

9
2Ej

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



NUEVA FAMILIA DE COMPUESTOS
CON ESTRUCTURA LiFeO_2^α

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A :
MARGARITA CHAVEZ MARTINEZ

México, D. F.

1987



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

C O N T E N I D O

INTRODUCCION	1
CAPITULO I. ANTECEDENTES	4
I.1.(a). Oxidos del tipo $M^{II}O$	5
I.1.(b). Oxidos del tipo A_2BO_3	9
I.1.(c). Sales	11
I.2. Estructura del NaCl	15
I.3. Estructura del $LiFeO_2$	19
I.4. Estructura del Li_2MgZrO_4	21
CAPITULO II. PARTE EXPERIMENTAL	27
II. 1. Síntesis de los Nuevos Oxidos Complejos	27
II. 2. Síntesis de los Oxidos del Tipo A_2BO_3	32
II. 3. Metodología	35
II. 4. Determinación de Algunas Propiedades de los Nuevos Compuestos	40
CAPITULO III. DISCUSIONES Y RESULTADOS	43
III.1. Discusiones y Resultados de los Datos Obteni- dos por Difracción de Rayos - X de Polvos ...	43
III.2. Discusiones y Resultados de los Datos Obteni- en las Propiedades que se Determinaron	56
RESUMEN	66
CONCLUSIONES	68
BIBLIOGRAFIA	70
APENDICE	73

INTRODUCCION

Este proyecto de investigación de óxidos complejos fué originalmente planteado por el Dr. A. E. West (University of Aberdeen, G. B.) y actualmente se continúa desarrollando en el laboratorio de Rayos - X de esta Facultad. La presente tesis forma parte del estudio de óxidos complejos con estructura de sal de roca y sus derivados.

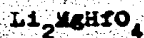
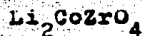
En la búsqueda constante de nuevos materiales, la síntesis de compuestos inorgánicos nuevos con estructuras tipo, tales como espinela, perovskita, sal de roca y otras estructuras relacionadas ocupan un lugar preferente, debido al interés fundamental que existe en conocer nuevos complejos con mayor número de cationes en su estructura. Luego de haberse sintetizado el primer óxido con estructura tipo LiFeO_2 y cuya fórmula es $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$, o sea, el óxido de litio, magnesio y zirconio (1), el cual exhibe una nueva estructura derivada de la sal de roca, con una celda unitaria tetragonal y el haber

logrado por primera vez la síntesis de un nuevo óxido con una estructura tan particular como la del óxido de litio y hierro alfa, nizo que quedara abierta la posibilidad de que existiesen otros compuestos nuevos con estructura tipo LiFeO_2^α .

En la formación de nuevos compuestos con estructura isoestructural e isocábrica a la del primer compuesto sintetizado, $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$, se tuvieron las siguientes consideraciones:

- La posible reacción en el estado sólido de distintos óxidos tipo MO y A_2BO_3 que teóricamente pudiesen formar un nuevo compuesto.
- La relativa facilidad de síntesis de compuestos del tipo A_2BO_3 , que se utilizaron como reactantes.
- La disponibilidad del equipo y material necesario para la caracterización de los productos de reacción obtenidos.

Los compuestos nuevos sintetizados en este trabajo son:



Se realizó una revisión bibliográfica exhaustiva para constatar, que es la primera vez que se está publicando información relacionada con los compuestos sintetizados. La identificación y caracterización de cada uno de los óxidos anteriores se llevó a cabo por medio de métodos de difracción de rayos - X. Se incluyen los datos de difracción corregidos por estándar interno. Se determinaron también varias de sus propiedades físicas.

Una de las dificultades más relevantes que se presentaron en el desarrollo de este trabajo fué debido a que en las reacciones en el estado sólido, durante la síntesis de algunos óxidos complejos ya conocidos o durante pruebas preliminares en la búsqueda de otros no conocidos, fué necesario elevar mucho la temperatura ($>1000^{\circ}\text{C}$), lo que ocasionó la pérdida de alguno o algunos de los componentes; por lo que se tuvieron que diseñar varios experimentos con el fin de evitar las pérdidas y tratar de alcanzar el equilibrio de la reacción en la forma más accesible posible.

C A P I T U L O I

A N T E C E D E N T E S

1.- GENERALIDADES SOBRE LOS REACTIVOS UTILIZADOS

Con el fin de tratar de predecir mejor el comportamiento de las sales y óxidos reactantes utilizados en las reacciones al estado sólido, fué preciso realizar una revisión bibliográfica para establecer la existencia de no polimorfos, sus puntos de fusión, patrones de difracción de rayos - X de polvos, etc., para lo cual se recurrió al archivo PDF (2), al Crystal Data (3) y otras fuentes relacionadas (4), (5) y (6). La información recabada se resume a continuación; se incluye una tabla con las referencias obtenidas para cada una de las sustancias investigadas, Tabla I. 1.1.

(a) Oxidos del Tipo MO: M: Co^{II}, Fe^{II}, Mg^{II} y Zn^{II}.

Oxido de Cobalto (II), CoO. La única forma que se conoce es la cúbica. Se utilizó en la síntesis del nuevo compuesto $\text{Li}_2\text{CoZrO}_4$. El CoO cúbico, es un polvo negro cristalino, soluble en ácidos e hidróxidos alcalinos, insoluble en agua e hidróxido de amoníaco, su punto de fusión es de 1935°C . Es ligeramente tóxico.

Oxido de Hierro (II), FeO. Se pudo obtener a partir del oxalato de hierro (II), por descomposición térmica a una temperatura inferior a 200°C . Presenta dos formas polimórficas: la cúbica es la llamada "wustita" y la forma romboedra. La forma cúbica fue la utilizada para la síntesis del nuevo compuesto: $\text{Li}_2\text{FeZrO}_4$. El FeO, es un polvo café cristalino con punto de fusión de 1420°C . Insoluble en agua y soluble en ácidos. La tolerancia para el FeO suspendido en el aire es de 10 mg por metro cúbico.

Oxido de Hafnio (IV), HfO_2 . Ha sido reportado que existe en cuatro formas polimórficas: La cúbica, la monoclinica, la ortorrómbica y la tetragonal. La primera publicación en el JCPDS (2) sobre el HfO_2 se hizo en 1953 y comprendía a la forma monoclinica, con una densidad de 10.3 g/cm^3 y color blanco. Los datos de difracción de rayos - X, de esta forma, en 1983 confirman la celda como monoclinica. Una forma cúbica con $a = 5.125 \text{ \AA}$, densidad de 10.43 g/cm^3 y una estructura de fluorita fué reportada en 1930, un estudio posterior de esta forma en 1965, revela un parámetro $a = 5.30 \text{ \AA}$, una densidad de 9.389 y punto de fusión de 2750° C , conservando la estructura de la fluorita, no se dispone en éstos casos de datos de difracción de rayos - X por polvos. En 1954 se sintetizó la fase tetragonal y en 1970 se reportó la temperatura de inversión de la fase tetragonal a la fase cúbica; en 1968 se reportó una fase ortorrómbica isoestructural con ZrO_2 . De estas formas polimórficas la monoclinica es la forma más estable y es la que se utilizó para la formación del Li_2HfO_3 , el cual sirvió como materia prima para la síntesis de $\text{Li}_2\text{MgHfO}_4$ y $\text{Li}_2\text{ZnHfO}_4$. El HfO_2 monoclinico, son cristales blancos con punto de fusión

de 2812°C . Insoluble en agua y se emplea como óxido metálico refractario.

