efecto 3,38 moléculas de la 2ª monocapa	<u>6,54 %</u>
	14,28 %

Las moléculas de agua del segundo efecto liberan 1040 cal/gr. según se ha visto en el apartado III.5.2. Por lo tanto las cantidades de agua que no han sido eliminadas con vacío y P_2O_5 (Tabla 87) representan un número de calorías (columna 7) que habrá que deducir de las de los efectos endotérmicos en las curvas de A. T. D. correspondientes.

TABLA 87

<u>Muestra (x)</u>	<u>(1) en %</u>	<u>(2) en %</u>	<u>(3) en %</u>	<u>grs. m.</u>	<u>grs. H₂O</u>	<u>Calorías</u>
V ₁	10,22	4,06	0,16	0,073	0,11x10 ⁻³	0,103
V V ₂	10,32	3,96	0,06	0,061	0,03 "	0,037
V ₃	10,42	3,86	-0,04	-	-	-
V ₄	10,12	4,16	0,26	0,070	0,18 "	0,189
V ₅	9,92	4,36	0,46	0,071	0,32 "	0,338
V ₆	10,02	4,26	0,36	0,075	0,27 "	0,280

(1) Porcentaje de pérdida de agua en vacío menor de 0,1 mm. de Hg y presencia de P₂O₅ a partir de muestra en equilibrio de atmósfera de SO₄H₂ al 50 % .

(2) Porcentaje de agua que queda en la muestra después de la desorción, a vacío.

(3) Diferencias entre los valores de la columna anterior y el valor teórico del agua que debe quedar correspondiente a las moléculas ligadas al catión (3,90 %).

(x) V₁, V₂, etc. son las muestras que se trataron posteriormente con propanol, butanol, etc.

IV - IL - AGRADECIMIENTO

AGRADECIMIENTO

=====

Una gran parte de este trabajo, no se hubiera podido realizar sin la colaboración de numerosas personas.

Agradezco, especialmente, la colaboración desinteresada de todos mis compañeros de trabajo, por el continuado consejo y ayuda que me han prestado durante la realización de este trabajo.

V. II. - BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

=====

- 1.- ALLAWAY, W.H. (1948). - D. T.A. of clays treated with organic cations as an aid in the study of soil colloids; Soil. Sci. Soc. Am. Proc. 13, 183-188.
- 2.- ANDERSON, M.S. y MATTSON, S. (1926). - Properties of soil colloidal material: U.S. Dept. Agr. Bull.; pág. 1452.
- 3.- ANDERSON, M.S. (1929). - The influence of substituted cations on the properties of soil Colloids; J. Agr. Research. - 38 .565-584.
- 4.- ARAGON, F.; CANO RUIZ, J. y MACEWAN, D.M.C. (1959). - tipe inter-lamellar sorption complexes. - Nature. - 183, 740-741.
- 5.- ARAGON, F. y MACEWAN, (1965). - Sorption of organic molecules by graphite acid and methylated graphitic acid: A preliminary study. Kolloid Zeitschrift. 203, 36-42.
- 6.- BARRALL, E.M. y ROGERS, L.B. (1962). - D. T.A. of organic compounds effects of diluting agents. - Anal. Chem. 34, 1106.
- 7.- BARRALL, E.M. (1962). - D. T.A. of organic samples effects of geometry and operating variables. - Anal. Chem. 34, 1101.
- 8.- BARRALL, E.M.; GARNET, J.F.; PORTER, R.S. y JOHNSON, J.F. (1963). - D. T.A. apparatus, - Anal. Chem. - 35, 1837.
- 9.- BARRALL, E.M.; PORTER, R.S. y JOHNSON, J.F. - (1964). - Calorimetric studies by D. T.A. - Anal. Chem. - 36, 2172.

- 10.- BARRALL, E.M. y ROGERS, L.B. (1964). - Improved precision of calorimetric measurements by D.T.A. - Anal. Chem. - 36, 1405.
- 11.- BARRER, R.M. (1944). - Zeolitas as absorbents and molecular sieves. - Annual Reports of the Chem. Soc. - 41.
- 12.- BARRER, R.M. ; IBBITSON, D.A. (1944). - Occusion of hydrocarbons by shabazite and analizite. - Trans. Faraday. Soc. - 40, 195-206.
- 13.- BARRER, R.M., IBBITSON, D.A. (1944). - Kineties of formations of zeolitic soild solutions. - Trans. Faraday Soc. - 40, 206-216.
- 14.- BARRER, R.M. (1949). - Molecular sieve action of solius. - Quarterly Reviews of the Chem. Soc. - III nº 4.
- 15.- BARRER, R.M. (1949). - Adsorption at cinetique heterogene. - Colloque Inter. du C.N.R.S. - 19, 27
- 16.- BARRER R.M y MACLEOD D.M. (1954). - Intercalation and sorption by montmorillonite. - Teans. Faraday Soc. - 50, nº 381, 980-989.
- 17.- BARRER R.M y MACKENZIE, N. (1954). - Sorption by attapulgite. Part I. Availability of intraocrystallinic channels. - J. Phys. Chem. 58. 560-568.
- 18.- BARRER, R.M. ; MACKENZIE, N. y MACLEOD, D.M. (1954). - Sorption by attapulgite. Part II. Selectivity shown by attapulgite, spiolite and montmorillonite for n-paraffins. - J. Phys. Chem. 58. 568-572.
- 19.- BARRER, R.M. y MACLEOD, D.M. (1955). - Activation of montmorillonite by ion exchange and sorptions complexes of tetra-alkil-ammonium montmorillonites. - TransFaraday. Soc. - 51, 393.

