REAL ACADEMIA DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

DISCURSO INAUGURAL

DEL CURSO 1949-1950

LEÍDO EN LA SESIÓN CELEBRADA EL DÍA O DE NOVIEMBRE DE 1949

POR EL ACADÉMICO NUMERARIO

EXCMO. SR. D. ANTONIO RÍUS MIRÓ



MADRID
DOMICILIO DE LA ACADEMIA:
VALVERDE, 22.—Teléf. 21-25-29
1 9 4 9

C. BERMEJO, IMPRESOR.—J. GARCÍA MORATO, 118.—TELÉF. 33-06-19.—MADRID

MECANISMO FÍSICO-QUÍMICO DE LA COMBUS-TIÓN DEL CARBÓN

SRES. ACADÉMICOS, SRAS. Y SRES.:

Nuestro reglamento y nuestras costumbres exigen que este año la conferencia inaugural del curso de esta Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, esté a cargo de un Académico de la Sección de Físicas. Circunstancias especiales de disciplina y la obligación de relevar a mis compañeros de Sección, que actuaron tan sabiamente en varias ocasiones solemnes de la vida de esta Academia durante el pasado curso, hizo necesario que yo aceptase la labor que voy a empezar, cuya honra es incomensurable con mis méritos y con mi capacidad. No hablo, pues, por mi deseo, y así lo proclamo para reclamar vuestra benevolencia, que tanto voy a necesitar.

Los oyentes tienen sus derechos que yo quisiera satisfacer. Mi conferencia ha de ser entendida por todos. Por otra parte, la significación científica de nuestra Academia me obliga a ser completo, a descender en detalles y a llegar a la entraña del tema. Escribir un discurso largo y leer unas páginas del mismo equivale a romper la unidad de la conferencia en mil pedazos, y a aceptar que este acto sólo tiene un valor protocolario, que la mayoría de los oyentes es natural que se aburran y que quienes tienen interis por el tema deben esperar la ocasión de leer reposadamente mi discurso. Ante estas exigencias contradictorias, he adoptado la solución de escribir, para leer hasta el final, una conferencia para todos e intercalar como notas, en letra pequeña, lo que sólo ha de interesar a muy pocos.

A vuestra buena voluntad encomiendo el juicio de si mi intención está bien dirigida y mi propósito logrado. El tema que me propongo desarrollar se resume en el título de esta conferencia: Mecanismo físico-químico de la combustión del carbón.

EL PROBLEMA PLANTEADO Y SU INTERÉS

Aunque muchos lo consideren académico, no hablaré de la importancia del fuego y de la combustión para el desarrollo y la historia de la humanidad. Me limitaré a considerar con brevedad la importancia del tema desde puntos de vista más apropiados para un orador de humilde cultura e incapaz de crear belleza por la artística coordinación de palabras y frases. Para justificar la elección del tema de mi conferencia, expondré los motivos que hace tiempo me movieron a estudiarlo, primero en la bibliografía científica y téctina y luego, realizando investigaciones experimentales en las que, con mis colaboradores, he trabajado con afán, tratando de acumular materiales nuevos con que abordar el debatido problema del mecanismo, mucho más complicado de lo que puede parecer a primera vista, por el cual el oxígeno se une con el carbono para dar los dos productos gaseosos conocidos de su combustión, e' anhídrido carbónico y el óxido de carbono.

El actual aprovechamiento del carbón con fines energéticos constituye un despilfarro que no está justificado. En primer lugar las reservas de carbón no son inagotables, a pesar de que, por hoy, el incremento constante y rápido de su consumo está ampliamente compensado por el descubrimiento de nuevos yacimientos, gracias a lo cual las reservas conocidas de este mineral crecen continuamente en vez de disminuir. Sin embargo, es forzoso que llegue un día, como ya ha llegado para el petróleo, en que la curva decreciente de reservas originada por el aumento del consumo frente a la disminución del ritmo de alumbramiento de nuevas reservas, haga posible fijar una fecha para el agotamiento o para la explotación antieconómica de los yacimientos de carbón. En aquel momento será necesario recordar las palabras de G. Stadnikoff (1) que, al estudiar la constitución de los carbones naturales

⁽¹⁾ Die Chemie der Kohlen; Stuttgart, 1931.

y la infinidad de especies moleculares que de ellos pueden extraerse o prepararse, advierte que a estos minerales, no sólo hay que considerarles como fuente de energía, sino también como materia prima de esencial importancia, afirmación que no perderá interés aun en el caso de que los hombres hayan logrado aprovechar económica y cómodamente las reservas de energía que puedan liberar las transformaciones nucleares que, hasta hoy, sólo han manifestado un enorme poder destructor y también, quizá, político.

Si fuese posible calcular las calorías aprovechadas de los carbones naturales consumidos por la humanidad, que hace ya veinte años se evaluaban en 1.500 millones de toneladas anuales, se vería que el rendimiento térmico obtenido de estos preciosos minerales es pequeñísimo. Los resultados del cálculo no sorprenden en cuanto se refieren a los pequeños usuarios, que no pueden vigilar científicamente sus instalaciones, o a los hornos que trabajan a temperaturas muy altas, a las que la utilización del calor presenta dificultades que no dependen del modo como se lleve a cabo la combustión del carbón. El rendimiento sigue siendo deficiente en instalaciones de elevada potencia, como son las centrales térmicas para la producción de energía eléctrica, a pesar de las precauciones y medidas de vigilancia de que para mejorarlo dispone la técnica moderna.

Para citar alguna de las causas de la pérdida de rendimiento en las que no parece imposible actuar disminuvendo su influencia, recordemos que sobre el carbón empieza a actuar el oxígeno del aire desde el mismo momento en que es arrancado de la mina, produciendo una creciente disminución de su potencia calorifica y del poder coquizante y aumentando su fragilidad, cuando no da origen a la inflamación espontánea, a la que muchos carbones están especialmente expuestos durante los primeros meses de su vida comercial o de existencia al aire libre.

Otro sumando negativo en el aprovechamiento del carbón deriva de la inevitable presencia del mismo en las cenizas, ocasionada por la imposibilidad de conseguir su combustión completa sin recurrir a medidas, por otros motivos más perjudiciales.

La combustión total del carbón sobre parrillas es una operación imposible de realizar sin el empleo de mucho más aire del que se calcula estequiométricamente a partir de los datos suminis-

trados por el análisis elemental. Cualquiera que sea el mecanismo. que hemos de estudiar más adelante, por el que se realiza la combustión del carbón, es un hecho cierto que a las temperaturas que alcanza el lecho del combustible sobre una parrilla. los dos óxidos gaseosos del carbono, anhídrido carbónico y óxido de carbono, se forman a la vez v que ninguno de ellos puede ser el producto definitivo y único de la combustión en un espacio donde exista carbono incandescente. Como consecuencia de ello y del hecho de ser el óxido de carbono un cuerpo cuya reacción con el oxígeno sólo se realiza en presencia de catalizadores, por intermedio de una reacción en cadena, relativamente lenta a la presión atmosférica, es imposible sin emplear un exceso notable de aire obtener gases de combustión exentos de óxido de carbono, cuva presencia. por otra parte, hay que evitar en los humos porque señala una pérdida elevada de la potencia calorífica. Este exceso de aire se introduce con el aire secundario, es decir, por encima del lecho del combustible, para quemar el óxido de carbono y los hidrocarburos producidos en la pirogenación del carbón. La lentitud de estas combustiones, el espacio que requieren para ser llevadas a su término y la dificultad de mezolar intimamente los gases combustibles con el comburente, obligan, como mal menor, a obtener humos ricos en oxígeno y, por tanto, con un exceso de nitrógeno y mucho menos anhídrido carbónico del teórico que, calculado en volumen, podría ser igual al del oxígeno en el aire si lo quemado fuese carbono puro.

Esta imposibilidad de quemar carbón sin el uso de aire en exceso ocasiona una disminución del rendimiento térmico del combustible tanto más grande cuanto más alta es la temperatura a que salen los humos. Una parte considerable del calor se emplea en el calentamiento del nitrógeno que hoy, por razones económicas, ya que no técnicas, es inevitable compañero del oxígeno, y esta pérdida de energía aumenta a medida que crece el exceso de aire. Este exceso, en los hogares donde se quema carbón no pulverizado es casi siempre del 50 por 100 y en ningún caso puede reducirse a menos del 20-30 por 100, pero es mucho mayor en hogares no fiscalizados científicamente.

Por otra parte, el exceso de aire no sólo ocasiona pérdidas de la energía que la Naturaleza ha acumulado en los carbones, por un proceso de extraordinaria lentitud que somos incapaces de imitar o de

acelerar, sino que impide o dificulta obtener temperaturas altas. Al mismo tiempo, la presencia de oxígeno en los gases de la combustión, crea condiciones oxidantes que, en muchos casos, son incompatibles con las aplicaciones de la calefacción.

Para evitar el empleo de exceso de aire puede recurrirse a la transformación del carbón en un gas combustible, gas pobre, gas de gasógeno o gas de agua. El procedimiento es, sin embargo, más cómodo que económico desde el punto de vista del rendimiento térmico porque al realizar en dos etapas la combustión del carbón. ambas a temperaturas muy altas, ampliándola en el tiempo y en el espacio, se aumentan las ocasiones de intercambios térmicos con el ambiente y una parte considerable del calor sensible de los gases combustibles puede disiparse por radiación o por convección. En realidad, el rendimiento térmico de la combustión por intermedio de un gasógeno no supera nunca al de la combustión directa del carbón cuando ésta puede realizarse en condiciones favorables. En cambio, las temperaturas altas, la calefacción de grandes volúmenes, la uniformidad de la temperatura o su repartición espacial según las necesidades de la calefacción, las atmósferas neutras o reductoras en los hornos, etc., sólo pueden alcanzarse a través de una gasificación del combustible.

La realización mecánica más sencilla de esta transformación del carbón en combustible gaseoso parece ser la formación del gas pobre en los mismos estratos del yacimiento del carbón, que ahorra el arranque y acarreo y las principales complicaciones de una explotación minera. El mecanismo de la oxidación del carbón está ligado al problema de transformar directamente su energía en corriente eléctrica utilizándolo como electrodo en una pila en la que el carbono funcionase como electrodo consumiéndose a través de uno de sus óxidos. Sólo el conocimiento detallado de este mecanismo puede crear la esperanza de que el problema sea resuelto o arrancado del punto muerto en que ahora se encuentra.

Cuanto acabamos de explicar demuestra que la combustión del carbón, tal como actualmente se lleva a cabo, es susceptible de perfeccionamientos que tendrían para la humanidad un alto valor económico y si los milenios durante los cuales el hombre ha adquirido experiencia en la utilización de los carbones no han permitido llegar más allá de un aprovechamiento que bien puede llamarse tosco de estos materiales, precisa es la intervención de la Ciencia, escudriñando hasta el último detalle cada uno de los procesos que integran la combustión, porque en alguno de ellos puede hallarse el camino del progreso técnico.

El mecanismo de una reacción química o el quimismo de una reacción, como actualmente se dice en algunos países, no puede comprenderse casi nunca si se considera simplemente como choque y de unión de dos átomos o moléculas. En todos los casos, el número de choques eficaces que conducen a la combustión es peque nísimo comparado con el número de encuentros, que puede ser calculado con exactitud, gracias a la teoría cinética de la materia.

Los estudios de Cinética química actuales demuestran que la mayoría de las reacciones se realizan a través de cuerpos intermedios siendo muy difícil, por ahora, conocer la constitución del cuerpo formado en primer lugar y la de cada uno de los eslabones, a veces, numerosos, que constituyen la cadena que conduce a los productos finales.

