

Cristaloquímica:

Probable relación de las distancias reticulares anión-anión y catión-catión con algunas anomalías observadas en compuestos iónicos.

F. Bosch

I—Anomalías.

Estudiando las propiedades de los compuestos típicamente iónicos y agrupándolos en series para su mejor estudio se observa que:

1.º—Los puntos de fusión en las series de fluoruros, cloruros, bromuros, yoduros y óxidos alcalinos (1) no tienen un máximo fijo para un determinado catión (los máximos de cada serie se indican con un asterisco).

Tabla 1 (2)

	Li	Na	K	Rb	Cs
F	870°	992° *	880°	760°	684°
Cl	613°	801° *	776°	715°	646°
Br	547°	755° *	730°	682°	636°
I	446°	651°	723° *	642°	621°
O	>1.700° *	1.275°	inestable	d. 400°	d.360°-400°

(1) Se eligen las series en sentido horizontal para su estudio porque la diferencia de electronegatividades entre los elementos halógenos es menor que la existente entre metales alcalinos.

(2) Los puntos de fusión están tomados del «Handbook of Chemistry and Physics» (año 1961) y de la «Química Inorgánica» de Moeller (1950). Se ha comprobado su exactitud o pequeñas diferencias inapreciables en otros libros.

En todas las series, sin embargo, se observa un máximo y un descenso gradual a su alrededor con una sola excepción en la de los óxidos alcalinos, en la que existe una marcada barrera entre los de litio y sodio por un lado y los restantes óxidos alcalinos por otro.

Concretamente los puntos de fusión del Li_2O y Na_2O son muy elevados, mientras que los del K_2O , Rb_2O y Cs_2O no se pueden calcular pues se descomponen antes de fundir, a temperaturas comprendidas entre los 300 y 400°. No es esta la única diferencia, pues el K_2O , Rb_2O y Cs_2O experimentan un cambio de color y de estructura al ser calentados (descomposición) transformándose en los superóxidos correspondientes, más estables que los óxidos pero de punto de fusión bajo (ca. 400°). Por el contrario, el Li_2O y el Na_2O no experimentan cambios de color frente al calor y sus superóxidos y peróxidos correspondientes son muy poco estables (mucho menos, desde luego, que los óxidos Li_2O y Na_2O).

2.º—Los compuestos KF , RbF , CsF , RbCl y RbBr , pese a poseer una relación de radios r_e/r_a superior a 0,73, no cristalizan en un retículo de N de C 8 sino 6. Asimismo el CsCl que a temperatura ambiente cristaliza en estructura tipo CsI , a 445° adopta el N. de C 6 (1).

II.—¿Actualmente están explicadas estas anomalías?

Si el cálculo de las energías fuese algo exacto en todos los compuestos elegidos es evidente que puesto que el punto de fusión es la constante física que refleja más perfectamente la energía reticular, los máximos de cada serie deberían corresponder con un máximo de energía reticular.

Sin embargo ni las energías reticulares calculadas por el ciclo de Born-Haber, ni las quizás menos erróneas determinadas por la fórmula que sigue

$$U = \frac{Ae^2}{r} + Bc^{-r/c} - \frac{e}{r^6} + \xi \quad (2)$$

guardan estrecha relación con los puntos de fusión en muchos casos.

(1) Hückel, «Química estructural inorgánica», pág. 595, 1953.

(2) Evans, «Chimie et structure cristalline», pág. 47, 1954.

Tabla 2

Tomada de Evans: «Chimie et structure cristaline», 1954. pág. 47.