Oxido de Magnesio (II), MgO . Este óxido cuando es de origen mineral se denomina "Periclasa", la cual exhibe una estructura de sal gema y también es posible obtenerlo sintéticamente. Recientemente, en 1970, se publicó la existencia de un polimorfo de MgO con estructura de espinela. El MgO con estructura de sal de roca se utilizó en la obtención del $\text{Li}_2\text{MgHfO}_4$; esta forma tiene un punto de fusión de 2800°C . Ligeramente soluble en agua, en ácidos y en solución de sal de amonio. No es tóxico y es un material de revestimiento en los hornos de fabricación de acero y otros refractarios.

Oxidos de Zinc (II), ZnO . Se conocen tres formas polimórficas, una es la hexagonal, llamada "Zincita" cuando es de origen natural; otra tiene una estructura de sal de roca obtenida con alta presión y otra lograda en autoclave a 600 atmósferas y todavía no se tiene información en relación a su estructura. La forma hexagonal fué la que dió lugar a la forma-

ción del compuesto $\text{Li}_2\text{ZnHfO}_4$. El ZnO hexagonal, es un polvo blanco cristalino, soluble en ácidos y álcalis e insoluble en alcohol y agua, su punto de fusión es de 1975°C . Los vapores de ZnO son perjudiciales por inhalación. Los compuestos que contienen Zn , exhiben en algunos casos la propiedad semiconductora en aplicaciones electrónicas.

Oxido de Zirconio (IV), ZrO_2 . Es un material sintético conocido bajo seis formas polimórficas y son: La cúbica, la monoclinica que es llamada "Baddeleyita" si es que proviene de un mineral natural; dos ortorrómbicas, una sintetizada en 1978 a alta presión y entre un rango de temperatura de $450 - 650^\circ\text{C}$, con $a = 5.016$ y $c = 5.230$ y la otra fue sintetizada en 1979 con enfriamiento brusco a presión alta y 1000°C , con $a = 3.3280$ y $c = 6.5030$ y dos tetragonales, una tetragonal primitiva con $a = 5.12$ y $c = 5.25$ y la otra que fue sintetizada en 1962, con $a = 3.64$ y $c = 5.27$. De las seis formas conocidas que presenta, la monoclinica es la más estable y normal y fue utilizada en la formación del compuesto Li_2ZrO_3 , el cual fue utilizado para obtener $\text{Li}_2\text{CoZrO}_4$ y $\text{Li}_2\text{FeZrO}_4$. El

ZrO_2 monoclinico, es un polvo blanco cristalino, con punto de fusión de $2700^\circ C$, su dureza en la escala de Mohs corresponde a 6.5 y es el refractario comercial más resistente a la corrosión, por esta propiedad sustituye al SiO_2 y es componente de cuerpos dieléctricos.

(b) Oxidos del Tipo A_2BO_3 ; A:Li^I y B: Hf^{IV}, Zr^{IV}.

Los óxidos de este tipo no se consiguieron comercialmente, por lo cual se tuvieron que sintetizar como primer paso para la preparación ulterior de los nuevos óxidos complejos.

Oxido de Litio (I) y Hafnio (IV), Li_2HfO_3 . Se conocen tres formas polimórficas de este óxido: Una sintetizada en 1961, con punto de fusión de $1650^\circ C$, con I/I de 100 % en $d = 4.33 \text{ \AA}$; en 1962 se publicó una modificación metaestable, con I/I de 100% en $d = 2.13 \text{ \AA}$; y en 1969 se reportó la fase mono-

clínica con una densidad de 6.54, $a = 5.416$, $b = 8.984$, $c = 5.394$ y con I/I de 100% en $d = 4.36 \text{ \AA}$ (no se reportó punto de fusión). De estas tres formas polimórficas hasta hoy conocidas, la monoclinica fué la que se sintetizó en el laboratorio a 1000°C y con ella se sintetizaron: $\text{Li}_2\text{MgHfO}_4$ y $\text{Li}_2\text{ZnHfO}_4$. El Li_2HfO_3 es un polvo cristalino blanco insoluble en agua y es también un buen fundente. No se encontró la temperatura de fusión.

Oxido de Litio (I) y Zirconio (IV), Li_2ZrO_3 . Cuatro formas polimórficas son las que se conocen hoy en día: en 1961, se obtiene con punto de fusión de 1620°C y con I/I de 100 % en $d = 2.13$; en 1962, se publicó una modificación metaestable con I/I de 100 % en $d = 3.13$; Una tetragonal se reportó en 1965 con una densidad de 3.62, punto de fusión de 1530°C y una monoclinica que se obtuvo en 1969 con una densidad de 4.15 y no se reportó punto de fusión, pero en la publicación reciente de 1982 se refinaron estos datos y se confirmó la forma monoclinica y fué llevada a los 1400°C pero no reportada como temperatura de fusión. La forma monoclinica fué la fase

que se sintetizó en el laboratorio para la obtención de los compuestos $\text{Li}_2\text{CoZrO}_4$ y $\text{Li}_2\text{FeZrO}_4$. El Li_2ZrO_3 monoclinico, es un polvo blanco cristalino, insoluble en agua, no se encontró la temperatura de fusión; ha resultado ser un fundente muy eficiente en vidrios que contengan ZrO_2 , así lo es también en porcelanas y esmaltes fabricados con zirconio.

(c) Salas

Debido a la gran estabilidad presentada en estas sales como reactivos comerciales y mayor que la que presentan sus óxidos, fué convenientemente utilizarlas.

Carbonato de Litio, Li_2CO_3 . La monoclinica es la única forma que se conoce. Fué necesaria para la formación de Li_2HfO_3 y Li_2ZrO_3 . El Li_2CO_3 es un polvo blanco que se descompone a los 720°C aproximadamente y su punto de fusión es de

1200°C, es ligeramente soluble en ácidos y se emplea en cerámica y vidrios.

Carbonato de Cobalto (II), CoCO_3 . La única forma conocida es la trigonal, denominada "Sphero-cobaltita". Se descompone para dar el óxido de Cobalto (II) cúbico. El CoCO_3 trigonal es un polvo cristalino color rosa púrpura, soluble en ácidos e insoluble en agua y amoníaco, descompone abajo de los 150°C, dando CO_2 . Se utiliza en pigmentos y sales de cobalto.