La naturaleza de éstos, con frecuencia, pueden predecirse con los datos y las leyes termodinámicas porque el final de toda transformación debe ser el que conduzca a la mínima energía libre. Sin embargo, a este final sólo se llega en contados casos y, ya que el mínimo de energía libre representa la inmovilidad y la muerte, este hecho es precisamente lo que justifica y hace posible la existencia de la química y de la misma vida.

La creencia de la identidad de todos los átomos o todas las moléculas de un mismo elemento o de un determinado compuesto ha sido hace tiempo abandonada. En el complejo edificio atómico existen infinitas posibilidades de configuración y de energía. Cada ciectrón puede ocupar un número ilimitado de niveles energéticos. Las propiedades de un átomo varían continuamente en el tiempo y ninguna tiene más valor que el derivado de la probabilidad de que lo posea un átomo, en un momento determinado. Todas las transformaciones son posibles, pero sólo interesan las probables, porque los químicos no pueden trabajar con menos de una y de materia, es decir, con menos de billones de átomos o moléculas,

que, por segundo, sufren transformaciones en número de orden aún mucho más elevado y, en estas condiciones, las leyes de la estadística se cumplen rigurosamente y el fenómeno que se observa resulta ser siempre el más probable. Por otra parte, el cálculo de la probabilidad de una transformación en un sistema de tantas posibilidades es dificilísimo y, por este motivo, la química-física actual es incapaz en todos los casos de predecir las reacciones. Sabemos, sin embargo, que el número de peldaños en una reacción puede ser grande, porque lo único que importa es la probabilidad de su sucesión.

El primer acto de toda combinación es el encuentro, por lo menos. de uno de los cuerpos reaccionantes con otro. De este choque resulta una modificación energética o de configuración de los átomos o mo léculas reaccionantes que, siguiendo la terminología creada en 1889 por Savante Arrhenius, llamaremos activados. El primer acto de la reacción podrá ser representado de la manera siguiente:

$$A + M \rightarrow + A^* + M$$

en la que A es uno de los reactivos y A* el producto de su activáción. M puede ser totalmente ajeno a la reacción final, en cuyo caso su pape! será esencialmente catalítico.

El producto activado es frecuentemente un radical con un contenido energético y, muchas veces, con fórmulas distintas a las de A.

El peldaño siguiente exige el encuentro de A* con el segundo cuerpo reaccionante. Designando a éste por B, el segundo acto de la reacción será, en general,

$$A* + B \rightarrow (A B)$$

donde (AB) no es aún el producto de la reacción sino el llamado com plejo activado. Finalmente, éste se descompone dando los productos últimos de la reacción

$$(A B) \rightarrow C + D$$

Las reacciones que obedecen a este simple esquema son, en general, lentas, porque la cadena formada por tres eslabones termina fatalmente cada vez que se ha completado un elemento de la reacción.

$$A + \cdot B \rightarrow C + D$$

En las reacciones rápidas el producto activado A* vuelve a aparecer como resultado de alguna de las etapas siguientes, con lo cual, se desarrolla una cadena de longitud sólo limitada por la posibilidad de que A* sea consumido en otra reacción.

Un ejemplo clásico de este tipo de reacción lo tenemos en la combinación del cloro con el hidrógeno

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2 HCl$$

que no obedece a la ecuación de las reacciones bimoleculares y que se desarrolla según la cadena siguiente:

$$Cl + H_2 \rightarrow ClH + H$$

 $H + Cl_2 \rightarrow ClH + Cl$
 $Cl + H_2 \rightarrow ClH + H$ etc.

que puede romperse por cualquiera de las reacciones

$$H + H \rightarrow H_2$$

 $Cl + Cl \rightarrow Cl_2$
 $Cl + Cl \rightarrow ClH$

Finalmente, las reaciones más rápidas son debidas a una ramificación de la cadena, relacionada con la aparición de más de un átomo activado por cada molécula formada del producto final de la reacción En este caso la velocidad de la transformación crece continuamente y se transforma en explosiva.

CARBONO Y CARBONES

Al considerar la importancia del mecanismo de la combustión del carbón no hemos empleado nunca la palabra carbono porque la reservamos para el elemento que lleva este nombre. A los cuerpos naturales o artificiales, cuyas aplicaciones derivan de su contenido en carbono pero cuyas propiedades físicas y químicas dependen de los elementos y de los compuestos que les acompañan, les hemos llamado carbones. Esta complicada definición es necesaria porque en muchos casos no puede asegurarse si en los car-

bones lo que acompaña al carbono son impurezas o si están como verdaderos compuestos de este elemento.

La dificultad no desaparece ni en los tipos más perfectos de las dos formas alotrópicas bien conocidas, del carbono, el diamante y el grafito. Ningún ejemplar del primero se halla exento de cenizas. La obtención de grafito suficiente puro para las pilas atómicas ha constituído un problema arduo de la técnica nuclear y, como veremos más adelante, en el aire, tanto el grafito como el diamante se cubren rápidamente de un producto de oxidación.

En los llamados carbones amorfos o negros puede descartarse la existencia de estructuras comparables a la del diamante. En cambio, con los carbones bastante pobres en impurezas para poder asegurar la presencia en ellos de átomos de carbono libre la difracción de los rayos X demuestra siempre la existencia de elementos de la red cristalina del grafito, aun en los preparados a muy bajas temperaturas, a las que la grafitización secundaria es imposible.

Por ejemplo el carbón obtenido descomponiendo el hexayodobenceno con amalgama de sodio, que puede realizarse a unos 320° C, estudiado prolijamente mediante la difracción de los rayos X por I. Gibson, M. Holohan y H. L. Riley (2) no difiere esencialmente de otros carbones obtenidos por pirólisis de muchas especies químicas orgánicas y en sus cristalitos, que pueden estar formados sólo por unos 30 átomos, y con las dimensiones c, es decir, lo que podría llamarse altura del cristal, de 9 a 10 Λ , aparecen con seguridad planos de carácter aromático iguales a los planos basales del grafito.

Con el nombre de carbones se designan cuerpos muy distintos, des de sustancias como el grafito natural o artificial que, aparte de las cenizas, sólo contienen vestigios de otros elementos, a los carbones negros o amorfos que tienen, además, cantidades apreciables de hidrógeno, azufre, etc.

Sigue discutiéndose si los llamados carbones amorfos que, como se sabe desde los trabajos de Debye y Scherrer (3) sobre la difrac-

⁽²⁾ J. Chem. Soc. 1946, 456.

⁽³⁾ Physik. Z. (1917) 18. 291.

ción de los rayos X, tienen en realidad estructura microcristalina. por lo cual algunos autores prefieren llamarles carbones negros, deben ser considerados como agregados de pequeñísimos cristales. idénticos a los del grafito o, si en ellos existen estructuras cristainas distintas del grafito y del diamante, y, por tanto, si los carbones negros constituyen una tercera variedad alotrópica del carbono tal como ha sostenido O. Ruff (4) contra las opiniones de E. Berl y U. Hofmann, H. L. Riley (5) supone que a causa de su naturaieza electrónica, los planos de la red hexagonal del grafito pueden tener propiedades análogas a las de los triarilmetilos. El caráter anfótero de los planos hexagonales, que sugiere la posibilidad de que se unan al hidrógeno, está confirmado por la existencia de compuestos intersticiales como los alcaligrafitos, ferrografitos, monofluoruro de grafito de Ruff y Bretschneider (6) y el bisulfato de grafito de Frenzel Hofmann (7), y, por tanto, cabe la posibilidad de enlaces transversales de los planos laminares a través de otros elementos presentes, como el oxígeno o de hexágonos aromáticos. En todo caso, en el espectro de difracción de rayos X correspondiente a una muestra de grafito artificial muy puro se han encontrado recientemente por lo menos 16 líneas débiles que no pueden ser explicadas a base de la estructura de Bernal o de Lipson y estas líneas aparecen también en fotografías de polvos de ciertos grafitos naturales muy purificados. Se llega así al concepto de dos estructuras aromáticas, la laminar del grafito ideal y la desordenada de enlace transversal, que correspondería a la de carbones negros y coques, lo que parecen ofrecer una base razonable para explicar la diversidad de características de los carbones, por ejemplo, lo específico de sus propiedades adsorbentes, la variación de la reactividad química, las pequeñísimas diferencias que determinan las propiedades de relleno del negro de humo para los cauchos, la diversidad de la velocidad de grafitización a temperaturas altas, ia conductividad eléctrica, etc.

⁽⁴⁾ Trans. Farad. Soc. 34, 1936, 1.011.

⁽⁵⁾ Trans. Farad. Soc. 34, 1938, 1.011.

⁽⁶⁾ Z. anorg. Ch. 217, 1934, 1.

⁽⁷⁾ Z. Elektroch. 40, 1934, 511.

LA COMBUSTIÓN DEL CARBÓN EN CONDICIONES INDUSTRIALES

Expuesta brevemente la naturaleza cristalográfica de los carbones, recordaremos ahora los resultados finales de su combustión cuando se realiza en las condiciones generales de su aprovechamiento técnico.

La combustión del carbón para fines industriales se lleva a cabo siempre a temperaturas altas y en presencia de vapor de agua, por lo cual todas las reacciones posibles entre el carbono, sus óxidos y el oxígeno han de ser consideradas como suficiente rápidas para que no puedan pasar desapercibidas si sólo se consideran los productos finales de la combustión. Cuando se pretende aprovechar directamente la energía térmica del carbón, a los más altos potenciales, el producto de la combustión, realizada en presencia de exceso de oxígeno, es el anhídrido carbónico. Por el contrario, en los gasógenos, que gasifican el carbón en defecto de oxígeno, el producto obtenido es principalmente óxido de carbono.

Teniendo en cuenta las dos reacciones:

$$2 CO + O_2 \rightarrow 2 CO_2$$
 [1]

$$CO_2 + C \rightarrow 2CO$$
 [2]

que pueden considerarse como bien conocidas, tanto desde el punto de vista cinético como de equilibrio, la producción de anhídrido carbónico o de óxido de carbono se explican lo mismo aceptando como producto primario de la combustión al óxido de carbono, que según la reacción (1) puede transformarse posteriormente en anhídrido carbónico, si para ello existe oxígeno suficiente, como si se postula la formación primaria de anhídrido carbónico, transformable en óxido de carbono por la reacción (2) en el momento en que la falta de oxígeno impida la primera de estas reacciones.

COMBUSTIÓN EXPERIMENTAL DEL CARBÓN

De lo acabado de exponer se deduce que los procesos industriales mejor conocidos que utilizan la combustión del carbón no

sirven para interpretar su mecanismo y por este motivo, desde hace mucho tiempo, se vienen realizando experimentos en condiciones que podríamos llamar científicas con el fin de penetrar en el quimismo de esta reacción fundamental para la humanidad.

Estos experimentos han conducido a resultados contradictorios, seguramente porque su interpretación es muy difícil. No obstante, algunos de ellos, realizados en condiciones de la máxima simplicidad, han permitido vislumbrar el mecanismo primario de la interacción entre el oxígeno y el carbono, aunque es necesaria todavia una prolija experimentación para demostrar la validez de las teorías actuales a todas las condiciones en que puede realizarse la combustión del carbón.