	Energía de Coulomb	Energía de Wan der Waals	Energía de repulsión	Energía en el O absoluto	Energía total suma	Energ'io total en kilocal.	Energio d: Born	Algunos energias determinadas prácticamente
LiF	-19,81	-0,09	+3,06	+0,27	- 16,57	--240,1	255,3	
LiCl	-15,51	-0,25	+1,86	+0,17	- 13,37	-199,2	199,9	
LiBr	-14,42	-0,23	+1,56	+0,11	-12,98	- 188,3	-180,0	
Lil	-13,10	- 0,26	+1,27	+0,08	-12,01	- 174,1	168,9	
NaF	-17,22	-0,14	+2,45	+0,20	-14,71	- 213,4	-222,0	
NaCl	-14,18	-0,20	+1,63	+0,12	-12,63	-183,1	-182,7	- 181,3
NaBr	-13,39	-0,19	+1,43	+0,10	-12,05	-174,6	-172,3	
NaI	-12,35	-0,22	+1,19	+0,08	-11,30	- 163,9	- 159,1	
KF	-14,93	- 0,24	+1,95	+0,15	- 13,06	-189,7	-192,5	
KCl	-12,71	-0,27	+1,47	+0,10	- 11,39	- 165,4	- 164,0	
KBr	- 12,11	-0,25	+1,29	+0,08	-10,99	-159,3	-156,1	
KI	-11,30	- 0,26	+1,10	+0,07	- 10,39	-150,8	-143,7	- 153,8
RbF	-14,14	-0,27	+1,87	+0,10	-12,52	- 181,6	- 182,1	
RbCl	- 12,20	-0,32	+1,38	+0,08	-11,06	-160,7	-157,2	
RbBr	-11,60	-0,28	+1,22	+0,06	-10,60	-153,5	-149,4	- 151,3
RbI	-10,86	-0,28	+1,07	+0,05	-10,02	-145,3	-140	
CsF	- 13,26	-0,45	+1,66	+0,08	-11,97	- 173,7	-170,9	
CsCl	- 11,28	-0,53	+1,23	+0,07	-10,51	-152,2	- 145,2	
CsBr	- 10,81	-0,48	+1,14	+0,06	-10,07	-146,3	- 139,4	
CsI	-10,19	-0,46	+1,01	+0,05	- 9,59	-139,1	- 131,2	- 141,5

Si bien las únicas energías determinadas experimentalmente están bastante acordes con los valores teóricos correspondientes, no es ninguna prueba, pues ninguno de estos cuatro casos (NaCl, KI, RbI y CsI) presentan la interferencia que más tarde mencionaremos ni son tampoco anomalías.

Los máximos de energía reticular, de las series horizontales elegidas para estudio, corresponden a las sales de Li, lo que está en completo desacuerdo con los puntos de fusión de estos compuestos. La causa de ello es que para el cálculo de las energías reticulares no se ha tenido en cuenta las intensas fuerzas de repulsión que aparecerían al interpenetrarse las capas electrónicas de los aniones. (Más adelante aportaremos algunos datos que podrían demostrarlo).

No hay lugar a dudas que las energías reticulares calculadas no sirven para explicar las anomalías citadas, pues su exactitud deja mucho que desear en algunos casos.

Es evidente, sin embargo, que los valores de los puntos de fusión señalan una disminución de la energía reticular prevista teóricamente, disminución, como vemos en estos mismos valores, bastante apreciable.

Como los valores por energías de polarización son muy pequeños, véase en la tabla 2 (representan sólo un 1 o 2% como máximo de la energía total), es evidente que las fuerzas de polarización no pueden ser la causa de grandes variaciones en el punto de fusión, a lo sumo unos 20° C. Si nos fijamos en la tabla 1, al LiF debería corresponder un punto de fusión de 1.100°C. o sea unos 230° superior al que posee en realidad. Incluso el valor de 1.100 estaría más de acuerdo con la energía reticular calculada.

Los valores de las fuerzas de repulsión son de un orden de 10 a 25 veces superior a los de energías de polarización y de ser exactos nos darían la solución de este problema.