Oxalato de Hierro (II) Dihidratado, $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Las dos formas conocidas son: La monoclinica y la ortorrómbica, siendo la monoclinica la que se descompone para dar el FeO (II) cúbico. El $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ monoclinico, es un polvo cristalino amarillo pálido, descompone a los 190°C, desprendiendo anhídrido carbónico, resultando muy tóxico a esta temperatura.

Tabla No. I.1.1. Referencias para las materias primas utilizadas en la síntesis de los cuerpos compuestos.

(a) <u>Oxidos del Tipo II</u>		<u>Estructura T/C</u>	
<u>Fórmula</u>	<u>Nombre</u>	<u>Sistema Cristalino</u>	<u>Referencia</u>
CoO	Oxido de Cobalto (II)	Cúbica	2,3,4,6
FeO	Oxido de Hierro (II)	Cúbica Rhomboedra	2,3,4,6 2,4
HfO ₂	Oxido de Hafnio (IV)	Cúbica Monoclínica Ortorrómbica Tetragonal	2,3,4 2,3,4,5 2,4 2,3,4
MgO	Oxido de Magnesio (II)	Cúbica(NaCl) Cúbica(Espinel)	2,3, 4,5,6 2,4
ZnO	Oxido de Zinc (II)	Cúbica Hexagonal Oxido	3 2,3,4,5,6 2
ZrO ₂	Oxido de Zirconio (IV)	Cúbica Monoclínica Ortorrómbica Ortorrómbica Tetragonal Tetragonal	2,3 2,3,4,5,6 2,4 2,4 2 2,3,4

Continuación de la Tabla No. I.1.1.

<u>(b) Óxidos del Tipo A_2BO_3</u>		<u>Estructura y/o</u>	
<u>Fórmula</u>	<u>Nombre</u>	<u>Sistema Cristalino</u>	<u>Referencia</u>
Li_2HfO_3	Óxido de Litio (I) y Hafnio (IV)	Oxido	2
		Modificación Metaestable	2
		Monoclínico	2,4
Li_2HfO_3	Óxido de Litio (I) y Hafnio (IV)	Oxido	2
		Modificación Metaestable	2
		Monoclínica	2,3,4,6
		Tetragonal	2,4
<u>(c) Sales</u>		<u>Estructura y/o</u>	
<u>Fórmula</u>	<u>Nombre</u>	<u>Sistema Cristalino</u>	<u>Referencia</u>
Li_2CO_3	Carbonato de Litio	Monoclínico	2,3,4,5,6
$CoCO_3$	Carbonato de Cobalto (II)	Trigonal	2,3,4
$FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$	Oxalato de Hierro (II)	Monoclínico	2,3,4,6
		Ortorrómico	2

2.- ESTRUCTURA DEL NaCl

Muchas estructuras de compuestos inorgánicos se pueden representar como el resultado de apilar capas compactas de esferas rígidas, empacadas verticalmente para representar secuencias ABABABAB y ABCABCABC, cuyas estructuras tienen la simetría hexagonal y cúbica respectivamente. La simetría de la estructura cúbica se muestra en el esquema de la figura I.2.1, donde señalan las capas ABC, orientadas paralelamente a los planos (111) de la celda unitaria. Se puede ver coinci-

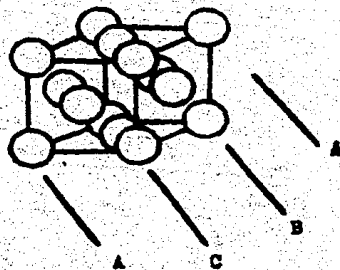


Figura I.2.1. Capas compactas ABC empacadas en la celda cúbica.

de con una red de Bravais cúbica centrada en las caras. Cuando se acomodan por lo menos dos capas compactas de esferas rígidas, se encuentran dos tipos de intersticios o sitios vacíos dejados por las esferas en contacto:

(a) Sitios tetraedrales en el hueco que forman cuatro esferas cuyos centros se encuentran en los vértices de un tetraedro.

(b) Sitios octaédricos en el hueco formado por seis esferas cuyos centros se encuentran en los vértices de un octaedro localizado en las dos capas compactas adyacentes.

Las esferas rígidas pueden considerarse que representan a los aniones, de mayor volumen generalmente que los cationes; éstos se alojan en cualquiera de los dos sitios descritos.

La estructura de la "sal de roca" o "sal gema", o sea, el cloruro de sodio (NaCl), se considera la estructura tipo para la red de Bravais cúbica centrada en las caras. Esta estructura está caracterizada por el empaquetamiento cúbico compacto de los iones Cl^- , en el cual los iones Na^+ se encuentran ocupando los sitios octaédricos, como se muestra en la figura I.2.2, donde se muestra una celda unitaria del NaCl , veáanse

las posiciones 1,2,3. En este tipo de estructura los sitios tetraédricos se encuentran vacíos. En la estructura de sal de roca, tanto los cationes como los aniones están coordinados por seis átomos, es decir, ambos se presentan en coordinación octaédrica. (7).

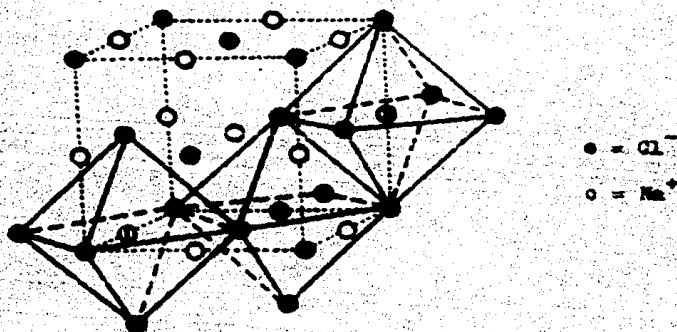
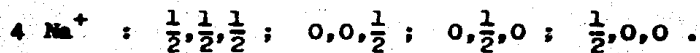
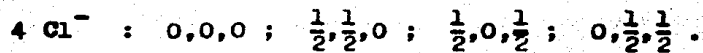


Figura 1.2.2. Celda unitaria cúbica centrada en las caras del NaCl, en la que se muestran los sitios octaédricos y las uniones de los octaedros a través de sus aristas.

La celda del NaCl tiene $Z = 4$, es decir, contiene 8 iones (8), localizados como sigue:



3.- ESTRUCTURA DEL LiFeO_2 α .