- 20.- BARRER, R. M. y MACLEOD, D. M. (1955). - Sorption complexes of tetra-alkyl-amonium montmorillonites. - Trans. Faraday Soc. - 51, 1290-1300.
- 21.- BARRER, R. M. y REAY, J. S. S. (1957). - Interlamellar sorption by montmorillonite. - Proc. Intern. Congre. Surface Activity. 2nd. London. - 79-89.
- 22.- BARRER, R. M. y REAY, J. S. S. (1957). - Sorption and intercalation by methylammonium montmorillonites. - Trans. Faraday Soc. - 53, 417.
- 23.- BARSHAD, I. (1950). - The effect of the interlayer cations on the expansion of the mica type of cristal lattice. - Am. Min. 35, 225-238.
- 24.- BARSHAD, I. (1952). - Factors affecting the interlayer expansion of vermiculite and montmorillonite with organics substances. - S. S. S. Proc. 16, 176-182.
- 25.- BAVER, L. D. (1929). - The effect of the amount and nature of exchangeable cations on the structure of a colloidal clay. - Missouri Agri. Expt. Sta. Res. Bull. pág. 129.
- 26.- BAVER, L. D. y WINTERKORN, H. (1936). - Sorption of liquids by soil colloids II. - Soil Science. 40, 403-418.
- 27.- BECK, C. W. y BRUNTON, G. (1960). - X-Ray and infrared data on hectorite-guanidines and montmorillonite-guanidines. - Clays and Clay Minerals, 8a, 22-28.
- 28.- BEHREND, W. U. (1935). - The relation between the surface hygroscopicity and heat of wetting of soils. Z. Pflanzenernähr Düngung Bodenk. 40, 255-309.

29. BERGER, G. (1941). - The structure of montmorillonite. Chem. Weekblad. 38, 42-43.
30. BRADLEY, W.F.; GRIM, R.E. y CLARK, G.L. (1937). - Behaviour of montmorillonite upon wetting (use of oriented layers), Z. Kristallog. 97, 216-222.
31. BRADLEY, W.F. (1945 a) Molecular associations between montmorillonite and some organic liquids. Amer. Chem. Soc. 67, 5-12.
32. BRADLEY, W.F. y GRIM, R.E. (1948). - Colloid properties of layer silicates J. Phys. Colloid Chem. 52, 1404-1413.
33. BRADLEY, W.F.; ROWLAND, R.A.; WEISS, E.J. y WEAVER, C.E. (1958). - Temperature stabilities of montmorillonite and vermiculite-glycol complexes. Clays and Clay Min. 5a, Conf. 348-355.
34. BRADLEY, W.F. y SERRATOSA, J.M. (1960). - A discussion of water content of vermiculite. Clays and Clay Min. 7^a Conf. 260-270.
35. BRADLEY, W.F.; WEISS, E.J. y ROWLAND, R.A. (1963). - A glycol-sodium vermiculite complex. - Clays and Clay Min. 10^a, Conf. 117-122.
36. BRAGG, L. (1965). - Crystal structure of minerals. - G. Bell and Sons. Ltd.
37. BRAUNER, K. y PREISINGER, A. (1956). - Structure of sepiolite. - Min. Petrog. Nitt. 6, 120-140.
38. BRINDLEY G.W. (1953). - Structural aspects of the mineralogy of Clays Ceramics. A simposium. pág. 15-59.
39. BRINDLEY, G.W. y HOFMANN, R.W. (1962). - Oriented and packing of aliphatic chain molecules on montmorillonite. - Clays and Clay Min. 9^a, Conf. 546.

- 40.- BRINDLEY, G. W. (1965). - Complexes of primary amines with montmorillonite and vermiculite. - Clay Min.
- 41.- BROWN, G. (1961). - The X-Ray identification and crystal structures of clay minerals. - Mineralogical Soc. (Clay Min. Group).
- 42.- BRUNTON, G. y TETTENHORST, R. y BECK, C. W. (1963). - Montmorillonite-polyalcohol complexes. Part II. Clays and Clay Min. 11^a Conf. 105-116.
- 43.- BYRNE, P. J. S. (1954). - Some observations on Montmorillonite organic complexes. - Clays and Clay Min.
- 44.- CAILLERE, S.; GLASSER, R.; Esquevin y Henin, S. (1950). - Preparation of $14 \overset{g}{\text{Å}}$ and $17 \overset{g}{\text{Å}}$ halloysite. - C.R. Accad. Sci. 230, 308-310.
- 45.- CALVET, R. (1963). Mise au point bibliographique: les complexes organiques des Argiles. - Ann. Agron. 14, 31-117.
- 46.- CANO RUIZ J. y MACEWAN, D. M. C. (1955). - Nature of Calcium sulphate gels in ethylene glycol. - Nature. - 176, 1169.
- 47.- CANO RUIZ, J. y MACEWAN, D. M. C. (1955). - Interlamillar sorption complexes of graphite and with organic substances. - Nature, 176, 1222-1223.
- 48.- CANO RUIZ, J. y MACEWAN, D. M. C. (1956). - Interlamellar organic complexes of graphite acid. A preliminary study. - 3^a Reunión Intern, React. en Estado Sólido, 1, 227-243.
- 49.- CANO RUIZ, J. y RAMIREZ GARCIA, A. (1960). - Acerca del ácido grafitico y sus complejos interlaminares. - An. R. S. E. de Fis. Chim. LVII B. 165-172.