Las numerosas investigaciones publicadas han empleado técnicas distintas que conviene discutir antes de exponer los resultados hallados. En primer lugar nos referiremos a las experiencias realizadas a temperaturas altas y presiones próximas a la atmosférica. Esta técnica tiene la ventaja de operar en condiciones análogas a las que ordinariamente se realiza la combustión del carbón, por lo cual son útiles cuando se trata de averiguar lo que puede conseguirse en condiciones fáciles de realizar en la práctica, cuando la combustión se lleva a cabo, por ejemplo, en presencia de gases c'orados, vapor de agua, catalizadores no volátiles, etc. En cambio, en estas experiencias poco puede deducirse sobre el mecanismo de la reacción, en primer lugar, porque los productos gaseosos formados en el acto primario no se alejan de la superficie decarbón con rapidez suficiente para poder despreciar la posibilidad de reacción con el mismo carbón, o con el oxígeno que continuamente afluye a través de la capa de difusión, de espesor tan pequeño, que es imposible experimentalmente determinar dentro de ella la composición de los gases y, por tanto, las reacciones que en la misma pueden realizarse. Así, por ejemplo, la aparición de óxido de carbono puede ser el resultado de reacciones secundarias, por descomposición del anhídrido carbónico, si existen catalizadores que la favorezcan, o por reducción de este mismo gas, producida por el carbono que está reaccionando y, del mismo modo, la formación de anhídrido carbónico puede realizarse en la capa de difusión a expensas de óxido de carbono y del oxígeno.

Las experiencias realizadas con esta técnica (véase, por ejempio, el trabajo de Kreisinger, Ovitz y Augustine) (8) se han considerado como una demostración de que el producto primario de ia combustión del carbono es el anhidrido carbónico porque al analizar los gases a alturas diferentes en un lecho de combustible ardiendo, la derivada de la curva que representa la concentración cel óxido de carbono en función de la distancia a la parrilla, es decir, la velocidad con que éste aparece en los gases, es propor cional a la concentración del anhídrido carbónico y, a primera vista, puede parecer que éste es el generador de aquél. Sin embargo, el razonamiento pierde todo su valor si se tiene en cuenta que los gases analizados se captan lejos de la superficie del carbón y que la concentración pequeña de anhídrido carbónico en las primeras capas de combustible significa que todavía existe oxígeno libre y, por tanto, que el óxido de carbono debe quemar y desaparecer con mucha rapidez, por lo cual, su concentración no puede ser elevada aunque fuese el producto primario de la combustión del carbono.

Ha de tenerse también en cuenta que, según han demostrado recientemente J. R. Arthur, D. H. Bauhgam y M. W. Thring (9) ningún artificio para captar los gases en el lecho de la combustión permite congelar las reacciones gaseosas con suficiente rapidez para asegurar que los resultados analíticos corresponden a la verdadera composición del gas que existe entre los trozos de carbón ardiendo.

Para evitar o reducir a un mínimo las reacciones secundarias, muchos investigadores han preferido operar a presiones reducidas inferiores a 0,05 mm. de mercurio, lo que equivale, en primer lugar a eliminar la capa de difusión o, lo que es lo mismo, a hacerla de espesor tan grande como las dimensiones del recipiente en que se lleva a cabo la reacción. Con ello, además, el recorrido medio de las moléculas, que se mueven a velocidades de centenares de metros por segundo, es tan grande que la difusión se realiza en tiempos despreciables y, al mismo tiempo, el enrarecimiento del com-

⁽⁸⁾ U. S. Bureau of Mines, Tech Paper 137 (1917).

⁽⁹⁾ J. Soc. Chem. Ind. 68, (1949), 1.

burente permite realizar la combustión con lentitud, eliminando las sobrecalefacciones locales y dando a la variable temperatura un valor perfectamente definido. Por otra parte, la teoría cinética de los gases permite calcular el número de moléculas que llegan a la superficie de reacción por unidad de tiempo y, con ello, calcular el rendimiento de los choques.

En efecto, se demuestra en la teoría cinética de los gases que el número de micromoles de un gas, que chocan con una interfase por segundo y por cm.² de superficie, n, está dado por la fórmula

$$n = \frac{58,320}{M. T.} p$$

en la que M es el peso molecular, T la temperatura absoluta y p la presión en mm. de mercurio.

Estas consideraciones son las que presidieron las investigaciones publicadas por A. Eucken (10) cuya originalidad, reivindica para un trabajo de Langmuir (111), trabajo incompleto al que tendremos que referirnos más adelante, del que su autor anunció una continuación que, por desgracia, no ha sido publicada.

Cuando se sigue la técnica de bajas presiones se tropieza con la dificultad de la calefacción a través de una atmósfera enrarecida y, por tanto, de pequeñísima conductividad térmica, por lo cual, tanto Langmur que la inició como los que, más tarde, siguieron el mismo camino, recurrieron a la calefacción eléctrica, haciendo pasar una corriente por el hilo o barrita de carbón empleado como combustible. Este método, que sólo es aplicable a carbones de una grafitización elevada, tie te el inconveniente demostrado por R. F. Strickland-Constable (12) de que es inevitable una caida de tensión eléctrica dentro del aparato y por tanto la posibilidad de emisión de electrones y formación de iones gaseosos que introducen un nuevo factor electrónico en el proceso y explica muchas de las discrepancias entre autores que aparentemente experimentaron en condiciones iguales.

Otra técnica, empleada por muchos investigadores, consiste en hacer actuar el oxígeno en cantidad limitada y a presiones y temperaturas variables sobre el carbón y estudiar luego la composi-

- (10) Z. Zangew. Chem. 43, (1930), 986.
- (11) Jour. Amer. Chem. Soc. 37, (1915), 1.139.
- (12) Chem. Ind. 36, (1948), 771.

ción de los gases formados por expulsión mediante el vacío y por la acción de temperaturas elevadas. El método tiene interés para ronocer la naturaleza de los óxidos de carbono producidos al separar el oxígeno adsorbido, en condiciones conocidas. En todo caso, los resultados obtenidos han de depender de la temperatura a que se extraen los gases, pues en realidad, son productos de descomposición del complejo carbono-oxígeno que, a su vez, resulta de una quimisorbción y no de una simple adsorción reversible.

Esta técnica ha sido perfeccionada por R. M. Barrer (13) para estudiar la oxidación del polvo de diamante a temperaturas relativamente bajas, hasta el punto de que las conclusiones derivadas de sus trabajos pueden considerarse como las de más sólida base experimental. En ellos la marcha de la quimisorbición del oxígeno asi como la for mación de los dos óxidos gaseosos del carbono se sigue por las variaciones de presión en el aparato.

Otra técnica, iniciada en el Instituto de Química Física A. de Gregorio Rocasolano, aplicable a temperaturas suficientemente bajas para evitar la combustión violenta del carbón y reducir al mínimo la probabilidad de reacciones secundarias, consiste en hacer actuar el oxígeno a presiones cercanas a la normal y arrastrar los productos de la descomposición del complejo oxígeno-carbono mediante un gas inerte como el nitrógeno o con cuerpos que sean adsorbidos enérgicamente por el carbón. Esta técnica ha permitido también conocer con exactitud la composición de los gases pro ducidos al pasar aire en corriente continua a muy baja tempera tura a través de cualquier clase de carbón, incluso el grafito, que hasta ahora no había podido ser ensayado más que a temperaturas altas.

TEORÍAS SOBRE EL MECANISMO DE LA COMBUSTIÓN DEL CARBÓN

Las primeras hipótesis y las primeras investigaciones realizadas sobre el mecanismo de la combustión del carbón datan de la

(13) Jour. Chem. Soc. 1936, 1.256 y 1.261

segunda mitad del siglo pasado. La idea de que el producto primario de la reacción no es el anhídrido carbónico, que aparece como producto final de la misma, fué sostenida ya en 1861 por *Tunner* y *Lowthian Bell*, en 1872 (14), que en su tratado de siderurgia apoya la idea de que el producto primario es el óxido decarbono.

La misma teoría sostuvieron Dixon (15) y H. B. Baker (16). Por ofra parte, A. Smith (17) demostró que cuando el carbón absorbe oxígeno húmedo a —12°C vuelve a perderlo si se calienta a 100°C en forma de anhidrido carbónico, en tanto que si el oxígeno, antes de la adsorción, es secado sobre anhidrido fosiórico, la desadsorción no se realiza prácticamente hasta los 450° a cuya temperatura el gas obtenido está tormado principalmente por óxido de carbono.

J. Lang, en 1888 (18), defendió la teoría de la formación primaria de anhidrido carbónico, siendo el óxido de carbono el producto de la reducción de aquél. En efecto, al estudiar la combustión del carbón a 500°C encontró que la cantidad de óxido de carbono era tanto mas grande cuanto mayor se mantenía la velocidad de paso del aire y supuso que al disminuir la velocidad del carburante y, por tanto, la violencia de la reacción, se consigue evitar la presencia de puntos sobrecalentados en los que se realiza la reducción del anhidrido carbónico.

Fundada en sugestiones originales de Brodie (19) existe una extensísima bibliografía según la cual el primer acto de la combustión del carbón consiste en la formación de un complejo sólido de carbono y oxígeno, al que algunos autores han querido dar una fórmula, y cuya posterior descomposición produce anhídrido carbónico, óxido de carbono o ambos cuerpos a la vez, según las condiciones en que se opere. Citaremos entre los autores que con sus investigaciones han contribuído más poderosamente a la difu-

⁽¹⁴⁾ Chemical Phenomena of Iron Smelting, 1872.

⁽¹⁵⁾ Trans. 75, (1899), 630.

⁽¹⁶⁾ Phil. Trans. 179, (1888).

⁽¹⁷⁾ Proc. Roy. Soc. 12, (1863), 424.

⁽¹⁸⁾ Z. Physikal. Chem. 2, (1888), 168.

⁽¹⁹⁾ Ann. 169, (1873), 270.

sión de esta teoría a Berthelot (20), Armstrong (21), Sieg (22), I. F. E. Rhead y R. V. Wheeler (23), Lowry y Hulett (24), Taylor y Neville (25) y Blench y Garner (26).

La idea de que el complejo carbono-oxígeno fuese un compuesto definido de estos dos elementos tuvo que ser rechazada muy pronto, pues los investigadores se dieron cuenta que la descomposición térmica de un óxido definido de carbono tendría que realizarse a una temperatura determinada, en tanto que, la experiencia demuestra que la eliminación de anhídrido carbónico y de óxido de carbono es un fenómeno gradual, que progresa con la temperatura, pero que, según demostró ya Langmuir, no es completa ni a los 2.200° absolutos en el más alto vacío logrado por este investigador.

Este hecho condujo a Langmuir a considerar como probable que el oxígeno fuese quimisorb do por el carbón y que en los bordes de los planos basales del grafito, que forman una cadena en zigzag de átomos de carbono, el oxígeno se hallase combinado con estos átomos alternos en la forma siguiente:

Trataremos ahora de exponer los resultados de las investigaciones que consideramos más importantes para enjuiciar el tema de esta conferencia y comenzaremos por los estudios realizados a bajas presiones que, a pesar de su aparente sencillez y de las ventajas que antes hemos comentado, han conducido a resultados discrepantes y hasta contradictorios, por razones que, hasta hoy,

- (20) Bull. Soc. Chim. 26, (1876), 102.
- (21) J. Soc. Chem. Ind. 24, (1905), 473.
- (22) Ber. 53, (1920), 2.192.
- (23) J. Chem. Soc. 101, (1912), 846; ibid 103, (1913), 461 y 1.210.
- (24) J. Amer. Chem. Soc. 42, (1920), 1.413.
- (25) J. Amer. Chem. Soc. 43, (1921), 2.055.
- (26) J. Chem. Soc. 125, (1924), 1.288.

no han sido comprendidas. La repetición de alguno de estos trabajos, con una técnica que exige el manejo de muy bajas presiones, sería útil si se consiguiese evitar de un modo absoluto la intervención de factores eléctricos que, evidentemente, desempeñaron un papel importante y no previsto en las experiencias realizadas hasta ahora.