E. Posnjak y T.F.W. Barth, en 1939 (9), publicaron por primera vez la síntesis del óxido de litio y fierro, LiFeO_2 en sus dos modificaciones: como forma cúbica y como forma tetragonal llamada óxido de litio y fierro alfa, $\text{LiFeO}_2 \alpha$. La forma cúbica se obtuvo de una mezcla de Li_2CO_3 y Fe_2O_3 , calentándolos al rojo. Esta estructura polimórfica del LiFeO_2 fue obtenida a temperatura mayor a 700°C , aproximadamente, siendo su estructura derivada de la estructura de la sal de roca, pero con iones Li^+ y Fe^{3+} distribuidos al azar en los sitios octaédricos de la celda cúbica centrada en las caras (7). La forma tetragonal de $\text{LiFeO}_2 \alpha$ se obtuvo de la interacción de una solución concentrada de LiOH y Fe_2O_3 a temperaturas menores de los 600°C . En esta estructura el ión oxígeno permanece en el arreglo de empaquetamiento compacto, mientras que los dos tipos de cationes se ordenan en los sitios octaédricos, resultando una celda unitaria más grande pero de menor simetría: Tetragonal (7); los esquemas de ambas estructuras se muestran en las figuras I.3.1. y I.3.2.

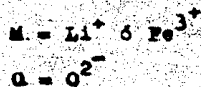
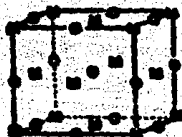


Figura I.3.1. Estructura del LiFeO_2 cúbico. Nótese que la estructura es desordenada en un arreglo cúbico tipo sal de roca, los cationes están distribuidos estadísticamente (7).

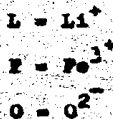
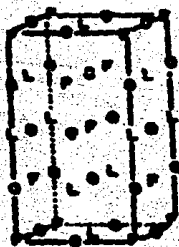


Figura I.3.2. Estructura del LiFeO_2 , tetragonal. Es una estructura ordenada y también es derivada de la estructura sal de roca (7).

4.- ESTRUCTURA DEL $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$.

En 1985, se publicó la existencia de un nuevo óxido complejo: El óxido de litio, magnesio y zirconio, $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ (1) con una estructura novedosa, en la que se determinó una celda tetragonal, con la peculiaridad de exhibir la estructura de $\text{LiFeO}_2^{\text{oc}}$, sólo que en las posiciones del hierro, Fe^{3+} , se encontró una distribución estadística de los dos iones: Mg^{2+} y Zr^{4+} . El nuevo óxido se obtuvo mediante una reacción en el estado sólido a partir de Li_2ZrO_3 con MgO a 1050°C y en un tiempo de reacción de aproximadamente 20 horas. El producto de reacción se analizó mediante difracción de Rayos - X por el método de polvos y el patrón obtenido resultó muy semejante a las fases: LiScO_2 y $\text{LiFeO}_2^{\text{oc}}$, las cuales poseen una estructura derivada de la sal de roca. Se eligió la fase $\text{LiFeO}_2^{\text{oc}}$ para cotejarla con el patrón de $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ por presentar una mayor similitud en su patrón de difracción que la del LiScO_2 (2).

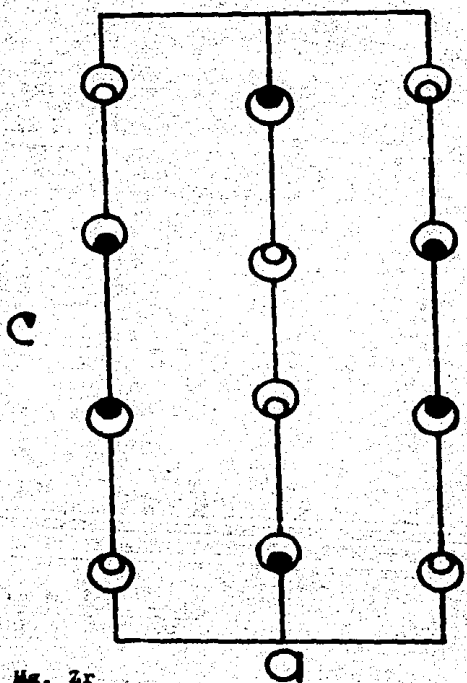
Los datos de difracción de Rayos - X de $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ fueron corregidos por computación en base a los datos de LiFeO_2 .

(10). Las coordenadas atómicas finales se enlistan en la tabla No. I. 4.1, los parámetros de la celda y su proyección en la figura No. I.4.1 y los datos de difracción de Rayos - X por el Método de Polvos en la Tabla No. I.4.2.

Tabla No. I.4.1. Coordenadas atómicas para el $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$.

<u>Atomo</u>	<u>Posición</u> <u>Wyckoff'</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>
O	8c	0	1/4	0.108 ± .002
Zr, Mg	4c	0	3/4	1/8
Li	4b	0	1/4	3/8

' (11).



- = Mg, Zr
- ◐ = Li
- = O

$a = 4.209 \pm 0.001 \text{ \AA}$

$b = 9.145 \pm 0.002 \text{ \AA}$

Gpo. Espacial: $I4_1/am\bar{2}$
(No. 141) (23)

Figura No. I.4.1. Proyección en Planta de la estructura del Li_2MgZrO_4 .

Tabla No. I.4.2. Datos de difracción de Rayos - X Metodo de Polvos para ZrO_2 .

2θ exp	hkl	$d_{obs}(\text{\AA})$	$d_{calc}(\text{\AA})$	I_{obs}	I_{calc}	2θ exp - 2θ calc
23.21	011	3.829	3.824	100	100	- 0.034
35.98	112	2.494	2.494	17	18	+ 0.006
36.36	013	2.469	2.469	17	16	- 0.002
39.38	004	2.286	2.286	29	30	+ 0.005
42.97	020	2.103	2.105	51	47	+ 0.003
49.44	121	1.842	1.844	22	20	+ 0.048
54.68	015	1.677	1.677	11	10	+ 0.017
57.52	123	1.601	1.602	8	7	+ 0.014
59.68	024	1.548	1.548	25	26	+ 0.016
62.35	220	1.488	1.488	13	12	+ 0.005
67.47	031	1.387	1.387	3	3	- 0.012
69.17	116	1.357	1.357	3	4	- 0.022
71.90	125	1.312	1.312	7	7	- 0.015
74.13	132	1.278	1.278	6	5	- 0.003
	033		1.275		1	
	017		1.248		1	
76.22	224	1.248	1.247	10	10	- 0.058
83.30	231	1.159	1.158	3	3	- 0.090
	008		1.143		1	
	035		1.113		2	
	233		1.090		1	

Continuación de la Tabla No. I.4.1.

$2\theta_{exp}$	hkl	$d_{obs} (\text{\AA})$	$d_{calc} (\text{\AA})$	I_{obs}	I_{cal}	$2\theta_{exp} - 2\theta_{calc}$
	127		1.073		1	
	028		1.004		4	
	136		1.003		3	
	019		0.988		1	
	235		0.984		2	
	332		0.970		1	
	143		0.968		1	
	044		0.960		4	
	240		0.941		4	
	228		0.907		3	
	129		0.894		2	
	145		0.891		2	

La estructura del $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ ideal es mostrada en la figura I.4.1, como una proyección de la celda unitaria en (010). Esta consiste básicamente de dos celdas unitarias con estructura tipo sal de roca juntas para dar un eje c doble, esto es, el eje c se ha duplicado en la estructura, por lo que se produce una celda unitaria tetragonal que asocia de manera

particular a los cationes Li^+ con $\text{Mg}^{2+}/\text{Zr}^{4+}$ ordenándose sobre los sitios octaédricos de la red cúbica de los iones oxígeno en el empaquetamiento compacto.