50. CARTHEW A. R. (1955). - Use of piperidine saturation in the identification of clay minerals by differential. - *Soil Science*. 80, nº 5, 337-347.
51. CORNET (1950). - Expansion of montmorillonite. - *J. Chem. Phys.* 18, 623-626.
52. CRAMER, F. (1951). - Inclusion compounds I. Addition compounds of cycloanyloses. - *Chem Ber.* 84, 851-4.
53. CRAMER, F. (1952). - Einshly verbindongen (combinaciones de oclusion). - *Angewandte Chemic.* 64, 437-47.
54. CHESSICH, J. J.; ZETTLEMOYER, A. C. (1956). - Studies of the surface chemistry of silicate minerals IV adsorption and heat of wetting measurements of attapulgite. *J. Ph. Ch.* 60, 1181-1184.
55. DAVID, D. J. (1964). - Determination of specific heat and heat of fusion by D. T. A. study of theory and operating parameters. - *Anal. Chem.* 36, 2162.
56. DEVEL, H.; HUBER, G. y IBERG, R. (1950). - Organic derivation of Clay Minerals. - *Helv. Chim. Ac.* - 33, 1229-32.
57. DEUEL, H.; HUBER, G. (1951). - Organic derivatives of clay minerals. II Alcoxy alkyl and aryl derivatives of montmorillonite. - *Helv. Chim. Ac.* 34, 1697-1701.
58. DEUEL, H.; HUBER, G. y GÜNTARD, H. S. H. (1952). - Organic derivatives of clays minerals II Phenyl Montmorillonite. - *Helv. Chim. Ac.* 35, 1799-1802.
59. DEUEL, H. (1952). - Organic derivatives of clay minerals. - *Clay Min. Bull.* 1, 205-214.

- 60.- DEUEL, H.; IBERG, R. (1953). - Organic derivatives of clay minerals IV. Differential thermal analysis of phenyl montmorillonite. - *Helv. Chim. Acta.* 36, 808-810.
- 61.- DYAL, R. S. y HENDRICKS, S. B. (1950). - Total surface of Clays in polar liquids as a characteristic index. - *Soil Sci.* 69, nº 6, 421-432.
- 62.- DYAMOND, S. y KINTER, (1958). - Surface areas of clay minerals as derived from measurement of glycerol retention. - *Clay and Clay Min. Pub* 566, 334-347.
- 63.- ELLIS, B. B., M. M. MOSTLAND (1962). - A comparison of two methods of determining heats of reactions by differential thermal analyses. - *An. Min.* 47, 371-378.
- 64.- ELLIS, B. G. MORTLAND, M. M. (1963). - Heats of desorption of ammoniac and simple organic materials from bentonite. *S. S. S. Proc.* 27, 21-25.
- 65.- ENDELL, K. W.; LOSS, H.; MEISCHEIDEN y BERG, V. (1938). - Ueber Zusammenhang zwischen wasseraushalt der tonminerale und boden physikalischen Eigenschaften. - *Ints. dent. Forsh Bodenmechank.* 5.
- 66.- EKKA, E. y FRIPIAT, J. J. (1957). - Etude des groupes hydroxyles de surface de la kaolinite, II Variation de la capacité d'échange de bases de la naolinite en fonction du pH. - *Pedologie*, VII, 51-58.
- 67.- FOSTER, M. D. (1951). - Exchangeable magnesium in montmorillonite. *An. Min.* 36, 717-730.
- 68.- FREUDENBERG, F. y CRAMER, (1950). - Schardinger dextons from starch. *Chem. Berit.* 83, 296-304.

69. FRIPIAT, J. J.; CHAUSSIDON, J. y TOVILLAUX, R. (1960). - Study of dehydration of montmorillonite and vermiculite by infrared spectroscopy. - J. Ph. Ch. - 64, 1234-1241.
70. GALLAVAV, R. C. (1959). - Bulb-breaking correction for heats of wetting determinations. - B. J. Appl. Physics. 10, 398-9.
71. GLAESER, R. (1949). - On the mechanism of formation of montmorillonite-acetone complexes. - ~~May~~ Min. Bull. 1, 88-90.
72. GLAESER, R. C. (1951). Complexes montmorillonite-corp^s organiques en phase v^v vapeur. Isothermes de desorption des complexes montmorillonite - acetone et montmorillonite-2-propanol. - Memorial des Services Chimiques de l'Etat. Fasc. 1, T. XXXVI, 89-76.
73. GLEASER, R. (1951). - Sur la retention de molecules organiques par la montmorillonite. Memorial des Services Chimiques de l'Etat, Fasc, 2 T. XXXVI, 179-181.
74. GLAESER, R. y MERING, J. (1953). - Les proprietes des associations organo-argéleuses. - Cong. Geol. Intern. XVIII, 117-121.
75. GLEASER, R. (1954). - Complexes organo-argileux et rôle des cationes échangeables. - These Paris.
76. GLAESER, R. y MERING, J. - (1954). - Isothermes d'hydratation des montmorillonites Bi-ioniques (Na, Ca). - Clay Min. Bull. II, 188-193.
77. GONZALEZ GARCIA, S. y DIOS CANCELA, (1965). - Calores de inmersión de la montmorillonita en líquidos polares. - Anales F^a y Q^a LXI-B -
Anales F^a y Q^a
p. 1073.