EXPERIENCIAS A PRESIONES BAJAS Y TEMPERATURAS ALTAS

Langmuir utilizó para sus investigaciones un aparato semejante a las antiguas lámparas e éctricas de filamento de carbón, provisto de los accesorios necesarios para conseguir muy bajas presiones y medirlas con exactitud. Una caída de tensión considerable en el filamento presupone las condiciones que, según demostró Stricklan-Constable en el lugar ya citado, provocan una descarga eléctrica luminosa que favorece la combustión del óxido de carbono y, por tanto, aumenta, hasta casi convertir en único producto, la cantidad de anhídrido carbónico. Según los experimentos de Langmuir, el oxígeno reacciona con el carbono a 1.200° K formando anhídrido carbónico y creando una capa superficial de un sistema carbono-oxígeno que retrasa la velocidad de combustión. A temperaturas más altas esta capa se forma con mayor rapidez y, cuando el complejo alcanza una concentración suficiente, empieza a descompo nerse produciendo también óxido de carbono.

Este cuerpo puede proceder del anhídrido carbónico, pues si a 1.220° K no observó Langmuir reacción entre este gas y el carbono, a 1.700° K pudo demostrar la formación de óxido de carbono, primero lentamente y luego con mayor rapidez. Sin embargo, como la presión permanecía constante, el fenómeno no puede explicarse simplemente por la reacció i

$$CO_2 + C = 2 CO$$

que va acompañada de aumento de volumen y, por tanto, hay que ad mitir que una de las dos moléculas de oxido de carbono tiene que quedar de alguna manera retenida por el carbón. Por otra parte, demostró que el óxido de carbono calentado hasta 2.400°K no se fija sobre el carbón y de ello se deduce que el óxido de carbono desaparecido en la

reducción del anhídrido carbónico no puede estar simplemente absorbido.

Pertenecientes a esta misma técnica, merecen citarse los trabajos de L. Meyer (27), Sihvonen (28) de A. Eucken (29) de Strickland Constable (30), etc.

A. Eucken opera en un matraz con prolongaciones para condensar con aire líquido el anhídrido carbónico formado, calentando con una corriente eléctrica la barrita del grafito que quema a presiones comprendidas entre una décima y una centésima de mm. de mercurio y determina el óxido de carbono quemándolo en el mismo aparato mediante un hilo de platino calentado al rojo y observando la disminución de presión. También por la variación de presión al solidificar el anhídrido carbónico por enfriamiento en aire líquido calcula la cantidad formada de este gas. Algunas de sus experiencias fueron realizadas en una atmósfera altamente enrarecida y continuamente renovada de oxígeno. Entre 800° y 1.200° C la combustión se realiza con lentitud. A la primera de estas temperaturas el rendimiento de los choques de moléculas de oxígeno con el carbón es sólo del 1 por 10.000 y a 1.400° adquiere va'or casi constante de 1 al 2 por 1.000.

En ausencia de oxígeno, el anhidrido carbónico no empieza a ser reducido por el carbón de un modo sensible hasta los 1.500°C. Sin embargo la combustión del carbón produce óxido de carbono en proporción respecto al anhidrido carbónico creciente con la temperatura pero de un modo discontinuo, pues hasta 1.273°K la relación CO₂: CO se mantiene entre 4,2 y 1,8 y a partir de 1.473°K desciende a 0,5 hasta 0,1 independientemente de la temperatura.

Según los trabajos mencionados de Mever, desde 850 hasta 1.250° C el producto primario de la combustión es una mezcla en partes iguales de anhídrido carbónico y óxido de carbono. La reacción es de primer orden respecto a la concentración del oxígeno y la velocidad aumenta con la temperatura, de modo que permite atribuirle una energía de activación comprendida entre 20 y 30.000 calorías. Desde 1.600° a 2.200° C. la reacción aparece como de orden nulo y con una elevada energía de activación, próxima a 90.000 calorías, formándose óxido y anhídrido carbó uico en la proporción 2 CO: 1 CO₂.

⁽²⁷⁾ Z. phys, Chem. B 17, (1932), 385; Z. Elektroch. 41, (1935), 136.

⁽²⁸⁾ Trans. Farad. Soc. 34, (1938), 1.062; Ann. Acad. Sci. Fennicae A 35, (1930). 8

⁽²⁹⁾ Z. Angew Ch. 43, (1930), 987.

⁽³⁰⁾ Fuel. 25, (1943-44), 128.

Strickland-Constable, encontró una reacción de primer orden desde 900° hasta 2.000° C., siendo el producto primario de la reacción el óxido de carbono. La velocidad de reacción crece desde la temperatura de 900° C. hasta los 1.100° y es aproximadamente constante de 1.600° a 2.000° C. De todos modos, la velocidad entre 1.100° y 1.600° depende mucho de la temperatura a que se realizó la operación anterior. El autor, tratando de reptir los resultados experimentales de Meyer, observó alrededor del filamento de carbón la presencia de una descarga luminosa, cuya intensidad dependía del modo como aquél se montaba en el aparato y se unía a los conductores de la corriente de calefacción.

Cuando un cuerpo se calienta a alta temperatura, tiende a emitir electrones termoiónicos y, si existe un campo eléctriço próximo, los electrones son acelerados y al chocar con moléculas de cualquier gas presente las excita llevándolas a estados electrónicos de niveles eievados o causa su ionización. En estas condiciones las reacciones son distintas de las que se realizan con moléculas no excitadas eléctricamente. Puede también producirse una radiación visible de un color violeta pálido. Strickland-Constable pudo comprobar que esta descarga luminosa se producía con mayor intensidad a las temperaturas más altas y a las presiones más bajas. Admitiendo como es lógico, que los átomos excitados de oxígeno reaccionan más fácilmente con el óxido de carbono para producir anhídrido carbónico que las moléculas neutras, la disminución de la relación CO/CO₂ observada por Meyer al pasar de 1.250° a 1.600° C. quedaría explicada por la intervención creciente con la temperatura de los fenómenos termoiónicos. Por otra parte, como el oxígeno excitado también ha de actuar más rápidamente sobre el carbón que las moléculas de oxígeno y la preponderancia de aquel crece ai disminuir la presión, se explica sin dificultad para las temperaturas altas que el orden de la reacción, calculado exclusivamente a partir de la concentración del oxígeno molecular y no de su estado energético, aparezca como inferior a la unidad.

Hasta 1.600° la cantidad de anhidrido carbónico es despreciable. Por encima de 1.600° se encontraron pequeñas cantidades de este cuerpo, especialmente a presiones muy bajas, del orden de 0,03 mm. de mer

curio, pero en ningún caso excedieron del 15 por 100 de los gases producidos y se consideró como muy probable que esta pequeña canti dad de anhídrido carbónico fuese debida a una reacción secundaria normal entre el óxido de carbono y el oxígeno o a un efecto electrónico incompletamente eliminado de la experiencia.

Antes de describir las investigaciones publicadas por R. M. Barrer, que consideramos como las de base experimental más sólida en la técnica con alto vacío, es necesario que nos detengamos un momento en la consideración de los fenómenos de sorbción que según los conocimientos actuales del mecanismo de las reacciones químicas, intervienen en todas las transformaciones a través de interfases y, por tanto, en todos los sistemas heterogéneos.

Ya hemos dicho que está muy extendida entre los investigadores la idea de que el primer acto de la combinación del oxígeno con el carbón consiste en la formación en la superficie de éste de un complejo carbono-oxígeno, sobre cuya naturaleza los autores han discutido extensamente. En efecto, los fenómenos de sorbción o de unión a una superficie de algún componente de la fase flúida puede realizarse de dos modos muy distintos; uno de ellos es por adsorción, caracterizada por su reversibilidad. A una determinada temperatura y para una superficie invariable el cuerpo adsorbido se reparte de modo que su concentración en la fase flúida y ei número de moléculas o átomos fijados por unidad de superficia guardan una relación constante para cada presión parcial del adsorbido. Por lo tanto, disminuvendo esta última, por ejemplo practicando el vacío, una parte de las moléculas adsorbidas queda rápidamente en libertad. El fenómeno difiere esencialmente de la condensación o volatilización y también de la disociación de un sólido formando cuerpos gaseosos porque, en estos casos, a cada temperatura corresponde una única presión parcial de gases, en tanto que en la adsorción, esta presión varía, disminuyendo con sa concentración del adsorbido en la superficie del adsorbente según una ley que no siempre es fácil de formular.

En muchos casos la adsorción va seguida de una relación más enérgica entre el adsorbente y el adsorbido. Las débiles fuerzas de van der Waals, que ocasionan la adsorción, son sustituídas por otras más poderosas, que se confunden, si no iguales, con las de

la valencia química, es decir, la adsorción se convierte en una combinación y en este caso, si sólo intervienen los átomos super ficiales de la fase sólida, se llama al fenómeno quimisorbción.

La separación de gases por disociación del compuesto superficial, si éste tiene una fórmula determinada y no está ligada a ejectos topoquímicos, debe obedecer a las leyes de la disociación de cuerpos sólidos y, por tanto, el compuesto resultante de la quimisorbeión debe tener a cada temperatura una tendencia a gasificarse, dando una presión constante. Considerado el fenómeno con esta simplicidad, si el compuesto superficial es capaz de disociarse dando cuerpos volátiles, la quimisorbeión debe ser reversible y la desgasificación, a cualquier temperatura, ha de poder realizarse hasta el agotamiento, con sólo mantener el sistema a una presión suficiente baja.

Sin embargo, los autores que han clasificado como fenómeno de quimisorbeión a la sorbeión del oxígeno sobre el carbón lo consideran como irreversible, lo que sólo puede ser exacto si el camplejo carbono-oxígeno, que representaremos por C_x O_y, se relaciona con el oxígeno que lo ha producido, ya que ninguno de los investigadores ha podido demostrar la regeneración de oxígeno una vez adsorbido por los átomos del carbono y, por tanto, es justo considerar irreversible la reacción

$$\vec{x} C + y \frac{1}{2} O_2 \rightarrow C_x O_y$$

e irreversible el fenómeno por ella representado.

No obstante, este criterio de irreversibilidad debe ser aplicado con cautela cuando se considera la posibilidad de gasificación por descomposición del complejo C_x O_y, formando óxidos volátiles del carbono, por una reacción que puede representarse así:

$$C_x O_y \rightarrow m CO + CO_2$$

y que ha sido comprobada experimentalmente más allá de toda duda. Esta reacción, que sólo es posible de izquierda a derecha es una disociación irreversible, pero exige una presión parcial distinta de cero para los gases formados a cualquier temperatura y, por tanto, la posibilidad teórica de descomponer totalmente el complejo C_x O_y por la acción del vacío. La posibilidad práctica depende de la velocidad con que se realice la descomposición, que seguramente aumenta al crecer la temperatura. Por otra parte, el complejo C_x O_y no es un compuesto definido; los valores de x y de y, desconocidos, pueden muy distintos y estar ligados a factores topoquímicos que desconocemos.

El grafito, y por tanto, los carbones, que poseen una estructura cristalina análoga, tiene numerosos compuestos intersticiales, de carácter berthólido, de los que ya hemos hecho mención y que explican la tenacidad con que aquéllos conservan algunas impurezas aun a temperaturas muy altas. En estos compuestos, con frecuencia, cada átomo extraño exige numerosos átomos de carbono y las valencias normales de estos dos elementos nada tienen que ver con las fórmulas que, en algunos casos, pueden deducirse. No debe extrañar, pues, que los complejos C_x O_y presenten una gama continua de estabilidades y de velocidades de descomposición, ni que en la composición de los gases formados intervengan circunstancias numerosas que imposibilitan reproducir con exactitud los resultados de las experiencias.