La repulsión entre los iones (Mg^{2+} , Zr^{4+}) que ocupan los huecos octaédricos es la responsable en la elongación de la estructura en la dirección c y también de la distorsión de las formas octaédricas. La naturaleza más polarizante de los iones (Mg^{2+} , Zr^{4+}) producen distancias de enlace iguales en (Mg, Zr) - O de $2.12 \pm 0.01 \text{ \AA}$ en las direcciones a y b. La repulsión electrostática neta entre los iones (Mg^{2+} , Zr^{4+}) en la dirección c causa que los oxígenos sean desplazados de su valor ideal ± 0.125 debido a esto y a la baja polarización de los iones Li^+ vecinos, éstos son forzados a aceptar dos alargamientos anormales en los enlaces $\text{Li} - \text{O}$ de 2.44 \AA en la dirección c. Esta estructura fué posible debido al tamaño similar de Mg^{2+} y Zr^{4+} (12) que típicamente tienen distancias de enlace octaédrico para el oxígeno de 2.12 \AA , lo cual permite estar distorsionada sobre los sitios del Fe^{3+} , sin que o corra una deformación estructural mayor.

C A P I T U L O II

PARTE EXPERIMENTAL

A continuación se presentara una descripción de la síntesis de los Nuevos Oxidos Complejos A_2BCO_4 y la síntesis de los óxidos A_2BO_3 utilizados como materia prima para la formación de aquellos.

1.- SÍNTESIS DE LOS NUEVOS OXIDOS COMPLEJOS:

Li_2CoZrO_4 , Óxido de Litio, Cobalto y Zirconio

Li_2FeZrO_4 , Óxido de Litio, Hierro y Zirconio

Li_2MgHfO_4 , Óxido de Litio, Magnesio y Hafnio

Li_2ZnHfO_4 , Óxido de Litio, Zinc y Hafnio

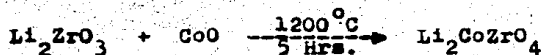
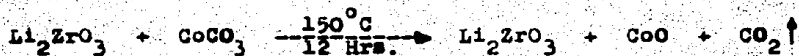
Todos estos nuevos óxidos complejos exhiben celdas tetragonales y fueron sintetizados mediante reacciones en estado sólido a partir de los óxidos: Li_2HfO_3 y Li_2ZrO_3 correspondientes con los óxidos simples: CoO , FeO , MgO y ZnO , en proporciones estequiométricas.

(a) Síntesis del Óxido de Cobalto, Litio y Zirconio,

$\text{Li}_2\text{CoZrO}_4$.

Para la síntesis del compuesto $\text{Li}_2\text{CoZrO}_4$, se hizo reaccionar directamente el Li_2ZrO_3 con el CoCO_3 , primero a 150°C durante 12 horas aproximadamente para liberar el CO_2 del CoCO_3 y quedando así el óxido cobaltoso, luego se presinterizó a 850°C y se formó a 1200°C durante seis horas aproximadamente.

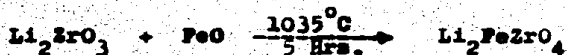
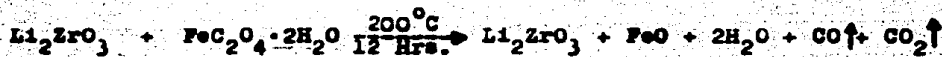
La reacción de síntesis del $\text{Li}_2\text{CoZrO}_4$ fué:



(b) Síntesis del Óxido de Litio, Hierro y Zirconio.

$\text{Li}_2\text{FeZrO}_4$.

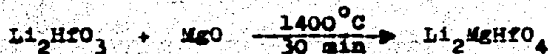
El compuesto $\text{Li}_2\text{FeZrO}_4$, se obtuvo descomponiendo el $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, para obtener de él, el óxido ferroso, a una temperatura cercana a los 200°C , durante 12 aproximadamente. También para este caso la reacción fué directa entre el Li_2ZrO_3 con el $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La presinterización fué a los 850°C y se obtuvo a los 1035°C en un tiempo de 5 horas aproximadamente. La obtención del $\text{Li}_2\text{FeZrO}_4$, se representa mediante la siguiente reacción:



(c) Síntesis del Óxido de Litio, Magnesio y Hafnio,



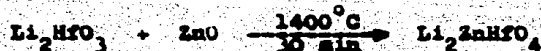
Para la obtención del $\text{Li}_2\text{MgHfO}_4$, se llevó a reacción directa el Li_2HfO_3 con el MgO . Se presinterizó a 1000°C y se formó a los 1400°C en 30 minutos mediante el método de enfriamiento brusco. Posteriormente se logró obtener por el método convencional de enfriamiento lento. Su síntesis fué mediante la reacción siguiente:



(a) Síntesis del Óxido de Litio, Zinc y Hafnio.

$\text{Li}_2\text{ZnHfO}_4$.

Se formó haciendo reaccionar directamente el Li_2HfO_3 con el ZnO , preintercalándose a 1000°C durante 12 horas aproximadamente y se obtuvo a los 1400°C en 30 minutos. Su reacción de obtención es la siguiente:



2.- SÍNTESIS DE LOS ÓXIDOS DEL TIPO A_2BO_3 .

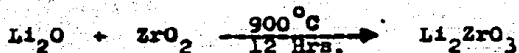
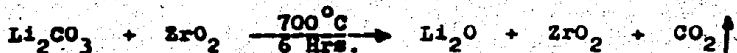
Li_2ZrO_3 , Óxido de Litio y Zirconio

Li_2HfO_3 , Óxido de Litio y Hafnio

Estos dos óxidos del tipo A_2BO_3 , hubo necesidad de sintetizarlos para la ulterior formación de los cuatro Nuevos Óxidos Complejos y fueron ambos obtenidos en su variedad de forma monoclinica.

(a) Síntesis del Óxido de Litio y Zirconio, Li_2ZrO_3 .

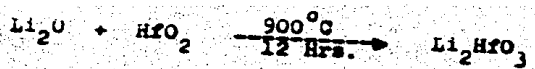
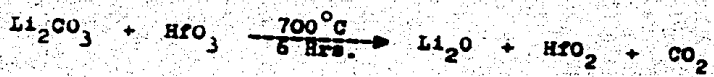
Para la obtención del Li_2ZrO_3 , se hizo reaccionar Li_2CO_3 con ZrO_2 a una temperatura de $750^\circ C$ durante unas seis horas para liberar el CO_2 del Li_2CO_3 , formándose así el Li_2O que al reaccionar con el ZrO_2 llevó a la formación del Li_2ZrO_3 a una temperatura de $900^\circ C$ y durante 12 horas aproximadamente. La reacción que se llevó a cabo fué:



(b) Síntesis del Óxido de Litio y Hafnio, Li_2HfO_3 .