No lo son porque sólo se ha tenido en cuenta para el cálculo teórico el correspondiente coeficiente de repulsión de Born, sin considerar las distancias anión-anión y catión-catión. Podría aducirse que las energías de repulsión son valores experimentales, pero es igual porque en ellos no se ha tenido en cuenta que para evitar que dos capas electrónicas anión-anión se interpenetren o contacten (lo que motivaría intensas fuerzas repulsivas), aumentan las distancias interiónicas en el retículo.

De ser cierto esto, las distancias anión-catión reticulares determinadas experimentalmente han de ser mayores que la suma de los ra-

dios iónicos teóricos de Pauling, sólo en los casos de interpenetración o gran proximidad de iones cargados con igual signo. Más adelante incluiremos datos que demuestran esto último.

Respecto a las anomalías referentes al N de coordinación que adoptan estos compuestos, sí pueden explicarse como un fenómeno de polarización, pues la diferencia energética entre los retículos de N de C 6 y 8, es muy pequeña, pero no sirven para explicar cambios de estructura de 6 a 4 ni de 8/4 a 6/3, pues las diferencias energéticas en esta última sobre todo son muy grandes.

III.—Observaciones personales.

Anteriormente dijimos que los valores correspondientes a las fuerzas de repulsión eran del 10 al 18% de la energía total del sistema, lo cual sí puede significar una variación de hasta 150 o 200° C. Algunas diferencias observadas en los puntos de fusión respecto a los valores que debían de esperarse son de este orden. Así por ejemplo, para el LiF habría que suponer un punto de fusión unos 200° superior (Véase tabla 1).

Las anomalías de los óxidos alcalinos no pueden explicarse como un fenómeno de polarización anión-catión, ni tampoco porque existan intensas fuerzas de repulsión. Si fuera una de estas dos las causas existiría una graduación de propiedades como sucede en las sales de Li, pero no una disparidad de propiedades entre el Li_2O y Na_2O y el K_2O , Rb_2O y Cs_2O por otro lado.

El cálculo de las distancias anión-anión y catión-catión que debían existir en el retículo pueden darnos la solución de estos problemas.

Para calcularlas hemos utilizado los radios deducidos teóricamente por Pauling, pues los de Goldschmidt, que son experimentales, nos dan idea de las fuerzas de repulsión que se han vencido antes de establecerse el equilibrio.

Las fórmulas correspondientes para el cálculo de las distancias son :

Retículo de N. de C. 6:

$$(R_A + R_C)^2 + (R_A + R_C)^2 = (2R_C + x)^2;$$

$$(R_A + R_C)^2 + (R_A + R_C)^2 = (2R_A + Y)^2$$

Retículo de N. de C. 8:

$$\left(R_C + \frac{x}{2}\right)^2 + \left[\left(R_C + \frac{x}{2}\right)\sqrt{2}\right]^2 = (R_C + R_A)^2;$$

$$\left(R_A + \frac{Y}{2}\right)^2 + \left[\left(R_A + \frac{Y}{2}\right)\sqrt{2}\right]^2 = (R_C + R_A)^2$$

R_A = radio del anión; R_C = radio del catión; x = distancia catión-catión;
 Y = distancia anión-anión.

Operando y ordenando las ecuaciones resulta:

Retículo de N. de C. 6:

$$x^2 + 4R_C x + 2(R_C^2 - R_A^2 - 2R_A R_C) = 0;$$

$$Y^2 + 4R_A Y + 2(R_A^2 - R_C^2 - 2R_A R_C) = 0$$

Retículo de N. de C. 8:

$$x^2 + 4R_C x + \frac{1}{3}(2R_C^2 - R_A^2 - 2R_C R_A) = 0;$$

$$Y^2 + 4R_A Y + \frac{1}{3}(2R_A^2 - R_C^2 - 2R_C R_A) = 0$$

Los resultados obtenidos son:

Tabla 3

	Li	Na	K	Rb	Cs	
F	N. de C.	6	6	6	6	6
	A - A	+ 0,05	+ 0,55	+ 1,08	+ 1,32	+ 1,60
	C - C	+ 1,55	+ 1,37	+ 1,18	+ 1,04	+ 0,92
Cl	N. de C.	6	6	6	6	8
	A - A	- 0,28	+ 0,28	+ 0,82	+ 1,04	+ 0,43
	C - C	+ 2,21	+ 2,0	+ 1,8	+ 1,67	+ 0,65
Br	N. de C.	6	6	6	6	8
	A - A	- 0,35	+ 0,20	+ 0,75	+ 0,95	+ 0,31
	C - C	+ 2,40	+ 2,1	+ 1,96	+ 1,90	+ 0,81
I	N. de C.	6	6	6	6	8
	A - A	- 0,45	+ 0,08	+ 0,60	+ 0,85	+ 0,12
	C - C	+ 2,70	+ 2,40	+ 2,28	+ 2,2	+ 1,05
O	Reticulo	Antifluorita	Antifluorita	Antifluorita	Antifluorita	Laminar Distancias calculadas
	N de C	8/4	8/4	8/4	8/4	para 8/4
	A - A	> 0,30	> 0,30	> 0,30	> 0,30	> 0,30
	C - C	+ 1,1	+ 0,81	+ 0,49	+ 0,36	+ 0,14

Comentarios.

a) Los datos obtenidos reflejan que las distancias A-A en los haluros de Li y en el INa y ICs deben motivar fuerzas de repulsión muy intensas, lo cual debe provocar una separación de los iones en el retículo, es decir, un aumento de las distancias interiónicas para evitar que las capas electrónicas de iones de la misma carga se interpenetren o contacten.

Los resultados sirven para explicar que los máximos en los puntos de fusión de cada serie horizontal no se presenten en el LiF, LiCl, LiBr, LiI, ni NaI respectivamente, sino en el NaF, NaCl, NaBr y KI.

Anteriormente dijimos que de ser cierto el aumento de las distancias reticulares, las distancias anión-cation determinadas experimentalmente debían ser sensiblemente mayores a la suma de los radios anión-cation teóricos de Pauling o, lo que es lo mismo, a las distancias reticulares teóricas. La diferencia será tanto mayor, como es natural, cuanto menor sea la distancia y cuanto menor sean las fuerzas de atracción.

La tabla siguiente parece estar de acuerdo con este razonamiento. Habrá que tener en cuenta no obstante que los radios iónicos no pueden considerarse constantes o los mismos para cualquier compuesto. Es decir, que el ión K por ejemplo, no poseerá el mismo radio en sus diferentes compuestos salinos. A pesar de todo las diferencias son tan significativas en los casos esperados que resulta muy difícil explicarlo por otra causa que la expuesta.

Tabla 4

	Teórico	Experimental	Diferencias	% Diferencias	
	Suma de las radias anión-catión (teóricos de Pauling)	Distancias anión-catión en el retículo (Wyckoff)		Valor teórica	
LiF	1,96	2,020	+ 0,06	+ 3,06%	Nulo < ± 1% Nulo prácticamente < ± 1% Nulo prácticamente
NaF	2,31	2,31	0	0	
KF	2,69	2,664	- 0,026	- 0,95%	
RbF	2,84	2,815	- 0,025	- 0,9%	
CsF	3,05	?	?	?	
LiCl	2,41	2,556	+ 0,146	+ 6,05%	Nulo < + 1% Nulo prácticamente
NaCl	2,76	2,814	+ 0,054	+ 2,2%	
KCl	3,14	3,140	0	0	
RbCl	3,29	3,270	- 0,02	- 0,6%	
CsCl	3,50 (1)	3,560	+ 0,06	+	
LiBr	2,55	2,745	+ 0,195	+ 7,6%	Nulo prácticamente Nulo prácticamente
NaBr	2,90	2,982	+ 0,082	+ 2,8%	
KBr	3,28	3,293	+ 0,013	+ 0,3%	
RbBr	3,43	3,434	+ 0,004	+ 0,1%	
CsBr	3,64 (1)	3,713	+ 0,073	+	
LiI	2,76	3,025	+ 0,265	+ 9,2%	Nulo prácticamente Nulo prácticamente
NaI	3,11	3,231	+ 0,120	+ 3,8%	
KI	3,49	3,525	+ 0,035	+ 1%	
RbI	3,65	3,66	+ 0,01	+ 0,2%	
CsI	3,85 (1)	3,95	+ 0,10	+	