- 78.- GREENE-KELLY, (1955). - Sorption of aromatic organic compounds by montmorillonite. - J. Orientation studies. Trans of the Faraday. Soc. 51, 412-424.
- 79.- GREENE-KELLY (1955). - Sorption of aromatic organic compounds by montmorillonite. II Packing studies with pyridine. - Trans. of the Faraday Soc. 51, 425-430.
- 80.- GREENE-KELLY (1956). - Sorption of saturated organic compounds by montmorillonite. - Trans. Faraday Soc. - 52, 1281-6
- 81.- GREENE-KELLY y GALLAVAN (1957). - A micro-calorimeter for clay mineral study. Clay Min. Bull. 3, 170.
- 82.- GREENE-KELLY, (1962). - Change densities and heats of immersion of some clay minerals. - Clay Min. Bull. 5, nº 27, 1-8.
- 83.- GREENE-KELLY, (1963). - Birrefringencia of clay mineral complexes. Clays and clay min. 10ª Conf. 469-475.
- 84.- GRIM, R. E. (1953). - Clay Mineralogy. - Mc Graw-Hill Book Co. Inc.
- 85.- GRUDEM, A. (1954). - Vermiculite structure. - Hande svensk Farskn Inst. Cement. nº 22
- 86.- GUTIERREZ RIOS, E. y MARTIN VIVALDI, J. L. (1949). - Hidratación de silicatos de estructura laminar con cationes de cambio. - Anal. Edaf. y Fis. Veg. VIII nº 3, 289-366.
- 87.- GUTIERREZ RIOS, E. y GALACHE, M. (1961). - Complejos interlaminares de montmorillonita con sustancias orgánicas. - Tesis Doctoral Madrid.

- 88- GUTIERREZ RIOS, E. y RODRIGUEZ, Aurora. (1961), Complejos interlaminares de montmorillonita con acetona. - R.S.E. de Fis. y Quim. 57 B, 117-130.
- 89- HARMON, C.B. y FRAULINI, F. (1940) Properties of kaolinite as a function to its particle size. - J. Am. Chem. Soc. 23, 252-258.
- 90- HAXAIRE, E. y BLOCH, J.M. (1956). - Sorption de complexes organiques azotés par la montmorillonite etude du mecanisme. - G.F. de Arcilles. VIII. nº 3. 17.
- 91- HENDRICKS, S.B. y JEFFERSON, M.E. (1938). - Hydratation of clay minerals Amer. Min. 23, 863-875.
- 92- HENDRICKS, S.B.; NELSON, R.A. y ALEXANDER, L.T. (1940). - Hydratation mechanismo of the clay mineral montmorillonite saturated with various ions. - J. Am. Chem. Soc. 62, 1457-1464.
- 93- HENDRICKS, S.B. (1941). - Base exchange of the clay mineral montmorillonite for organic cations and its dependence upon adsorption due to van der Waals forces. - J. Phys. Chem. 45, 65-81.
- 94- HENDRICKS, S.B. y TELLER, E. (1942). - X-Ray interference in partially ordered layer lattices. - J. Chem. Phys. 10, 147-167.
- 95- HOFMANN, V. y BILKE, W. (1936). - Innez kristalline Quellung des montmorillonits. - Kolloidztschr. 77, 239-251.
- 96- HOYOS DE CASTRO, A.; GONZALEZ GARCIA, F. y MARTIN VIVALDI, J.L. - (1950). - Acerca de la constitución y propiedades de una vermiculita de Beni-Buxera. - Anal de la R.S.E. de Fis. y Quim. XLVI-E 717.

97. JANERT, H. (1934). - The application of heat of wetting measurements to soil research problems. - J. Agri. Sci. 24, 136-150.
98. KEAY, J. y WILD, A. (1961). - Hydratation properties of vermiculite. - Clay Min. Bull. 4, 221-228.
99. KEENAN, A. G. ; MOONEY, R. W. y WEAD, L. A. (1951). - The relation between exchangeables ions and water adsorption on kaolinite. - J. Ph. Ch. 55, 1462.
 Vease pag. 258 nos 189 y 190
100. KINGTON, G. L. y LAING, W. (1955). - The crystal structure of chabasite and sorptive properties. - Trans. Faraday. Sec. 51, 287-298.
101. KOHL, R. A. ; TAYLOR, S. A. (1961). - Hydrogen bonding between the carbonic group and wyoming bentonite. - Soil Sci. 34, 223-227.
102. KRATKY, O. y GIACOMELLO, G. G. (1963). - Mh. Chem. 69, 427.
103. KULBICKIG, (1959). - High temperature phases in sepiolite, attapulgite and saponite. - An. Min. 44, 752-764.
104. LANDOLT-Börnstein physikalisch-chemische Tabellen. (1912) Verlag-Springer.
105. LOPEZ GONZALEZ, J. y DEITZ, K. R. (1952). - Surface changes in an original and activated bentonite. - Res Nat. Ben Stand. nº 48, 325-333
106. LOPEZ GONZALEZ, y PINO, C. (1959). - Estudio sobre la estructura y fuerza de unión entre láminas de montmorillonita en suspensiones acuosas. - An. Fis. y Quim. LV-B, 1711-716.
107. MCATEE, J. L. Y CONCILIO, Ch. B. (1959). - Effect of heat on an organo-montmorillonite complex. - An. Min. - 44, 1219-1229.
108. MACEWAN, D. M. C. (1946). - Halloysite-organic complexes. - Nature. 157, 159-160