La cantidad de oxígeno capaz de ser acumulado en los carbones es siempre pequeña comparada con los átomos de carbono presentes y su orden de magnitud no difiere mucho de lo que puede deducirse del desarrollo de su superficie y de la capacidad de ésta para adsorber otros cuerpos, aunque parezca algo mayor y, por tanto, haga plausible la idea de que en la quimisorbeión intervengan otros átomos que en la adsorción. En efecto. M. S. Shah (31) encontró que 2 gramos de un carbón de madera, mantenido mucho tiempo a cero grados y en alto vacío era capaz de desprender a temperaturas altas hasta 16,1 c. c. de anhídrido carbónico y 3,04 c. c. de óxido de carbono, lo que equivale a 15,6 c. c. de oxígeno por gramo de carbón. Por otra parte, 0,2 g. de un carbón activo, capaz de decolorar 35 c. c. de una disolución de azul de metileno al 0,15 por 100, si la capacidad de adsorción fuese la misma para el oxígeno, adsorbería 19,1 c. c. de este gas por gramo, es decir, aproximadamente lo mismo que el carbón de madera de las experiencias

de Sha, a pesar de que la superficie de éste debe ser muy inferior a la de un carbón decolorante. A los mismos resultados se llega con datos de R. M. Barrer, quien pudo observar que a 333° C., 2 gramos ds polvo de diamante retienen más de 0,4 c. c. de oxígeno, lo que en el supuesto de que el diamante por unidad de superficie adsorbiese de la misma manera el azul de metileno que el oxígeno, supondría un desarrollo superficial del polvo de diamante equivalente a 6.000 cm.² por gramo que sólo sería posible si el tamaño de sus partículas fuese del orden de 5 milésimas de milímetro, a cuyo grado de finura no llegó el polvo de diamante utilizado por Barrer. Por lo tanto, puede afirmarse que el carbón puede movilizar para la quimisorbción del oxígeno un número mayor de átomos de los que intervienen en la adsorción de otros cuerpos.

Las propiedades del complejo C_x O_y halladas por los investigadores de la combustión del carbón demuestran que el oxígeno se fija sobre este cuerpo de un modo esencialmente distinto al de la adsorción. As mismo resultado se llega por otros caminos y especialmente por la determinación del calor desprendido cuando el oxígeno es sorbido por el carbón. En efecto, el calor liberado por este fenómeno es muy superior a los calores de adsorción conocidos, que siempre son pequeños. Según Marshall y Bramston (32) el calor de sorbción del oxígeno, de terminado sobre un carbón altamente desgasificado por una prolonga da acción de la temperatura y del vacío, si la cantidad total de oxígeno sorbido es pequeña comparada con la que puede retener, es de unas 70.000 calorías. Por otra parte, Blenck y Garner operando a temperaturas superiores a 100° C. obtuvieron valores comprendidos entre 100.000 y 200.000 calorías, es decir, comparables a los de muchas reacciones químicas fuertemente exotérmicas.

COMBUSTIÓN DEL DIAMANTE

Nos detendremos ahora a considerar las publicaciones de R. M. Barrer (33) sobre sorbción del oxígeno y oxidación del carbono en forma de diamante porque la estructura cristalina de este cuerpo hace suponer una mayor simplicidad y homogeneidad de la superficie y la ausencia de centros activos del tipo Lockerstellen. Sin embargo, el estudio de la quimisorbción del hidrógeno por el polvo de diamante realizado por Barrer sugirió que la superficie de éste

⁽³²⁾ J. Am. Chem. Soc. 51, (1929), 2.019.

⁽³⁸⁾ J. Chem. Soc. 1936, 1.256.

se halla invisiblemente dividida, formando un mosaico de partículas submicroscópicas, originadas durante la pulverización del diamante.

El diamante es capaz de retener en su superficie cantidades considerables de hidrógeno por un fenómeno de quimisorbción, conocido también para el grafito, que ha podido ser medida hasta la temperatura de 820° C y a la presión de un milimetro de mercurio. El calor de sorbción es de 58 Kcal, mayor que el hallado para el grafito, que es de 45 Kcal.

La energía aparente de activación del proceso en el grafito varía con el grado de saturación, lo que puede atribuirse a un aumento de la distancia entre los átomos de carbono originada por el hidrógeno quimisorbido. En el diamante esta energía es prácticamente constante.

A temperaturas bajas (desde —78° C.) el oxígeno es adsorbido física o reversiblemente por fuerzas del tipo van der Waals. Simultáneamente puede comprobarse una quimisorbicón muy pequeña, del mismo modo que ha sido hallada por Barrer y Rideal (34) para los carbones negros.

Desde 0º a 144º la adsorción es despreciable frente a la quimisorbción y la velocidad con que ésta se realiza va disminuyendo a medida que aumenta la cantidad de oxígeno fijado. El gas residual en el recipiente donde se lleva a cabo la quimisorbción a estas temepraturas es oxígeno puro y no se desprende ningún oxígeno del carbono.

Entre 244° y 370° C., después de cada admisión de oxígeno aparece anhídrido carbónico y, al cabo de cierto tiempo, cuando el oxígeno ha desaparecido totalmente, la atmósfera está constituída exclusivamente por el segundo de aquellos gases. La cantidad de anhídrido carbónico es muy inferior a la del oxígeno desaparecido porque, al mismo tiempo, la quimisorbción de este gas forma una película de un óxido complejo, no volátil, retenido por el diamante.

Por encima de 370° C. este óxido empieza a descomponerse, pareciendo simultáneamente anhídrido carbónico y óxido de carbono.

⁽³⁴⁾ Proc. Roy. Soc. A. 149, (1935), 231.

Como la adsorción que se verifica entre — 78° y 144° C. es un fenómeno superficial, hay que admitir que en la quimisorbeión a temperaturas más altas intervienen átomos del interior del cristal, a los que llega el oxígeno a través de un proceso de penetración por las grietas submicroscópicas del mosaico, facilitado por la elevación de la temperatura. Cuando menos accesible es la superficie de las grietas a que se fija el oxígeno, mayores han de ser las fuerzas de cohesión de los cristalitos que es necesario vencer, lo cual explica que el coeficiente de temperatura de la velocidad de sorbeión o, lo que es lo mismo, la energía aparente de activación del proceso, crezca rápidamente al aumentar la cantidad de oxígeno fijado.

El anhídrido carbónico puro liberado a temperaturas comprendidas entre 240° y 370° C. aparece cada vez con más lentitud a medida que crece la cantidad de óxidos complejos acumulados en la superficie. El mecanismo de esta formación de anhídrido carbónico, deducido de la cinética de los tres fenómenos simultáneos, sorbción de oxígeno, desprendimiento de anhídrido carbónico y acumulación de óxido complejo, parece consistir en la reacción de oxígeno, gaseoso o físicamente adsorbido, con los átomos de carbono de la superficie del diamante libre del producto de la quimisorbción del oxígeno.

El complejo sólido oxígeno-carbono no puede considerarse como un cuerpo homogéneo. Una pequeña fracción, del orden del 5 por 100, es ya inestable a temperaturas próximas a 300° C. La descomposición se eleva con la tempertura de modo que a 800° C. cerca del 80 por 100 se desdobla rápidamente produciendo anhídrido y óxido de carbono. La proporción de este último en el gas producido crece a medida que progresa la descomposición del producto de la quimisorbción del oxígeno. Por ejemplo, a 300° C. las primeras porciones del gas producido tienen partes aproximadamente iguales de óxido de carbono y de anhídrido carbónico, en tanto que, al final del proceso de descomposición. a la misma temperatura, el óxido de carbono forma el 95 por 100 y sólo el 5 por 100 restante es anhídrido carbónico.

Las vaciaciones de esta composicón indican, en primer lugar, que el proceso nada tiene que ver con el equilibrio

$$C + CO_2 \rightleftarrows 2 CO$$

y, además, significan que las propiedades de los óxidos de la quimisorbeión varían de un modo continuo, aun permaneciendo constante la temperatura. La reducción del anhídrido carbónico por el diamante sólo empieza a tener impórtancia a temperaturas próximas a 700° C.

Barrer resume del modo siguiente sus ideas sobre el mecanismo de los fenómenos estudiados por él. El producto de la quimisorbeión del oxígeno sobre el diamante es un dióxido o un peróxido, formado en las partes externas de la superficie. El oxígeno pasa lentamente de uno a otro átomo y se difunde hacia el interior a lo largo de las grietas del mosaico. Este óxido, relativamente inestable, tiende a descomponerse dejando sobre el diamante una capa monomolecular del tipo postulado por Langmuir, que es muy difícil de desadsorber aun a temperaturas superiores a los 800° C.

Todos los hechos físico-químicos observados en el sistema oxígenoóxidos de carbono-diamante se explican por los procesos siguientes: una acción primaria entre el oxígeno gaseoso o adsorbido y la superficie libre del diamante, dando anhidrido carbónico; una descomposición del óxido de la quimisorbción en anhidrido carbónico y, posiblemente, óxido de carbono; una reducción del anhidrido carbónico a óxido de carbono a expensas del diamante y una débil qumisorbción del óxido de carbono. Cada uno de estos procesos empieza a una temperatura favorable pero, a altas temperaturas, ocurren todos ellos a la vez.

Existen analogías entre el comportamiento frente al oxígeno del diamante y del grafito, pero también hay ciertas diferencias evidentes Langmuir encontró que cuando el anhídrido carbónico es reducido por un filamento incandescente de grafito una de cada dos de las moléculas de óxido de carbono quedan adsorbidas en la superficie del reductor de suerte que la reacción debe ser formulada del modo siguiente:

$$CO_2 + C \xrightarrow{} CO + CO$$
(grafito) (adsorbido) (gas)

Por el contrario, en el caso del diamante la reacción debe expresarse así:

$$CO_2 + C \xrightarrow{\text{(diamante)}} 2 CO_{\text{(gas)}}$$

La energía aparente de activación es mayor para el diamante que para el grafito. Mayers (35), operando también a presiones bajas, halló $E_z = 38 - 32$ Kcal para el grafito en tanto que Barrer encontró $E_d = 45 - 54$ Kcal. con el diamante.

Barrer demuestra la existencia de dos procesos primarios en la reacción del oxígeno con el diamante que conducen al desprendimiento de óxidos de carbono, el primero, a temperaturas bajas, produce anhídrido carbónico puro, por reacción directa del oxígeno con los átomos de carbono libres en tanto que el segundo, consiste en la descomposición del complejo superficial en anhídrido carbónico y óxido de carbono. En el grafito ambos procesos existen también, pero Meyer (36) ha demostrado además la posibilidad de los procesos primarios

$$4C + 3O_2 \rightarrow 2CO + 2CO_2$$

por debajo de 1.300° C. con la energía de activación E=20-30 Kcal, y

$$3C + 2O_2 \rightarrow 2CO + CO_2$$

por encima de 1.500° y con E=90 Kcal, procesos que carecen de contrapartida en la oxidación del diamante.

EXPERIENCIAS A TEMPERATURAS ALTAS Y PRESIÓN NORMAL

Hemos citado antes el trabajo de Kreisinger, Ovitz y Augustin realizado en condiciones análogas a las de la combustión del car-

⁽³⁵⁾ J. Amer. Chem. Soc. 56, (1934), 70.

⁽³⁶⁾ Z. phys. Chem. B 17, (1932), 385.

bón tal como se realiza industrialmente, es decir, a temperaturas altas y a presiones próximas a la atmosférica. Estos experimentos y muchos otros que no creemos necesarios citar, han dado origen a la teoría de las dos zonas en los gasógenos, es decir, de una primera zona de oxidación en la que el carbón se oxida hasta anhídrido carbónico y otra llamada de reducción porque en ella este uitimo se transforma en óxido de carbono. Como veremos, no es probable que en la zona de oxidación se transforme todo el oxígeno inyectado en anhídrido carbónico ni tampoco pueden considerarse como concluyentes los análisis de gases tomados en dicha zona porque, según hemos explicado antes, dicha composición varia con la forma y construcción de las sondas empleadas en la extracción de gases, cuya eficacia, en cuanto a la congelación de la combustión del óxido de carbono, que depende de la velocidal con que enfrían los gases reaccionantes, es muy variable y nunca perfecta.