(1) Los valores de Pauling para las sales de Cs⁺ están calculados para un N de C 6, por lo tanto, los radios correspondientes al N de C 8 en que cristalizan sus sales, o excepción del FCs, son ligeramente mayores.

Según Goldschmidt, para calcular los N de C 8, habría que multiplicar por 1,03 o un coeficiente semejante, ligeramente superior a la unidad. Esto explica las diferencias un poco mayores de lo que era de esperar para estas sales. No deben ser incluidas, pues, en una discusión rigurosa.

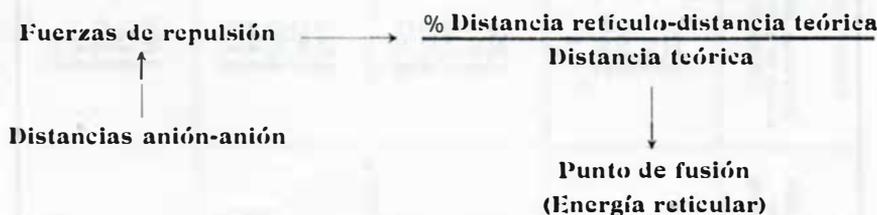
Comparando los resultados de la tabla 4 con los incluidos en la 3 para las distancias anión-anión y catión-catión, se observa una absoluta coincidencia de acuerdo con nuestras suposiciones.

Así, por ejemplo, todos los haluros de potasio y rubidio presentan unas distancias experimentales en el retículo que no difieren en ningún caso más de un 1% de las calculadas por la suma de los radios de Pauling. Diferencias tan pequeñas que entran siempre dentro del límite de error.

Esto está perfectamente de acuerdo con las distancias anión-anión y catión-catión calculadas para estas sales, que en ningún caso son inferiores a $0,50 \text{ \AA}$. Las fuerzas de repulsión debían ser prácticamente nulas como así parece demostrar el que las distancias anión-catión en el retículo se hayan mantenido constantes, es decir, prácticamente iguales a las calculadas por Pauling.

Lo mismo sucede con el NaF, en el que las distancias A-A y C-C son superiores a $0,50 \text{ \AA}$. En los restantes, las distancias A-A son inferiores a $0,30 \text{ \AA}$. y las diferencias porcentuales superan el 2% y son tanto mayores cuanto menor es la distancia anión-anión.

Parece existir pues, una relación :



b) No es posible explicar de forma similar las anomalías que se presentan en los óxidos alcalinos. Es más, aunque las distancias anión-anión y catión-catión fueran inferiores a $0,20$ o nulas o incluso aunque fuera necesario que se interpenetrasen las capas electrónicas externas para que contactasen anión-catión como sucedería en las sales de Li^+ , se observaría una graduación de propiedades y no, como ya dijimos anteriormente, una brusca diferencia entre el Li_2O y Na_2O por un lado y el K_2O y restantes por otro.