- 109.- MACEWAN, D.M.C. (1946). - Ionic forces in thick films of liquid between charged surface. *Trans. Faraday Soc.* XLII B, 226-227.
- 110.- MACEWAN, D.M.C. (1947). - The nomenclature of the halloysite minerals. - *Min. Mag.* XXVIII, 36-44.
- 111.- MACEWAN, D.M.C. (1948). - Complexes of clays with organic compounds I complex formation between montmorillonite and halloysite and certain organic liquids. - *Trans. Faraday Soc.* 44, 349-365.
- 112.- MACEWAN, D.M.C. (1948). - Clay mineral complexes with organic liquids. *Clay Min. Bull.* - 1, 44-46.
- 113.- MACEWAN, D.M.C. y TALIBUDEEN, O. (1949). - Adsorption complexes of zinc hidroxide. - *Nature.* 163, 177.
- 114.- MACEWAN, (1966). - Interlamellar sorption complexes I. The configuration of molecular change in - type interlamellar sorption complexes.
(No publicado)
- 115.- MACKENZIE, R.C. (1957). - The differential thermal investigation of clays.
(1) Mineralogy Society (Clay Minerals Group) London.
- 116.- MARSHALL, G.E. (1949). - The colloidal chemistry of the silicate minerals. - Academic Press.
- 117.- MARTIN VIVALDI, J.L. y HENDRICKS, S.P. - (1952). - Reactividad de los iones H de las arcillas en disolventes no polares. I Acción del diazometano. - *An. Edaf. y Fis. Veg.* XI, nº 6, 601-629.
-
- (1) Manufacturing - Chemist Association Research Project. (1950). Pittsburg. Pennsylvania.

- 118.- MARTIN VIVALDI, J.L. y CANO, J. (1953). - Caracterización y propiedades de sepiolitas españolas. - An. Edaf. Fis. Veg. XII, 827-855.
- 119.- MARTIN VIVALDI, J.L. y CANO RUIZ, J. (1956). - Algunas consideraciones acerca de la fórmula mineralógica de la sepiolita. - An. R. S. E. de Fis. y Quim. - LII B, 499-508.
- 120.- MARTIN VIVALDI, J.L. y CANO RUIZ, J. (1956). - Contribution to the study of sepiolite II some considerations regarding the mineralogical formulae. - C.C. Min. 4^a Conf. 173-176.
- 121.- MARTIN VIVALDI, J.L. y CANO RUIZ, J. (1956). - Contribution to the study of sepiolite III The dehydration process and types of water molecules. - Clay and Clay Min. 4^a Conf. 177-180.
- 122.- MARTIN VIVALDI, J.L.; GIRELA, F. y MACEWAN, D.M.C. (1957). - Modification to standard Philips powder cameras for clay minerals work. - Philips Scientific Equipment.
- 123.- MARTIN VIVALDI, J.L. GIRELA, F. y RODRIGUEZ GALLEG0, M. (1963). - Contribución al estudio de la técnica de A. T. D. I Descripción y calibrado del aparato. - Rev. Cien. Apli. 91, 111-118.
- 124.- MARTIN VIVALDI, J.L. y PINO VAZQUEZ, C. (1956). - Investigación de la superficie de silicatos de estructura laminar por metilación con diazometano. I Minerales del grupo del Caolin. - 3^a Reunión Int. sobre Reactividad de los sólidos. Sección III, 459-479.

- 125.- MARTIN VIVALDI, J. L. y PINO VAZQUEZ, C. y CANO RUIZ, J. (1956). Investigación de la superficie de silicatos de estructura laminar por metilación con diazometano II **Minerales del grupo de la montmorillonita.** - 3ª Reunión Int. sobre Reactividad de los sólidos. Sección III, 505-513.
- 126.- MARTIN VIVALDI, J. L. y MARTIN VIVALDI, V. (1959). - Contribución al estudio de la sepiolita, el agua de hidratación, rehidratación y área superficial. IX Reunión Bienal de R. S. E. Fis y Quim.
- 127.- MARTIN VIVALDI, J. L. y ROBERTSON, R. H. S. (1963). - Palygorskite and sepiolite. - Cap. VIII de "The electron optical investigation of clays" (no publicado).
Vease pag. 158, nes 191-192-193.
- 128.- MERING, J. (1946). - Hydration of montmorillonite. - **Trans Faraday Soc.** 42 B 205-219.
- 129.- MILLER, J. G.; HEINEMANN, H. y MC CARTER, W. S. W. (1950). - Heat of wetting of activated Bauxite and attapulgites clays. - **Ind. Eng. Chem.** 42. 151-153.
- 130.- MOONEY, R. W.; KEENAN, A. G. y WOOD, L. A. (1952). - Adsorption of water vapor by montmorillonite. I heat of desorption and application of BET theory. - **J. Amer. Chem. Soc.** 74, 1367-1374.
- 131.- MOONEY, R. W.; KEENAN, A. G. y WOOD, L. A. (1952). - Adsorption of water vapor by montmorillonite II effect of exchangeable ions and lattice swelling as measured by X-Ray Diffraction. - **J. Am. Chem. Soc.** 74, 1371-1374.