Otra demostración de que los resultados analíticos con los gases recogidos y enfriados en las sondas no corresponden a la composición de los mismos en los espacios vacíos entre las partículas de carbón pue de deducirse de una aparente variación de energía total química hallado por J. R. Arthur y por D. H. Baugham (37) al realizar balances y energéticos a distintas alturas del lecho de combustión y que sólo puede explicarse por una falsa suposición sobre la composición de los gases. La teoría de las dos zonas, difundidas por los textos, aunque siga siendo útil, a la luz de investigaciones recientes necesita una profunda modificación.

Veamos cómo las investigaciones realizadas durante estos últimos años, especialmente por los laboratorios de la British Coal Utilisation Research Association han permitido avanzar en la representación topoquímica de la combustión del carbón: J. R. Arthur (38) y J. R. Arthur, D. H. Baugham y M. W. Thring (39) han estudiado la combustión de la antracita, en lecho invertido, es decir, introduciendo el aire por la superficie del carbón en lugar

⁽³⁷⁾ Coal Research, 1944, Sept. p. 48.

⁽³⁸⁾ Nature 157, (1946), 732.

⁽³⁹⁾ J. Soc. Chem. Ind. 68, (1949), 1.

de hacerlo a través de la parrilla, de modo que el aire atraviesa una capa fresca de antracita, continuamente renovada. Llamando saturación relativa en carbono a la relación entre el carbón consumido por una determinada cantidad de aire y la cantidad máxima que representaría su completa conversión en óxido de carbono, módulo que puede determinarse rigurosamente cualesquiera que sean las transformaciones que sufra el gas antes de su análisis dentro de las sondas con que son captados, los autores demuestran que cuando el aire ha penetrado en el lecho de combustible una distancia igual al diámetro de una partícula de carbón, aquella relación alcanza el valor 0,5, es decir, los gases cuaquiera que sea su composición molecular, contienen dos átomos de oxígeno por cada átomo de carbón y, por tanto, a temperatura elevada, si disponen de tiempo, deben transformarse en una mezcla de nitrógeno y anhidrido carbónico, sin óxido de carbono ni exceso de exigeno. A partir de este punto, el lecho empieza a funcionar como gasógeno, pues los gases contienen más carbono que el necesario para producir exclusivamente anhídrido carbónico y en ellos debe existir óxido de carbono. Cuando los gases han recorrido un espesor de 5 partículas de carbón la saturación relativa aicanza valores próximos a 0,7 que a partir de este punto sigue creciendo de un modo muy lento, por ejemplo, hasta 0,78, para distancias equivalentes a 12 partículas.

En el mismo trabajo, siguiendo una técnica algo distinta, que consiste en la combustión en el interior de un tubo de carbón cortado en piezas pequeñas, se demuestra también que la pérdida de peso del combustible está limitada a una longitud del tubo dei orden de su diámetro si la temperatura no es suficiente para hacer sensible la reacción

$$CO_2 + C = 2 CO$$

Estos resultados, si se admitiese que el producto primario de la combustión es el anhídrido carbónico, obligarían a suponer que todo el oxígeno del aire encuentra la posibilidad de reaccionar con el carbón en el recorrido equivalente a una partícula de combustible, lo que es dificil de admitir. Parece, pues, más racional la idea de que el producto primario sea el óxido de carbono, que quema posteriormente en los espacios vacíos entre el combustible

a expensas del oxígeno que no ha tenido oportunidad de combinarse con el carbón porque sus moléculas no han llegado a la superficie de éste. La importancia de esta hipótesis consiste en el corolario siguiente: para la combustión con aire teórico (saturación relativa en carbón igual a 0,5) sólo la mitad de las moléculas de oxígeno necesitan chocar con la superficie del carbón y el resto son consumidas por una reacción en fase gaseosa con el óxido de carbono. Además, teniendo en cuenta que el rendimiento de estos choques, según demostró A. Eucken, es muy pequeño, toda hipótesis que agrande en el espacio la reacción, es decir, que presuponga mayores probabilidades para la realización de la misma, tiene más probabilidad de explicar el fenómeno.

Estas ideas han sido aplicadas por la British Coal Research Association creando un nuevo procedimiento para la combustión completa del carbón. Como ya hemos señalado antes, las dificultades técnicas para conseguir la total combustión sin emplear exceso de aire, provienen de que un lecho de carbón empieza a funcionar de gasógeno, es decir, produce gases con óxido de carbono, en el momento que su espesor es mayor que el de una o dos partículas del combustible. Como la penetrabilidad regular y uniforme por el comburente de lechos de menor espesor es imposible, la combustión completa sólo puede lograrse recurriendo a espesores mayores del combustible y al aire secundario introducido por encima de éste en cantidad considerable en exceso sobre el teórico. Los resultados experimentales obtenidos en la investigación que comentamos permiten llegar a la conclusión de que para asegurar una combustión bien regulada debe ser inyectado el aire por encima del lecho de combustible de modo que penetre en el carbón y vuelva a salir por la misma superficie. La penetración del comburente puede regularse variando la apertura de la boquilla de inyección o bien modificando el ángulo que la misma forma con la superficie del lecho de combustión. Por ambos procedimiento: se ha conseguido en los laboratorios de la Asociación británica para la investigación del carbón, en Leatherhead, construir y hacer funcionar un horno de coque o antracita con aire, manteniendo los humos durante muchas horas con un contenido del 19-20 por 100 de anhídrido carbónico y logrando la fusión del cuarzo puro

sin utilizar aire precalentado. Cualquiera que sea el porvenir reservado a esta nueva técnica de la combustión del carbón, las publicaciones comentadas demuestran que la investigación pura del mecanismo de la combustión del carbón ha sido capaz de abrir un nuevo camino en este campo trillado por los siglos durante los cuales el hombre la viene utilizando.

La anterior investigación, si no la demuestra, apoya al menos la idea de que el producto primario de la combustión del carbono es el óxido de este elemento. Un nuevo argumento se ha encontrado demostrando que todas las circunstacias que pueden impedir o retrasar la combustión del óxido de carbono primario elevan la cantidad de este cuerpo en los gases de la combustión. Los trabajos más recientes llevados a cabo en esta dirección son el de Arthur, Bangham y Thring, ya citado y, en parte, comentado, el de G. W. Bridger y H. Appleton (40) y el de J. R. Arthur y J. R. Bowring (41).

La combustión del óxido de carbono, estudiada ya en 1884 por Dixon (42), que descubrió la acción catalítica del agua y de los cuerpos que pueden producirla ha sido objeto posterior de muchas investigaciones que han demostrado que tanto en presencia de numedad como con gases perfectamente secos se trata de una reacción en cadena y, por tanto, que puede paralizarse por cualquiera de los mecanismos que hacen desaparecer alguno de los eslabones de la misma.

El estudio del problema de paralizar la combustión del óxido de carbono conduce a las tres posibilidades siguientes:

1.º Gasificación del carbón en presencia de un compuesto de cloro volátil. Investigaciones de Dufraisse y Horclois (43), Dufraisse y Vieillefosse (44) y de Hinshelwood, Hadman y Thompson (45) han demostrado que en el complejo e insuficientemente conocido proceso de la combustión húmeda del óxido de carbono

⁽⁴⁰⁾ J. Soc. Chem. Ind. 67, 1948, 445.

⁽⁴¹⁾ J. Chem. Soc. 1949, S. 1.

⁽⁴²⁾ Phil. Trans. 175, (1884), 617.

⁽⁴³⁾ Compt. Rend. 192, (1931), 564.

⁽⁴⁴⁾ Compt. Rend. 194, (1932), 2.068.

⁽⁴⁵⁾ Proc. Roy. Soc. A. 137, (1932), 87.

alguno de los propagadores de la cadena puede ser fijado en forma de compuesto estable por la acción del cloro y de casi todos los compuestos que lo contienen, que son capaces de actuar a concentraciones muy pequeñas. El mecanismo de esta acción inhibidora de la combustión del óxido de carbono es aun poco conocido. Es probable que en la combustión húmeda del óxido de carbono intervengan como eslabones propagadores el hidrógeno molecular o atómico y que éstos sean eliminados por los eslabones conocidos de la reacción entre el cloro y el hidrógeno que se interpreta por la cadena

$$Cl + H_2 \rightarrow ClH + H - 0.8 \text{ Kcal.}$$

 $H + Cl_2 \rightarrow ClH + Cl + 4 - 5 \text{ Kcal.}$

2.º Es un hecho general que las cadenas de una reacción son paralizadas cuando uno de sus eslabones choca con una pared C. Hinshelwood, en el lugar ya citado y el mismo autor en colaboración con Thompson (46) han demostrado que la sílice fundida es un inhibidor eficaz de la reacción húmeda entre el óxido de carbono y el oxígeno y, por tanto, puede esperarse que la vecindad de una pared de cuarzo a la superficie del carbón que arde conserve, al menos una parte, del óxido de carbono, si éste se forma como producto primario.

Las experiencias sobre la acción de los compuestos de cloro de Arthur, Bangham y Thring fueron realizadas con la técnica de la combustión interior de un tubo o de una canal de carbón a temperaturas comprendidas entre 770° y 860° C. Al aire se le añadía una cantidad conocida del inhibidor y los gases producidos, que en ausencia de compuestos de cloro, contienen pequeñas cantidades de oxígeno sin reaccionar, que oscilan entre 1 y 2 por 100, y concentraciones de óxido de carbono aun inferiores, eran analizados. Los resultados de estas experiencias, realizadas por sugerencia de G. Nonhebel y M. H. Arnol en el curso de una discusión en la Faraday Society, en septiembre de 1945, demostraron que bastaban concentraciones del orden de 0,1 por 100 de oxicloruro de

⁽⁴⁶⁾ Proc. Roy. Soc. A 118, (1928), 170.

fósforo o de tetracloruro de carbono para modificar totalmente el cuadro del análisis de los gases de la combustión, elevando la concentración del óxido de carbono hasta valores diez veces mayores que la del anhídrido carbónico y apareciendo hasta cerca de la mitad del oxígeno sin reaccionar. Por lo tanto, las mismas condiciones que sin inhibidores hacen desaparecer totalmente el oxígeno y el óxido de carbono, imposibilitan el consumo total de aquél y ocasionan la aparición de grandes cantidades de óxido de carbono cuando al comburente se le agrega un inhibidor de la combustión de este gas.

Las experiencias de Arthur, Bangham y Thring demuestran además que en un tubo de carbón de mucha longitud, en ausencia de inhibidores, el oxígeno desaparece casi por completo de los gases después de un recorrido de 2 a 3 diámetros en tanto que, en igualdad de condiciones, pero en presencia de inhibidores se halla aún más de la quinta parte del oxígeno sin reaccionar a la distancia de 5 diámetros. La permanencia del oxígeno en los gases se demostró también por el consumo de carbón a lo largo de todo el tubo contrariamente, a lo que pasa en la combustión normal que, como ya hemos dicho, sólo ocasiona una pérdida apreciable del peso del carbón en el recorrido de un diámetro del tubo.

La acción inhibidora del cloro y de los compuestos clorados (tetractoruro de carbono y ácido clorhídrico) en la combustión del carbón y del óxido de carbono, fué estudiada con más detalle por G. W. Bridger y H. Appleton empleando un tubo de cuarzo lleno de trozos de carbón (coque y antracita) o de cuarzo, calentado en un horno a temperaturas comprendidas entre 800 y 1.050° C. Sus experiencias sobre la combustión del óxido de carbono en el tubo sin carbón demostraron la existencia de un límite inferior de la concentración del inhibidor para que se manifieste su acción y la modificación del mismo en sentido creciente con la temperatura. Por ejemplo, la concentración crítica del cloro pasa de 0,55 a 0,85 por 100 al variar la temperatura de 1.000 a 1.050° C. En todos los casos, la inhibición, cuando el tubo está lleno de trozos de cuarzo, es mucho mayor que con el tubo vacío, demostrando que las superficies de este material actúan también de inhibidoras.