La formación de Li_2HfO_3 fué similar a la del Li_2ZrO_3 . Se sintetizó mediante la reacción del Li_2CO_3 con HfO_2 ; Primero se llevó a una temperatura de 750°C durante 6 horas aproximadamente para la formación del Li_2O luego de liberarse anhídrido carbónico. La temperatura de formación del Li_2HfO_3 , fué necesario determinarla experimentalmente mediante varios ensayos resultando ser las condiciones óptimas el del producto de reacción obtenido a 1000°C en 12 horas aproximadamente. No hubo evidencia alguna de síntesis de las otras fases del Li_2HfO_3 ya que los productos posteriores y en diferentes cantidades obtenidas a esta misma temperatura siempre dieron el mismo patrón de difracción de Rayos - X. Con estos muy buenos resultados en la síntesis del Li_2HfO_3 , se aseguró la posibilidad de formación de dos de los cuatro Nuevos Óxidos Complejos. La

reacción de síntesis efectuada fué la siguiente:



3.- METODOLOGIA

Las condiciones de síntesis descritas anteriormente para cada uno de los nuevos compuestos sintetizados son las condiciones experimentales óptimas encontradas después de la realización de innumerables experimentos preliminares según la naturaleza de cada caso.

En la síntesis de los nuevos óxidos complejos y en la de los óxidos del tipo A_2BO_3 , se utilizaron reactivos analíticos; Merck, Ventron, Analar, BDH Chemicals, entre otros de alto grado de pureza. Se prepararon diferentes mezclas en cantidades de 2 a 10 gramos para los nuevos óxidos complejos y en el caso del Li_2ZrO_3 se logró sintetizar hasta 20 gramos. Se pesaron en cantidades equimoleculares y estequiométricas en una balanza analítica Mettler tipo H 6 de ± 0.0005 gramos de precisión. En cada una de las síntesis, los reactivos fueron ho-

homogeneizados y mezclados en un mortero de ágata, utilizando acetona como vehículo; esto produjo un doble efecto: uno el de la reducción del tamaño de partícula y el otro el aumento del área de contacto, siendo esto muy favorable para las reacciones en el estado sólido (7).

Las mezclas se hicieron reaccionar por el método convencional de reacción en el estado sólido, en crisoles de platino, dentro de hornos eléctricos Lindberg, modelos 51 848 y 1 500 con precisión de $\pm 30^{\circ}\text{C}$ y $\pm 5^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Las temperaturas de formación de éstos compuestos fluctuaron entre los 1000°C y los 1400°C .

El problema más serio y más frecuentemente encontrado a estas temperaturas fué la pérdida de Litio por volatilización; así que se prefirió tapar el crisol en el cual se llevó a cabo la reacción y de ésta manera la pérdida de litio fué reducida y la reacción pudo efectuarse tal como se esperaba.

Otros dos métodos alternativos para la obtención de los nuevos óxidos complejos fueron los siguientes:

(a) Se pesaron de 2 a 5 gramos aproximadamente de cada una de las mezclas y se compactaron a 20 kg/cm^2 por un lapso de 1 a 5 minutos para preparar pastillas de 9 mm de diámetro por 2 mm de espesor para cada uno de los nuevos óxidos complejos, se colocaron en el seno del polvo previamente sinterizado del mismo compuesto respectivamente. De esta forma se pusieron en los crisoles y se taparon también, llevándolos dentro de los hornos a temperatura de sinterización y posteriormente a la temperatura de reacción correspondiente.

(b) El otro método probado y seguido para la obtención de nuevos óxidos complejos fué el método de enfriamiento brusco o enfriamiento acelerado: Pequeñísimas cantidades de la mezcla de reacción, aproximadamente 0.2 gramos se pusieron en sobrecitos de platino en una cánula o góndola refractaria, la cual se llevó a un horno a una temperatura de 1400°C durante 30 minutos. Después al sacarlos del horno, se vaciaron dichos sobrecitos en un recipiente que contenía mercurio en un baño de hielo. Este procedimiento se realizó para obtener a temperatu

ra ambiente la fase que existe a temperatura muy alta, con lo cual no se permitió la cristalización de otras fases diferentes que pudieran existir a esa temperatura elevada.

Los productos de las reacciones fueron analizados por difracción de rayos - X, después de cada tratamiento térmico mediante el método de polvos, utilizando para ello, la cámara de Hagg Guinier XDC 700 JUNGER INSTRUMENT y el difractor PHILIPS PW 1025 (ver apéndice), ambos con radiación $\text{Cu K}\alpha_1$, monocromática. Para las correcciones en las mediciones de las distancias interplanares d , se adicionó a cada nuevo compuesto sintetizado, cloruro de potasio (KCl), que fué en este caso el estándar interno o patrón empleado. Las condiciones de trabajo del equipo fueron en general: 25 mA y 46 Kv. Las películas de los patrones de difracción fueron medidas mediante un lector marca HUBER de películas de cámara Hagg Guinier. Las gráficas obtenidas por el difractor de rayos - X, fueron hechas empleando una velocidad de papel de 1200 mm/h y una velocidad de $1/2^\circ$, 20/min. Para medir las intensidades se realizaron las mediciones de las áreas bajo la curva en los difractogramas, para lo cual se utilizó un planímetro con com

pensación polar, con patente japonesa No. 481120. Las áreas también fueron medidas mediante el método de conteo de cuadrados, en cada caso la determinación se hizo por triplicado. Las intensidades así determinadas, se anexan junto con las distancias interplanares d en las tablas correspondientes a cada compuesto. Los tiempos de exposición en la cámara Hegg Guinier fluctuaron, dependiendo del compuesto, de 30 a 90 minutos. El tiempo de revelado fué entre 3 y 5 minutos y el tiempo de fijado entre 6 y 10 minutos, según el tiempo de exposición.

Con los datos de difracción de rayos - X de polvos: distancias interplanares y familias de planos se determinaron los parámetros de red a y c para las celdas tetragonales de cada uno de los compuestos obtenidos. Los parámetros resultantes para $\text{Li}_2\text{CoZrO}_4$, $\text{Li}_2\text{ZnHfO}_4$, $\text{Li}_2\text{FeZrO}_4$ y $\text{Li}_2\text{MgHfO}_4$, son reportados en la tabla No. III.1.1.

4.- DETERMINACION DE ALGUNAS PROPIEDADES DE LOS NUEVOS COMPUESTOS

Estabilidad Térmica

Densidad

Solubilidad

Color

(a) Estabilidad Térmica.