- 130.- MORAL, R. (1957). - Cation exchange in sepiolite. - Ann. Agro. Paris. 8
5-90.
- 133.- NAGY, B. y BRADLEY, W.F. (1955). - Structure of sepiolite. - Ann. Min. 40,
885-892.
- 134.- NAGILSCHMIDT, G. (1936). - Structure of Montmorillonite. Z. Kristallog. 93,
481-487.
- 136.- NEDERBRAGT, G.W. y YONG, J.J. de (1946). - The separation of long-chain
and compact molecules by adsorption. - Rec. Trans Chim.
65, 831-4.
- 136.- NEDERBRAGT, G.W. (1949). - Separation of long-chain and compact molecules
by adsorption to attapulgite-containing clays. - Clay Min. Bull.
1, 72-75.
- 137.- NORRISH, K. y RAUSSEL-COLOM, J.A. (1963). - Low-angle X-Ray diffraction
studies of the swelling of montmorillonite. Clay and Clays Min.
10^a Conf. 123-149.
- 139.- OADES, J.M. y TOWNSEND, W.N. (1963). - The use of piperidine as an aid to
clay mineral identification. - Clay Min. Bull. 5 nº 29, 177-182.
- 139.- VAN OLPHEN, H. (1963). - An introduction to clay colloid chemistry: Interscience
Publishers (A division of John Wiley and Sons).
- 140.- O'NEILL, M.J. (1964). - The analysis of a temperature-controlled scanning ca-
lorimeter. - An. Chem. 36, 1238.
- 141.- PARMELEC, C.W. y FRECHETTE, D.W. (1942). - Heat of wetting values of
unfired and fired clays. - J. Am. Chem. Soc. - 25, 108-112
- 142.- PATE, W.E. (1925). - The influences of the amount and nature of the replacable
bases upon the heat of wetting of soils and soil colloides. - Soil

Science. 20, 329-275.

- 143.- PALIN, D. E. y POWELL, H. M. (1947). - Structure of molecular compounds III. Crystal Structure of addition complexes of hidroquinone with certain volatile compounds. - J. Chem. Soc. pág. 208-211.
- 144.- PAULING, L. (1960). - The nature of the chemical bond. Cornell University Press.
- 145.- POWELL, H. M. y RAYNER, J. H. (1949). - Clathrate compound formed by C_6H_6 with an NH_3-N cyanide complex. - Nature. 163, 566-567.
- 146.- POWELL, H. M. (1950). - Compuestos moleculares. - Endeavour, IX nº 35, 154.
- 147.- PREISINGER, A. (1957). - X-Ray study of the structure of sepiolite: Clays and Clay Minerals. 6ª Conf. 61-67.
- 148.- RAPSON, W. S.; SOUNDER, D. H. y THEAL-STEWART, E. (1946). - Molecular compound formation in the polyphenyl series (I) Compound formed by 4,4 -dinitrobiphenil. - J. Chem Soc. 1110-13.
- 149.- ROBERTSON, H. S. R. (1957). - Sepiolite a versatile saw material. - Chem and Ind. 1492-1495.
- 150.- ROBERTSON, H. S. R. (1962). - Some notes on the acceptability of mineral group names. - Clay Min. Bull. 5, nº 27, 41-43.
- 151.- RODRIGUEZ GARCIA, A. (1957). - Complejos interlaminares de montmorillonita con acetona. - Tesis Doctoral, Universidad de Granada.
- 152.- ROWLAND, R. A.; WEISS, E. J. y BRADLEY, W. F. (1956). - Dehydration of monoionic montmorillonites. Clays and Clay Min. 4ª Conf. 85-95.

- 153.- RUSSELL, J.D. y FARMER, V.C. (1964). - Infrared spectroscopic study of the dehydration of montmorillonite and saponite. - Clay Min. Bull. 5, nº 32, 443-464.
- 154.- SABATIER, G. (1954). - La mesure des chaleurs de transformation a l'aide de l'analyse thermique differentielle (1^a parte). - Bull. Soc. Fraç. Min. Crist. LXXVII, 953-68.
- 155.- SABATIER, G. (1954). - Id. (2^a parte). Bull. Soc. Fraç. Min. Crist. LXXVII, 1077-83.
- 156.- SAND, L.B. y CORNER, J.J. (1955). - Study in morphology by electron diffraction. - Clays and Clay Min. Pub. 395, 26-30.
- 157.- SANTOS, A. (1965). - Complejos interlaminares de montmorillonita con sustancias nitrogenadas constitución y propiedades magnéticas. Tesis Doctoral. Madrid.
- 158.- SAUNDERS, H.L. y GIEDROYC, V (1950). - Differential thermal analysis in controlled atmosphere. - Trans. Brit. Cer. Soc. 49, 365.
- 159.- SCHLENK, W. Jr. (1949). - Urea addition of aliphatic compounds. - Ann. Chem. Liebig. 565, 204-240.
- 160.- SCHLENK, W. Sr. (1951). - Thiourea addition of organic compounds. - Ann. Chem. Liebig, 573, 142-162.
- 161.- SERRATOSA, J.M. (1965). - Infra-red analysis of the orientation of pyridine molecules in clay complexes. 14th North Am. Clay Min. Conf. (Report interno).
- 162.- SERVAIS, A. (1960). - Contribution a l'etude de l'adsorption des amines par la montmorillonite. - These Univ. Cath. Louvain.