Los datos consignados en la tabla 3 para los óxidos alcalinos son :

	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	Rb ₂ O	Cs ₂ O
Tipo de retículo	Antifluorita	Antifluorita	Antifluorita	Antifluorita	Laminar
Distancia A-A	> 0,30	> 0,30	> 0,30	> 0,30	> 0,30*
Distancia C-C	+ 1,1	+ 0,81	+ 0,49	+ 0,36	+ 0,14*

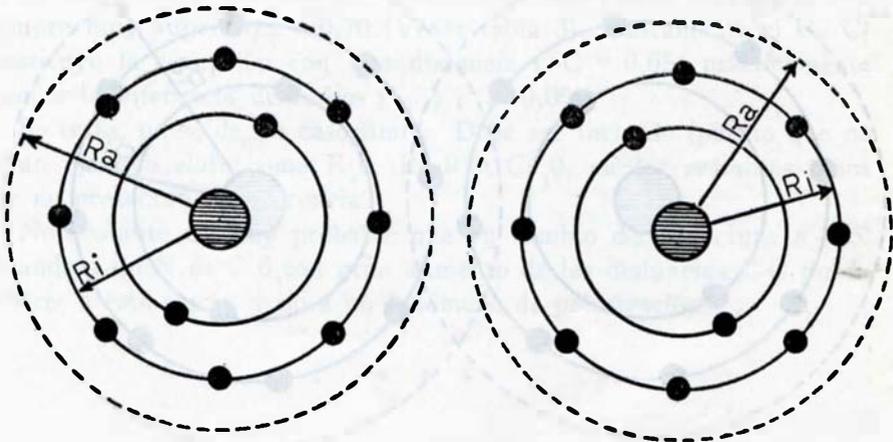
(*) Calculados para retículo antifluorita

Hemos observado que K₂O, Rb₂O, y Cs₂O son los únicos casos de sustancias que cristalizan en retículos iónicos en los que los electrones de la capa externa "caen" dentro del radio de acción de los núcleos de los cationes más próximos.

Efectivamente, los metales alcalinos poseen un radio covalente superior a sus radios iónicos respectivos y, por lo tanto, el radio del núcleo de un catión sobre un electrón alcanzará una distancia igual a la del radio covalente primitivo.

Unos sencillos gráficos nos lo aclaran :

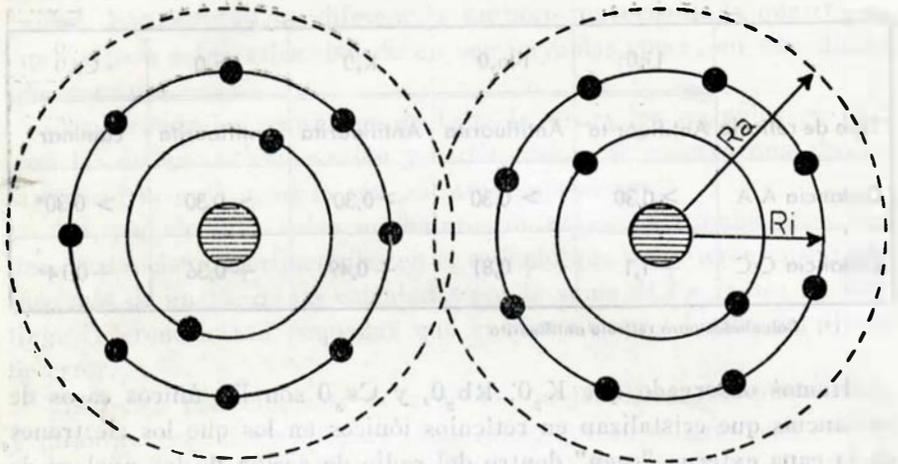
Figura 1



No hay interferencia

Ejemplos: Todos los haluros alcalinos excepto los de Cs y Rb.