En el mismo aparato, con el tubo provisto de coque, se estudió le reducción por el carbón del anhídrido carbónico, mezclado con nitrógeno de modo que la concentración del primero fuese del 20 por 100. En las condiciones normales, a la temperatura de 900° C la producción de óxido de carbono es sólo del 5 por ciento y hasta 1.000° no alcanza el 35 por 100, con lo cual quedó demostrado que el crigen de este gas

no debe atribuirse a la reducción del anhídrido carbónico y, por tanto, tampoco puede atribuirse a los compuestos clorados una acción catalítica positiva en la formación del óxido de carbono por el mecanismo reductor.

La técnica del trabajo de J. R. Arthur y J. R. Bowring realizado en los mismos laboratorios de la Asociación británica para la investi gación del carbón, es la misma que en los trabajos acabados de reseñar. El número de sustancias estudiadas como inhibidores es muy elevado y comprende algunos cuerpos sin cloro tales como el yodo y el anhidrido sulfúrico, que sólo manifiestan una muy débil acción inhibidora. El más eficaz de los cuerpos estudiados es el oxicloruro de fósforo, siguiéndole el tricloruro de fósforo, lo que hace pensar en la posibilidad de que la acción inhibidora está relacionada con su afinidad para el agua, catalizador positivo de la oxidación del óxido de carbono.

Las propiedades extintoras de incedios de los hidrocarburos halogenados han sido generalmente atribuídas a su elevado peso específico, que les permite actuar como pantalla para el oxígeno. Sin embargo, algunos autores, como Dufraisse y Horclois (loc cit.) y Bangham (47) han opinado que aquellos cuerpos tienen una acción específica inhibidora sobre la combustión y parece lógico admitir que los cuerpos capaces de paralizar la combustión del oxido de carbono, siendo éste el producto primario principal de la combustión de materias carbonosas, provocan también una disminución del calor producido ya que la reacción

$$CO + \frac{I}{2}O_2 = CO_2$$

libera 2,5 veces más calor que la transformación del carbono en oxido de carbono y, por tanto, han de actuar desfavorablemente en la propagación del fuego.

La influencia de la proximidad de una superficie de cuarzo fundido en la composición de los gases producidos durante la combustión del carbón ha sido estudiada y demostrada por Arthur, Bangham y Thring en la publicación tantas veces mencionada. Utilizan estos investigadores un tubo de carbón y otro concéntrico

(47) Trans. Farad. Soc. 42, (1946), 376.

de menor diámetro de cuarzo fundido. El comburente, formado por aire seco, pasa por el espacio anular entre ambos tubos que se mantiene a 840° C. En estas condiciones los gases producidos tienen 15 por 100 de anhídrido carbónico, 2 por 100 de exigeno libre y 6 por 100 de óxido de carbono, resultados que demuestran que las paredes del tubo de cuarzo ejercen una notable acción inhibidora en la formación de anhídrido carbónico. Esta acción desaparece gradualmente cuando al aire se humedece por que el vapor de agua, que como sabemos cataliza enérgicamente la combustión del óxido de carbono, actúa en sentido contrario al de la superficie de cuarzo.

Como comentario final a las investigaciones realizadas con la técnica de temperaturas altas y presiones normales creemos poder afirmar que uno de los gases primarios formados en la combustión del carbón en estas condiciones es el óxido de carbono. Sin embargo, en ninguna experiencia se ha podido demostrar la ausencia total de anhídrido carbónico en los gases de la combustión del carbón. En las experiencias más favorables a la tesis del óxido de carbono como producto primario, se encuentra siempre un mínimo del 10 al 15 por 100 de anhídrido carbónico referido a la totalidad de los óxidos de carbono formados. Por lo tanto, no debe excluirse la posibilidad de que el anhídrido carbónico sea también un producto primario de la combustión del carbón, del mismo modo que como hemos visto demostró Barrer a bajas temperaturas tanto como producto de la reacción directa como en la descomposición del complejo sólido carbono-oxígeno, en condiriones que excluyen a la vez la posibilidad de la reducción del anhidrido carbónico por el carbón y la bxidación del óxido de carbono a expensas del oxígeno libre.

A los mismos resultados conducen las experiencias realizadas por nosotros con una técnica y en unas condiciones completamente distintas. Dió lugar al comienzo de nuestras investigaciones un trabajo de F. Moreno Martín (48) sobre la determinación gravimétrica del fluor por conversión en tetrafluoruro de silicio y adserción sobre corbón activo. El profesor Moreno Martín observó

que el carbón activo no adsorbe anhídrido carbónico y que, en cambio, si se arrastra a través del mismo carbón tetrafluoruro de silicio, este gas es completamente adsorbido y al mismo tiempo se produce un desprendimiento de anhídrdo carbónico. Como consecuencia de este hecho el aumento de peso del adsorbente es inferior en un 2 por 100 aproximadamente al del tetrafluoruro de carbono adsorbido. Este error pudo ser aminorado, pero no anutado por completo, reteniendo con cal sodada el anhídrido carbónico expulsado del carbón. Se obtienen entonces errores por defecto próximos al 0,3 por 100 referido al tetrafluoruro de silicio, que el autor de estas experiencias atribuyó, con mucho acierto, a la desadsorción de otro gas, no retenido por la cal sodada.

Si este gas fuese el óxido de carbono se deduciría que el tetrafinoruro de silicio era capaz de expulsar del carbón los dos gases. que constituyen los productos normales de la combustión del carbón, a temperatura tan baja que excluve la posibilidad de toda transformación de los productos desadsorbidos. Para comprobarlo, se montó un aparato productor de tetrafluoruro de silicio, un sistema para poder arrastrarlo con nitrógeno exento de humedad c con una tensión de vapor de agua perfectamente conocida, a un recipiente provisto de carbón activo, un tren de adsorción del anhídrido carbónico en barita cáustica que permitía determinar cuantitativamente este gas y, finalmente, un tubo provisto de anhídrido yódico calentado a 120°-130° C. y una bureta para la ab sorción y valoración del vodo producido, que siguiendo el método de H. Davies y H. Hartley (49), permite determinar con exactitud pequeñísimas cantidades de óxido de carbono en los gases arrastrados a través del tren analítico. Los resultados experimentales cemostraron sin lugar a dudas que, junto con el anhídrido carbónico, cantidades considerables de óxido de carbono son desa¹ojadas del carbón activo cuando sobre él se adsorbe tetrafluoruro de silicio.

Las primeras experiencias se hicieron empleando como desadsorbente vapores de tetrac!oruro de carbono arrastrados por nitrógeno puro, hasta saturación del carbón activo Merck para aná-

⁽⁴⁹⁾ J. Soc. Chem. Ind. 45, (1926), 164.

iisis. Se obtuvieron 0,0099 y 0,0188 c. c. de óxido de carbono y de anhídrido carbónico, respectivamente, referidos a la presión y temperatura normales por cada gramo de carbón.

El ácido clorhídrico desplaza mayores volúmenes de gases y el tetrafluoruro de silicio es todavía más eficaz, pues permite obtener 0,275 c. c. de anhídrido carbónico y 0,247 c. c. de óxido de carbono por gramo de carbón.

Con el procedimiento empleado para el análisis de los gases es evidente que la cantidad de desadsorbente, tratándose de los gases mencionados, está limitada por el punto de rotura del carbón ya que, si no fuesen totalmente adsorbidos, fa'searían los resultados analíticos. Esto obligó a ensayar al nitrógeno como desadsorbente, que puede hacerse pasar por el carbón en cantidad ilimitada. Por este motivo los resultados hallados con nitrógeno no son comparables a los obtenidos con tetracloruro de carbono tetrafluoruro de silicio o ácido clorhídrico, pero la mayor capacidad desadsorbente del primero quedó demostrada por el hecho de que un carbón desgasificado en corriente de nitrógeno es incapaz de producir anhídrido carbónico u óxido de carbono al saturarlo con cualquiera de los otros desadsorbentes, en tanto que el nitrógeno seguía desplazando óxidos de carbono de un carbón previamente tratado con los otros reactivos.

Por otra parte, hemos podido comprobar que el nitrógeno, pasando varias horas por el carbón de Merck para análisis, calentado, 7 250° C, puede dejar en libertad una cantidad de anhídrido carbónico equivalente a 5,4 c. c. por gramos de carbón y un carbón activo granulado de fabricación nacional, a la misma temperatura, bajo la acción de una corriente de nitrógeno, llegó a producir 7,06 c. c. de anhídrido carbónico. Estos resultados son mayores que lo hallado por Barrer con polvo de diamante (0,227 c. c. de oxígeno a 333° C) pero inferiores a lo que se deduce de experiencias de Rhead y Wheeler (50) desgasificando a 1.000° C un carbón saturado de oxígeno a 300° C, que dieron 3,6 c. c de anhídrido carbónico y 17 c. c. de óxido de carbono, equivalentes a 12 c. c. de oxígeno por gramo de carbón. Sha (51), saturando carbón de madera a 0° C pudo obtener hasta 15,7 c. c. de oxígeno por gramo en forma de óxido de carbono.

⁽⁵⁰⁾ J. Chem. Soc. 103, (1913), 461.

⁽⁵¹⁾ J. Chem. Soc. 1929, 2.661.

De estos experimentos se deduce que la desgasificación en corriente de nitrógeno a 250° no es total, lo que está de acuerdo con nuestras propias experiencias ya que, si en el momento en que no se forma más anhídrido carbónico, se interrumpe la operación durante 24 horas y luego se continúa el paso de nitrógeno, a la misma temperatura, pueden obtenerse aún pequeñas cantidades de los óxidos gaseosos del carbono.

Se realizaron muchas experiencias desgasificando el carbón con nitrógeno, oxidándolo a continuación con una cantidad de aire medido y desgasificando de núevo por arrastre con nitrógeno. Con esta técnica se pudieron calcular los rendimentos de la oxidación referidos al oxígeno del aire y las relaciones entre el anhídrido carbónico y el óxido de carbono en los gases arrastrados. Las experiencias se hicieron con carbones activos de diversas procedencias, carbón de nuez de coco no activado y grafito y a temperaturas comprendidas entre 300° y 100° C.

Los resultados son distintos según la naturaleza del carbón y el grado de humedad del aire. Con un carbón de Merck para análisis a 250° C el 21 por 100 del oxígeno del aire podía obtenerse en forma de anhidrido carbónico si se empleaba aire seco y sólo 4,2 por 100 con aire húmedo. Con carbón de nuez de coco preparado por nosotros, a 200° C se obtenía 19,48 por 100 de anhidrido carbónico y 4,76 por 100 de óxido de carbono referidos al oxígeno del aire empleado, en tanto que a esta temperatura el carbón de Merck daba 3,7 y 0,22 por 100, respectivamente.

El menos reactivo de los carbones empleados fué el grafito que a 250° sólo consume el 0,2 por 100 del oxígeno para dar anhidrido carbónico y 0.004 por 100 de óxido de carbono.