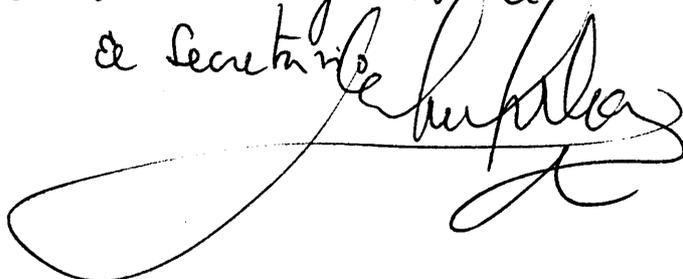
- 163.- SIEFERT, A.C. (1942). - Studies on the hydration of clays. Ph. D. Thesis
Pennsylvania State College.
- 164.- STACKELBERG, H. V. (1949) Solid gas hydrates. *Naturwiss*, 36, 227-333.
359-362.
- 165.- SUTHERLAND, H.H. y MACEWAN, D.M.C. (1961). - Organic complexes
of vermiculite. - *Clay Min. Bull.* 4 n° 25, 229.
- 166.- SUTHERLAND, H.H. (1962) Tesis Doctoral.
- 167.- TALIBUDEEN, O. (1952). - The technique of differential thermal analysis
(D. T. A.) *J. of Soil Sci.* 3, n° 2, 251-260.
- 168.- TETTENHORST, R.; BACK, C. W. y BRUNTON, C. W. (1962). - Montmori-
llonite-palyalcohol complexes. Part I. - *Clay and Clay Min.*
9ª Conf. 500-519.
- 169.- UYTTERHOEVEN, J. (1962) Determination des groupes hydroxyles superficiels
de la kaolinite par les organometalliques CH_3MgI et CH_3Li . -
Bull. du Groupe Franç. des Argiles. XIII, 69.
- 170.- WALKER, G. F. (1947). - Mineralogy of some Aberdeenshire soil. *Clays.*
Clay Min. Bull., 1, 5-7.
- 171.- WALKER, G. F. (1951). - X-Ray identification and crystal structure of clay
minerals, Ch. VII. 199-223. Mineralogical Society.
- 172.- WALKER, G. F. y COLE, W. F. (1957). - The vermiculite minerals (Cap VII
"The differential thermal investigation on clays" pag. 192
de R. C. MacKenzie).

173. WASILEWSKI, J.C.; PEI PT-S y JORDAN, J. (1964). - Direct enthalpimetry
A new thermachemical approach to quantitative analysis. -
Anal Chem. 36, 2131.
174. WATSON, E. S.; O'NEILL? M. S. y BREVNER, N. (1964). - A differential
scanning calorimeter for quantitative D. T. A. - Anal Chem 36,
1233.
175. WEBER, J.N. y ROY, R. (1965). - Dehydroxylation of kaolinite, dickite and
halloysite: Heats of reaction and kinetics of dehydration a -
PH₂\$ 2 15 psi. - Amer, Min. 50, 1038-1045.
176. WEISS, A.; MEHLER, A. y HOFMANN, U. (1956). - Organophilic vermiculite.
Z. Naturforsch, 11 b, 431-434.
177. WEISS, A. y MICHE, E. (1958). - Über kationenaustausch und innerkristallines
Quellungsvermögen bei Kettenförmiger poliphosphaten. - Z. Anorg.
Allg. Chem. 296, 313-332.
178. WEISS, A. y MICHEL, E. (1960). - Über eine einedimensionale innerkristalline
Quellung bei mono-n-alkyl-ammonium-polyphosphaten. - Z. Anorg.
Allg. Chem. 306, 277-290.
179. WEISS, A. (1963). - Mica-type layer silicates with alkylammonium ions. - Clays
and Clay Min. 10a Conf. 191-224.
180. WEISS, E. J. y ROWLAND, R. A. (1956). - Oscillating - heating X-Ray diffracto-
meter studies of clay mineral dehydroxylation. - Amer. Min. 41,
117-126.
181. ZETTLEMOYER, A. C.; YOUNG, G. J. y CHESSICK, J. J. (1955). - ^{Heats of immer-} Studies of
sion of bentonite in water. - J. Ph. Ch. 59, 962-966.
the surface chemistry of silicate minerals VII

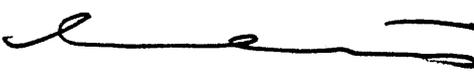
- 182.- DIOS CAUCELA (1965).- Energias de inmersión de la montmorillonita en líquidos polares. Tesis Doctoral. Salamanca.
- 183.- FIESER L.F. y FIESER M.-(1960).- Química Organica. Editorial Grijalbo.
- 184.- BERKMAN, S.; MORRELL, J.C. y EGLOFF, G. (1940).- Catalysis. Inorganic and Organic.- Reinhold. New York
- 185.- HAGENAN, D.H.C. (1954).- Short-range electrical forces between charged colloid particles.- Nature, 174. 39-40.
- 186.- MARCHI VIVALDI, J.L.; GIRELA, F.; HERNANDEZ, H. y RODRIGUEZ GALLEGO, M. (1959) The thermal decomposition of NH_4 -Montmorillonite. Part I.- Clay Min. Bull.- 4. 81.
- 187.- MARCHI VIVALDI, J.L.; GIRELA, F. y FINOLI HACH-ALI, P. (1963).- The thermal decomposition of NH_4 - Montmorillonite. Part II. Clay Min. Bull., 5, 401.
- 188.- SUTHERLAND I. (1962).- Quantitative determination by X-ray diffraction of clay minerals. Tesis Doctoral
- 189.- KERR, F.; KULP, J.L. y HAMILTON, P.K. (1949). American Petroleum Inst. Project.
- 190.- KERR, F., HAMILTON, P.K. y PILL, R.J. (1950) " " " " "
- 191.- MATHIESON, A., WALKER, G.F. (1954). Vermiculite structure. Am. Min. 39, 231-255.
- 192.- MATHIESON, A. (1958).- Mg -vermiculite: a refinement and re-examination of the crystal structure of the $14,36 \text{ \AA}$ phase. Am. Min. 43, 216-227.
- 193.- MATTSON, S. (1932).- The laws of soil colloidal behaviour. VII proteins and proteinated complexes.- Soil Sci. 23, 41-72.