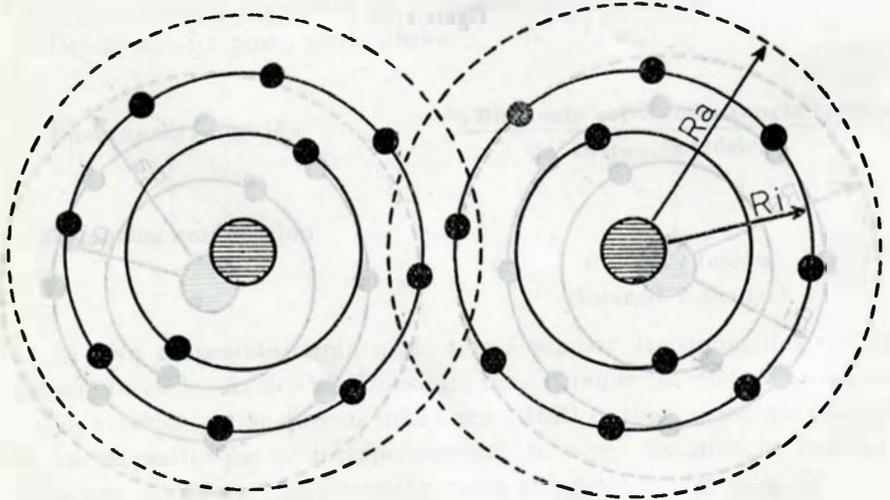
Figura 2



No hay interferencia

Ejemplos: Haluros de Cs y RbF y Li_2O y Na_2O .

Figura 3



Hay interferencia

Ejemplos: Solamente K_2O , Rb_2O y Cs_2O .

Para que suceda lo del tercer ejemplo gráfico, es decir, que los electrones de la capa externa de un catión "caigan" bajo el radio de acción de los núcleos de los cationes más próximos es necesario que la distancia catión-catión sea inferior a la diferencia entre los radios atómicos y catiónico respectivos ($C-C < r_a - r_i$).

Tabla 5

	Distancia catión-catión	Diferencias entre radios atómicos y catiónicos
Li ₂ O	> 1	> 0,71 ()
Na ₂ O	0,81	> 0,70 ()
K ₂ O	0,49	> 0,69 ()
Rb ₂ O	0,36	> 0,68 ()
Cs ₂ O	≈ 0,14 (supuesta)	> 0,66 (*)

(*) Los datos utilizados están recogidos de Química Inorgánica. Moeller.

En los haluros alcalinos las distancias catión-catión reticulares son siempre muy superiores a 0,70 (Véase tabla 3). Únicamente el Cs Cl constituye la excepción con una distancia C-C = 0,65, prácticamente igual a la diferencia de radios $\sqrt{r_a} - \sqrt{r_i} = 0,66$.

Se trata, pues, de un caso límite. Debe ser incluido (puesto que no es un ejemplo claro como K₂O, Rb₂O y Cs₂O, en los restantes casos que no presentan interferencia.

No obstante es muy probable que su cambio de estructura a 445° pasando a un N de C 6 con gran aumento de las distancias C-C pueda deberse a esta causa, y no a un fenómeno de polarización.

* * *

El efecto que puede provocar la interferencia observada en los K₂O, Rb₂O y Cs₂O pudiera ser la creación de un enlace metálico que restase estabilidad al retículo por separarse el metal alcalino a la temperatura de descomposición.

Son posibles otras causas pero sólo citamos la que creemos más probable.

Más de una incógnita de la Química podría ser resuelta de forma similar a la expuesta pero este trabajo no pretende ser exhaustivo sino tan sólo "abrir camino".

RESUMEN

Se expone la falta de concordancia que existe, en algunos casos, entre los puntos de fusión, estabilidad, etc., de algunos compuestos que cristalizan en retículos iónicos y las energías reticulares respectivas que se conocen actualmente. Se trata de demostrar mediante algunas observaciones y cálculos personales las posibles causas de estas anomalías.

Para ello se obtienen las distancias teóricas anión-anión y catión-catión y se establece la relación de ellas con cada tipo de anomalía observada.

RESUMÉ

On exposé la faute de concordance existant dans les points de fusion, stabilité, etc., de quelques substances qui cristallisent en réticules ioniques et leurs énergies réticulaires, aujourd'hui connues. On traite de démontrer les causes possibles de ces anomalies avec quelques observations et calculs.

On calcule les distances théoriques anion-anion et cation-cation et on établit leurs relations avec chaque anomalie observée.