La estabilidad térmica de cada uno de los nuevos compuestos se investigó con una misma muestra en un intervalo de 600°C hasta 1400°C, en forma intermitente, lenta y gradualmente aumentada la temperatura y con análisis de difracción de rayos - X en cada etapa del calentamiento, simultáneamente se procedió cuando se utilizó enfriamiento brusco a distintas temperaturas. Con esta experimentación se comprobó a la vez, que éstos nuevos compuestos poseen altos puntos de fusión, es

decir que son muy refractarios, ya que ninguno presentó evidencias de fusión a la temperatura máxima del horno eléctrico utilizado, y lo más importante que son estables en el intervalo de temperatura de 25°C - 1450°C .

(b) Densidad

Se hicieron dos tipos de determinaciones para los nuevos compuestos: una teórica y otra experimental. La teórica se hizo a partir de los datos obtenidos de los patrones de difracción de rayos - X en la forma usual. La experimental fue realizada por el método picnométrico para lo cual se utilizó un picnómetro de 10 ml a una temperatura promedio de 22°C , utilizando tetracloruro de carbono (CCl_4) como vehículo, con una densidad de 1.5864 g/ml; para una muestra de 0.2 g aproximadamente (13). Cada uno de los valores obtenidos se muestran en la tabla No. III.2.1. y son el resultado promedio de tres determinaciones hechas sobre un mismo compuesto.

(c) Solubilidad

Se determinó en diferentes tipos de disolvente: ácidos inorgánicos, ácidos orgánicos, bases inorgánicas, bases orgánicas, disolventes orgánicos comunes y compuestos aromáticos cíclicos y heterocíclicos. Las pruebas de solubilidad determinadas se realizaron en diferentes concentraciones y diferentes temperaturas. Los resultados obtenidos para cada uno de los nuevos compuestos son presentados en las tablas Nos. III.2.2.

(a), (b), (c) y (d).

(d) Color

El color fué determinado en base al XIX CODE UNIVERSEL LES COULEURS, (14). Los colores corresponden a los números indicados en la tabla No. III.2.3.

C A P I T U L O III

DISCUSIONES Y RESULTADOS

1.- DISCUSIONES Y RESULTADOS DE LOS DATOS OBTENIDOS POR DIFRACCION DE RAYOS - DE FOLIOS.

Todos los patrones obtenidos por difracción de rayos - X de los nuevos compuestos, presentaron pocos picos de máxima intensidad, siendo muy semejantes a los que presenta el óxido de litio, magnesio y zirconio, $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$; este tiene una estructura derivada de la sal de roca y exhibe una celda unitaria tetragonal desordenada del LiFeO_2 , esto es mostrado en la figura No. III.1.1. (a) en donde la figura es mostrada en proyección tridimensional y nos sirvió para comparación con la figura No. III.1.1. (b) que muestra la estructura tridimen

sional de los nuevos compuestos formados posteriormente al $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$. A esta estructura le podemos llamar: "estructura patrón" para los nuevos compuestos del tipo A_2BCO_4 ; $\text{A} = \text{Li}^{\text{I}}$; $\text{B} = \text{Co}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Mg}^{\text{II}} \text{ y } \text{Zn}^{\text{II}}$; $\text{C} = \text{Hf}^{\text{IV}} \text{ y } \text{Zr}^{\text{IV}}$. Es decir, $\text{Li}_2\text{CoZrO}_4$, $\text{Li}_2\text{FeZrO}_4$, $\text{Li}_2\text{MgHfO}_4$ y $\text{Li}_2\text{ZnHfO}_4$.

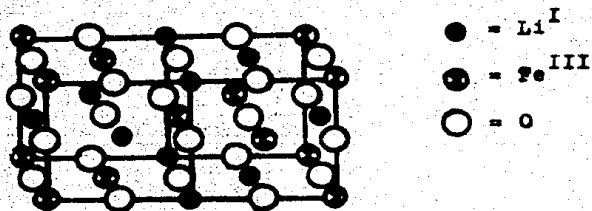


Figura III.1.1.(a) Celda unitaria tetragonal del LiFeO_2 con litio y hierro (III), ocupando huecos octaédricos.

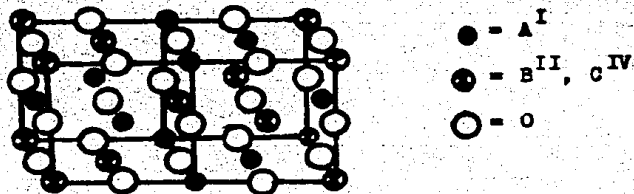


Figura III.1.1.(b) Celda unitaria tetragonal de los nuevos óxidos complejos con A^{I} y $(\text{B}^{\text{II}}, \text{C}^{\text{IV}})$, ocupando huecos octaédricos.

De los patrones obtenidos de cada uno de los nuevos óxi--do complejos, se les determinaron sus parámetros de celda (8) y las dimensiones obtenidas resultaron muy semejantes a la celda unitaria del primer óxido complejo sintetizado con este tipo de estructura: el $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$. Tabla No. III.1.1.

Existe la hipótesis para el nuevo óxido complejo, $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ y su familia de compuestos con igual estructura, del LiFeO_2 , que fueron formados debido al siguiente mecanis--mo:



B^{2+} , representa: Co^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} y Zn^{2+}

C^{4+} , representa: Hf^{4+} y Zr^{4+}

Donde el balance de carga se satisface.

Para comprender esta hipótesis, es necesario conocer cier--tos factores que ocurren en la formación de los sólidos cris--talinos como son: (a) energía de red cristalina, (b) separa--ciones internucleares y (c) arreglo resultante, el cual depen--

