

PARTE A

COMUNICACIONES CORTAS DE TRABAJOS INEDITOS

SECCION D) FISICOQUIMICA

- 7 N° 195 - I. *Nota sobre la determinación de la velocidad de transformación en cristales únicos por el método fotomicrográfico. Primeros ensayos.*

N. Amonini e I. Michaelis de Sáenz.

Laboratorio de Cristalofísica — Cristaloquímica.
Facultad de Química. Montevideo, Uruguay.

Tomamos como base para el estudio un método de determinación de la velocidad de transformación polimorfa en películas policristalinas, en función del desplazamiento del frente de reacción, descrito por Eade y Hartshorne (1938). Estos autores manifiestan que el método no puede seguirse con facilidad cuando la interfase tiene forma irregular o en especial cuando esta no es única. En nuestros ensayos previos para determinar la aplicabilidad del método a la determinación de la velocidad de transformación polimorfa en cristales únicos, comprobamos que *se obtienen resultados bastante satisfactorios por determinación de la relación del área transformada / área total, por planimetría sobre la proyección de fotografías del cristal, tomadas a intervalos de tiempo conocidos durante la transformación.* En cristales cuya forma se asemeja a una lámina delgada de espesor no considerablemente mayor de 0,05 mm esta relación es proporcional al volumen transformado, dentro de los límites de error propios del análisis modal de rocas. En este caso el error causado por el hecho de que las interfases y las caras que limitan el cristal no son perpendiculares a la lámina, se vuelve pequeño. La exigencia fundamental para la

aplicabilidad del método es la posibilidad de distinguir ambas fases con luz natural o polarizada; la existencia de una interfase neta, y una superficie grande del cristal con respecto al espesor, condicionan la precisión del método.

Se tomó como ejemplo para la verificación de estos ensayos la transformación de cristales amarillos de HgI_2 , obtenidos por sublimación, en la modificación roja, a temperatura ambiente. Cuando la sublimación es lenta, estos cristales se depositan como laminillas de caras paralelas, extraordinariamente delgadas. El límite de las fases roja y amarilla es nítidamente distinguible en la fotografía. Estos cristales se transforman, una vez formado el primer núcleo de transformación, en un plazo de 2-40 min. Se observan grandes diferencias entre las velocidades de transformación de diferentes áreas del mismo cristal y entre diferentes cristales de la misma preparación. Diferencias análogas se observan para las velocidades lineales de transformación y no consideramos correcta, por este motivo la indicación de velocidades lineales características, como las dadas por Coppock (1934). Es evidente la influencia de perturbaciones de la red: vértices, aristas, clivajes, rajaduras, etc. sobre estas velocidades de transformación, y muy especialmente sobre la velocidad de nucleación.

Este hecho es común en transformaciones y reacciones en sólidos y se explica porque estos lugares no están en equilibrio con el resto de la red, siendo los lugares más activos de esta. Goldsmith (1953) explica que la aparente estabilidad de la fase metaestable depende fundamentalmente de la barrera de energía que separa el estado estable del metaestable. Los lugares activados por perturbaciones en la red tienden a perder esta estabilidad presentando por ello una mayor "facilidad de transformación". Teniendo en cuenta estas consideraciones se comprende que la cinética de este tipo de transformaciones no está siempre relacionada en forma sencilla con el mecanismo de la transformación polimorfa y esta suposición lleva fácilmente a conclusiones erróneas.

El método descrito parece resultar especialmente conveniente en estudios en láminas delgadas obtenidas por fusión o por corte delgado del producto inicial.

Bibliografía: ver al fin de la parte II

Recibido: 18 X 1963.