La temperatura, como es de esperar, influye enormemente en los resultados. El carbón de coco reacciona ya sensiblemente a 100° con rendimientos referidos al oxígeno de 0,08 y 0,03, respectivamente, de anhidrido y de óxido de carbono. La reactividad aumenta rápidamente a partir de los 160° y a 200° se transforma ya en anhírido carbónico el 40 por 100 del oxígeno. A temperaturas más altas el anhídrido carbónico saturaba tan rápidamente la barita cáustica que no pudo ser de terminado. En cambio, se comprobó a 300° C la transformación del 18 por 100 del oxígeno en óxido de carbono. Con el grafito es necesario calentar a 320° C para obtener rendimientos de 2,2 y 0,12, respectivamente, de anhídrido carbónico y de óxido de carbono y no pudo operarse a temperaturas inferiores a 230° C porque, con los medios analíticos empleados era ya imposible determinar los óxidos de carbono producidos.

La presencia de óxido de carbono en los gases de la oxidación y desgasificación a temperaturas del orden de 100° C de todos los carbones ensayados demuestra que aquel cuerpo es un producto normal de la combustión del carbón, ya que nadie ha podido demostrar que a tan bajas temperaturas pueda producirse por reducción del anhídrido carbónico. La relación $\rm CO_2/CO$ varía mucho con la clase del carbón v con la temperatura. Casi siempre la cantidad de anhídrido carbónico supera a la de óxido de carbono, pero en algunos casos se ha llegado a valores de 0,22 de aquella relación.

Se realizaron también una serie de experiencias haciendo pasar sin interrupción una corriente de aire con velocidad conocida por carbón de nuez de coco a diferentes temperaturas y analizando los gases durante intervalos de tiempo conocidos. Los resultados obtenidos demuestran que el régimen estacionario de la composición de los gases se establece en pocos minutos obteniéndose a 205° C rendimientos de 3 a 4 por 100 en anhidrido carbónico y de 0,5 a 0,9 por 100 en óxido de carbono, referidos al oxígeno contenido en el aire. La relación CO₂/CO tiene un valor próximo a 5 y la velocidad de flujo del aire no influye ni en esta relación ni en los rendimientos de un modo apreciable.

Los resultados obtenidos con esta técnica difieren considerablemen te de los publicados por J. D. Lambert (52), que operó en condiciones bastante parecidas. Según este autor el grafito, el diamante y el carbón de coco activado con vapor de agua, a las temperaturas de 446, 481 y 267 y al paso de una corriente continua de una mezcla de nitrógeno y oxígeno, este último a la concentración del 43,8 por 100, no produce más que anhídrido carbónico. El óxido de carbono sólo aparece en sus experiencias con antracita, y esto le hace suponer que la presencia de este gas es debida a las impurezas del carbón. Estos resultados están en contradicción con los hallados por todos los experimentadores que han estudiado la oxidación del carbón a temperaturas bajas y quizás podrían explicarse por deficiencias en el método analítico empleado, que en sus publicaciones no menciona.

⁽⁵²⁾ Trans. Farad. Soc. 32, (1936), 452 y 1.584.

SÍNTESIS

Terminada la exposición de los principales hechos hoy conocidos sobre la combustión del carbón, trataremos ahora de dar una visión sintética del fenómeno, a la luz de una teoría aflorada repetidamente a lo largo de nuestra disertación.

La adsorción física o reversible del oxígeno sobre el carbón sólo ha podido ser observada a temperaturas inferiores a cero grados. Ya a la temperatura normal, el fenómeno perfectamente comprobado y medio de la sorbeión del oxígeno debe considerarse como una reacción química primaria o quimisorbeión. Lo demuestra así la irreversibilidad con que se realiza, la imposibilidad de liberar como a tal al oxígeno y la formación exclusiva de óxidos gaseosos de carbono cuando, por calefacción o mediante desadsorbentes, se logra descomponer el producto de la quimisorbción. Este hecho demuestra que el carbono, en cualquiera de sus formas alotrópicas, es un elemento que posee una notable reactividad frente al oxígeno. La energía con que los carbones retienen, hasta temperaturas muy altas, ciertos elementos, como el hidrógeno y e! nitrógeno, constituye otra prueba de la estabilidad de compuestos del carbono en los que este elemento interviene con un número de átomos muy elevado frente al de los otros componentes.

La formación directa y primaria de anhídrido carbónico, como reacción que acompaña a otras en la oxidación del carbón es un hecho perfectamente demostrado por Barrer a bajas temperaturas con el diamante y puede considerarse como muy segura con todos los demás carbones y a temperaturas altas, pues, como hemos visto, la formación única de óxido de carbono no ha sido demostrada en ninguna de las experiencias que excluyen la posibilida de reacciones secundarias de los productos directos o primarios de la combustión.

Tampoco cabe duda sobre la intervención de óxidos complejos fijados en la superficie del carbón por un proceso que debe ir precedido, como suele admitirse en todas las reacciones heterogéneas, de un primer acto de adsorción física. El esquema general de estas reacciones es el siguiente: 1.º Transporte de las moléculas ga-

seosas reaccionantes a la superficie del sólido por un proceso regido por las leyes de la difusión. 2.º Adsorción de las mismas. determinada por fuerzas débiles del tipo van der Waals. 3.º Reacción en la superficie. 4.º Desorpción de los productos formados y 5.º transporte de estos cuerpos desde la superficie a la fase gaseosa regido por la difusión. Cada uno de estos procesos tiene su energía de activación, que es muy pequeña para el primero y el último, y se conocen muchos casos en los que la velocidad de reacción pa rece estar determinada por los procesos 2.º y 4.º, lo cual exige que el 3.º vaya acompañado de una energía de activación pequeña. Como ejemplos de este tipo pueden citarse la conversión heterogénea orto-para del hidrógeno a temperaturas altas, la formación catalítica de amoníaco a partir de nitrógeno e hidrógeno, la descomposición del amoníaco, el cambio isotópico entre deuterio e hidrógeno en este mismo compuesto, etc.

En el caso de la combustión del carbón, el proceso tercero debe dividirse en otros dos, la formación del óxido complejo, C_x O_y y la descomposición del mismo en óxidos gaseosos de carbono.

En cuanto a la naturaleza del complejo carbono-oxígeno ya hemos expuesto la opinión de que el número de átomos de carbono que lo forman es muy superior al de oxígeno, es decir, $x \gg y$. Le he mos llamado también compuesto intersticial o berthólido, a causa de sus propiedades y por la semejanza con los númerosos compuestos intersticiales estudiados del grafito.

El conocimiento de los berthólidos es reciente y su química está aún poco desarrollada. Su nombre evoca al de Berthollet, defensor de la existencia de proporciones indefinidas entre los componentes de una combinación y la lucha de aquél con Proust, que desde su laboratorio de Madrid, con análisis de extraordinaria exactitud, a fines del siglo xvIII y principios del XIX, sostenía la constancia de aquellas proporciones y ponía los cimientos experimentales de la 1 sey de las proporciones definidas y múltiples. En la lucha, como es bien sabido, venció Proust, pero su victoria dejó de ser completa al cabo de un siglo, al demostrarse la existencia de un dominio de la Química donde las ideas de Berthollet se hallaban plenamente confirmadas y es precisamente a la luz de las viejas ideas de este químico, tan brillantemente expuestas en su Essai de statique chi-

mique, como hoy podemos entrever el mecanismo íntimo de la combustión del carbón. Al mismo tiempo, las investigaciones que hemos expuesto antes constituyen una aportación al conocimiento de la físico-química de los berthólidos, que es necesario ampliar y profundizar considerablemente para llegar a comprender muchos hechos de los numerosos sistemas en los que los compuestos intersticiales desempeñan un papel importante.

Antes hemos explicado que la irreversibilidad de la formación y de la descomposición del complejo carbono-oxígeno tiene que permitir la desgasificación total del carbón en el vacío y a cualquier temperatura. Realmente, la experiencia demuestra que el principio de esta descomposición es fácil. A una determinada temperatura, Barrer pudo medir la velocidad con que se forman los óxidos volátiles del carbono a expensas de los óxidos superficiales, pero observó que esta velocidad disminuye rápidamente, sin anularse por completo y que, a medida que progresa la desgasificación, los productos gaseosos son cada vez más ricos en óxido de carbono. Estos hechos demuestran que existe una gama amplia de óxidos superficiales, con propiedades que varían sin discontinuidad apreciable, tal como exigen las ideas de Berthollet. Los más inestables deben ser los más ricos en oxígeno que dan de preferencia anhídrido carbónico y los más estables, empobrecidos en oxígeno, se descomponen con lentitud y producen principalmente óxido de carbono. A altas temperaturas, cuando la combustión del carbón se realiza rápidamente y la difusión aporta con deficiencia el oxígeno a la superficie, los óxidos superficiales tienen muchos más átomos de carbono y su descomposición produce grandes cantidades de óxido de carbono. Por el contrario, cuando como sucede en nuestras experiencias, se opera a temperaturas bajas y, por tanto, a velocidades muy pequeñas, el berthólido formado es rico en oxígeno y la cantidad de óxido de carbono desprendido es siempre inferior a la de anhídrido carbónico.

La estabilidad de los óxidos superficiales puede ser mayor en el vacío, cuando sobre ellos no actúan otros motivos de destrucción que los movimientos de pequeña amplitud de los átomos de una red cristalina, que cuando existe una atmósfera de un gas inerte, a la presión normal, que somete a un continuo bombardeo al complejo oxígeno-carbono y lo destruye con relativa rapidez. Así se explica la profunda acción desadsorbente del nitrógeno que uosotros hemos observado y medido.

La emigración de los óxidos superficiales a lo largo de las grie tas submicroscópicas del polvo de diamante, postulada por Barrer, puede realizarse mucho más fácilmente a través de la estructura grafítica, microcristalina y desordenada de un carbón negro y la penetración de estos óxidos debe ser mucho más profunda que en el diamante. Por otra parte, como la oxidación no se limita a los átomos superficiales y la cantidad de óxido de carbono y de anhídrido formados en cada momento ha de crecer con la cantidad del complejo existente, es fácil comprender que la reactividad de los carbones que, a bajas temperaturas, presenta variaciones muy considerables, no esté relacionada de ningún modo con la superficie real del combustible y, por tanto, con su poder adsorbente medido por cualquiera de los procedimientos empleados para los carbones activos.

La combustión del carbón a través de una adsorción física, una reacción con los átomos superficiales, la descomposición del producto de esta última y la desadsorción de los productos forma un cuadro análogo al que hoy se admite unánimemente para la catálisis heterogénea. Sin embargo, existe en nuestro caso una diferencia fundamental con la catálisis porque ésta exige que el catalizador permanezca inalterado a lo largo de su misión de intermediario, en tanto que, al quemar el carbón, los cuerpos resultantes arrastran al carbono en forma de óxidos gaseosos y, por tanto, desaparece y se consume el cuerpo al que podría atribuirse el papel de catalizador.

La comprobación de estas ideas o su modificación justificarán todavía muchas otras investigaciones sobre la combustión del carbón y si con ellas se descubren hechos nuevos, immediatamente utiles o no, el conocimiento científico de estos fenómenos seguirá su progreso. Generalmente, cada nueva teoría eficaz, que equivale a una síntesis de los conocimientos científicos en un campo determinado de la ciencia, tiene como origen el descubrimiento de un hecho desconocido o desapercibido antes. Los hechos son las pri-

meras materias de la ciencia y frecuentemente al querer situar una nueva observación en una síntesis actual surgen dificultades que sólo pueden ser vencidas modificando las viejas hipótesis. La Naturaleza, como escribió Pascal, es incansable produciendo y por esto la tarea de los hombres de ciencia es inagotable. Afortunadamente, como ha dicho Luis de Broglie, «el honor del intelecto humano está en que nunca se desalienta en presencia de dificultades, sin cesar renacientes y cada vez mayores, a medida que se afina la observación del mundo físico. Modificando la frase de Pascal, se podría decir que, si la naturaleza nunca se cansa de producir, el espíritu humano, mientras brille en la superficie de la tierra, nunca se cansará de concebir».

HE DICHO.