Diligencia: Reunido el Tribunal en el día de la fecha constituido por D. Enrique Gutiérrez Ríos, D. Salvador González García, D. Juan Martín Divaldi, D. Miguel delgado Rodríguez y D. Rafael Jaraiz Villanov para juzgar esta tesis doctoral de Soira Purificación Fenoll Aach-Ali, se acordó por unanimidad otorgar la calificación de Sobresaliente "cum laude" y para que conste se extiende firmada por los componentes del Tribunal la presente diligencia.

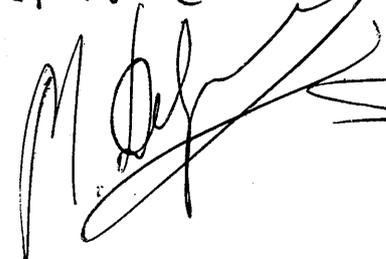
Graveda 15 de Julio de 1966
de Secretaría



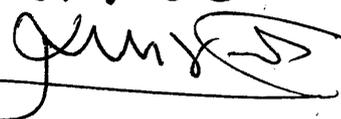
de Presidente



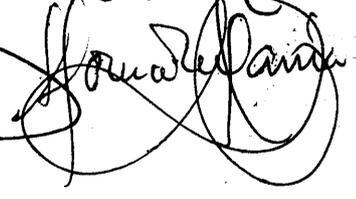
El vocal

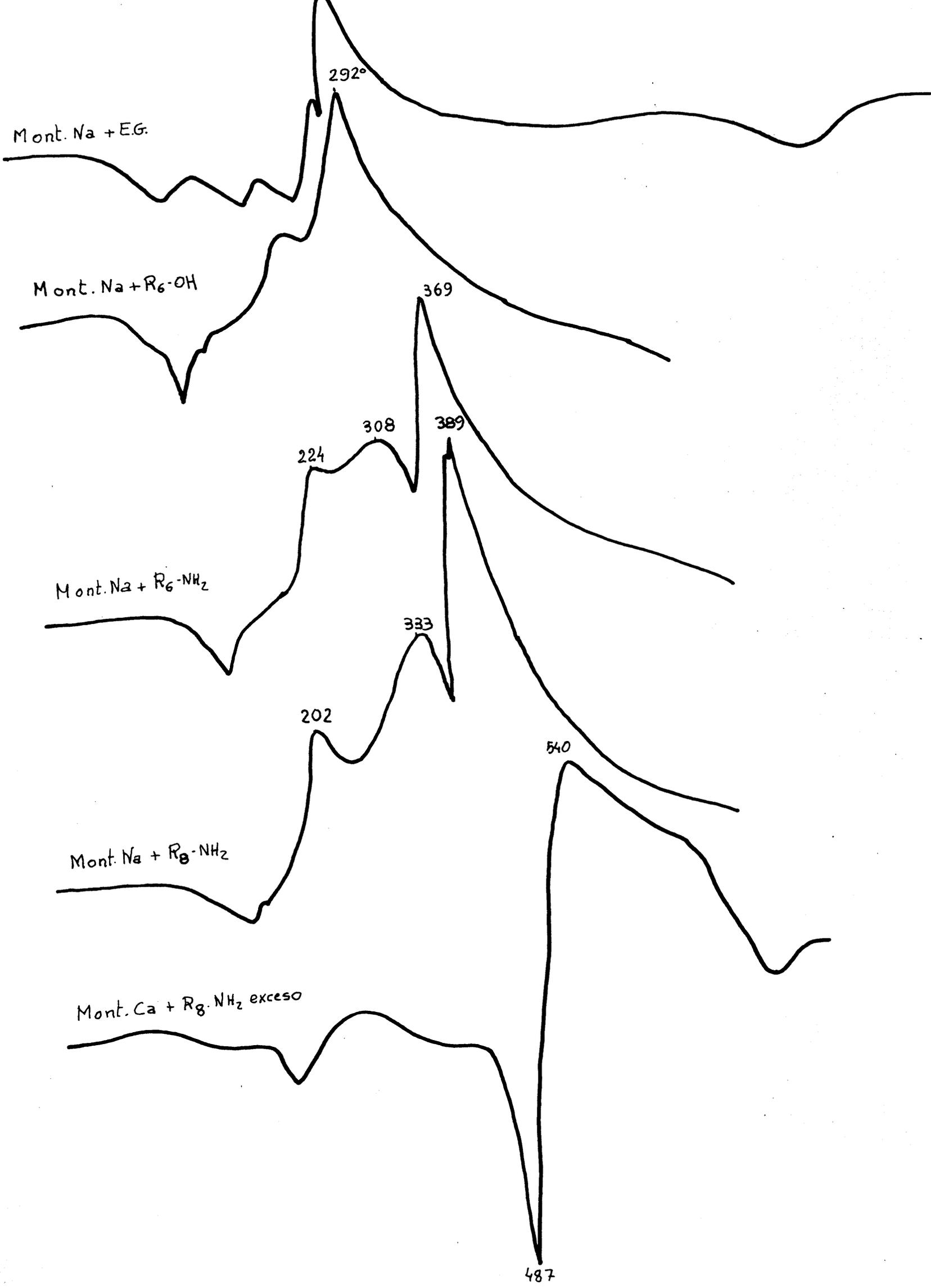


El vocal



El vocal





Mont. Na + EG.

292°

Mont. Na + R₆-OH

369

Mont. Na + R₆-NH₂

224

308

389

Mont. Na + R₈-NH₂

202

333

540

Mont. Ca + R₈-NH₂ exceso

487