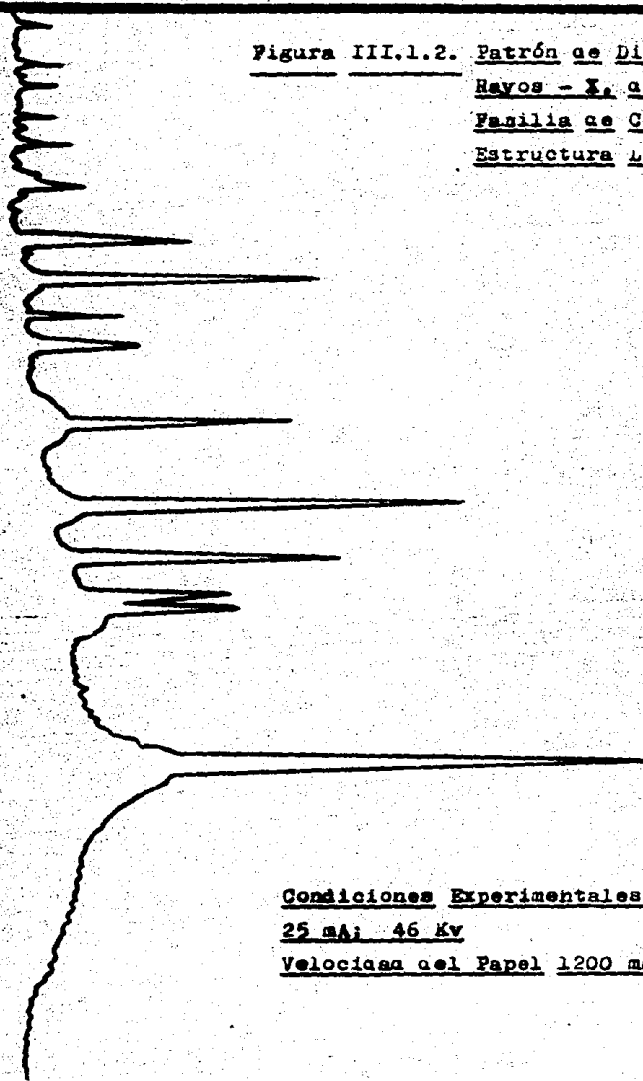
de de las cargas y tamaño del ión. Esto se resume a: "la energía de red cristalina (7), (15), que se refiere a la energía de formación de un mol de un cristal entre iones de cargas opuestas, llevándose así a una consecuencia de separaciones internucleares fijas, es decir, un acomodo bien definido de los iones positivos y negativos y a su vez el arreglo que resulta depende de la carga y del tamaño de los iones. En este caso, existe una gran carga en el cristal formado y cuanto mayor sea la carga de los iones, tanto más negativa será la energía de red cristalina y si la energía cristalina es muy negativa, entonces la estructura cristalina resultante será más estable, esto quiere decir, que se ha desarrollado una gran cantidad de calor al formarse el cristal a partir de estos iones o que deba incluirse una gran cantidad de energía para disociarlo en iones libres". Así más adelante, veremos la influencia de estos factores en la solubilidad, en la estabilidad térmica y punto de fusión de los nuevos óxidos complejos que se sintetizaron.

Otra hipótesis que nos llevó al planteamiento de la síntesis de nuevos compuestos, fué el del tamaño de los iones: Co^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Hf^{4+} y Zr^{4+} ; asociamos como siguen: $(\text{Co}^{2+}, \text{Zr}^{4+})$, $(\text{Fe}^{2+}, \text{Zr}^{4+})$, $(\text{Mg}^{2+}, \text{Hf}^{4+})$ y $(\text{Zn}^{2+}, \text{Hf}^{4+})$ (7) y (12), dentro de los huecos octaédricos, nos permitió suponer que la formación de nuevos óxidos sería altamente favorecida y fué confirmada con la obtención de: $\text{Li}_2\text{CoZrO}_4$, $\text{Li}_2\text{FeZrO}_4$, $\text{Li}_2\text{MgHfO}_4$ y $\text{Li}_2\text{ZnHfO}_4$.

Así, los patrones de difracción obtenidos de todos y cada uno de los nuevos óxidos complejos, fueron similares al que a parece en la figura III.1.2; presentando ligeras variaciones en las distancias interplanares d e intensidades, ésto se debió al diferente tamaño de los cationes que ocupan los huecos octaédricos en la estructura y las repulsiones existentes entre los mismos, siendo esto mismo, responsable de la elongación en la dirección c.

El registro del patrón de rayos - X, mostrado en la figura II.1.2, presenta: las intensidades y los ángulos de las distancias interplanares con tal distribución, y las condiciones experimentales del equipo de difracción de rayos - X.

Figura III.1.2. Patrón de Difracción de
Rayos - X, de la Nueva
Familia de Compuestos con
Estructura LiFeO_2 .



Condiciones Experimentales 1×10^3 2 - 0
25 mA; 46 Kv
Velocidad del Papel 1200 mm/hr

En los patrones de difracción de los nuevos óxidos complejos, no hubo evidencia de alguna línea extra, que posiblemente hubiera surgido debido a una superestructura. Se asumió que los iones B^{2+} y C^{4+} , están desordenados sobre los sitios del Fe^{3+} .

Si observamos las tablas: III.1.2, III.1.3, III.1.4 y III.1.5, que muestran las distancias interplanares d , intensidades y familia de planos (hkl) de cada uno de los compuestos obtenidos, comprenderemos mejor porque todos estos compuestos forman una nueva familia con una estructura novedosa también.

Para todos los nuevos óxidos complejos sintetizados, la familia de planos (hkl) resultaron ser las mismas y consecuentemente todos presentaron la misma estructura. Las distancias interplanares d resultaron ser muy semejantes una con otra. Ahora bien, todos estos datos obtenidos se compararon con los del primer compuesto que se sintetizó: Li_2MgZrO_4 ; concluyendo que, la familia ahora la constituyen 5 compuestos.

Tabla No. III.1.1. Parámetros de las celdas de la Nueva
Familia de Compuestos con Estructura
LiFeO₂α.

<u>Fórmula del Compuesto</u>	<u>a (Å)</u>	<u>c (Å)</u>
Li ₂ MgZrO ₄ [*]	4.209	9.145
Li ₂ CoZrO ₄	4.230	8.945
Li ₂ FeZrO ₄	4.198	9.268
Li ₂ MgHfO ₄	4.188	9.378
Li ₂ ZnHfO ₄	4.210	9.142

* Ver referencia (1).

**Tabla No. III.1.2. Datos de Difracción de Rayos - X
de Polvos para Li_2CoO_4 .**

$2\theta_{exp}$	$d_{obs}(\text{\AA})$	$I_{obs}(\text{\AA})$	hkl
23.2	3.831	100	011
36.22	2.478	46	112
36.98	2.429	22	013
40.56	2.222	84	004
42.84	2.109	90	020
49.2	1.850	25	121
55.9	1.643	4	015
59.8	1.594	4	123
60.4	1.531	52	024
62.0	1.496	20	220
67.3	1.390	2	031
70.78	1.330	5	116
72.9	1.296	3	125
74.0	1.280	5	132
76.78	1.240	11	224

Tabla No. III.1.3. Datos de Difracción de Rayos - X
de Polvos para $\text{Li}_2\text{FeZrO}_4$.

$2\theta_{\text{exp}}$	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	$I_{\text{obs}}(\%)$	hkl
23.48	3.786	100	011
36.32	2.471	21	112
36.89	2.435	21	013
40.1	2.247	31	004
43.2	2.091	49	020
49.7	1.833	16	121
55.97	1.652	13	015
58.0	1.589	6	123
60.32	1.533	23	024
62.2	1.482	9	220
67.9	1.379	4	031
70.0	1.343	4	116
72.75	1.299	9	125
74.56	1.273	4	132
76.99	1.238	9	224

Tabla No. III.1.4. Datos de Difracción de Rayos - X
de Polvos para $\text{Li}_2\text{MgHfO}_4$.

$2\theta_{\text{exp}}$	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	$I_{\text{obs}}(\text{\AA})$	hkl
23.43	3.794	100	011
36.3	2.473	38	112
36.62	2.452	26	013
39.68	2.269	12	004
43.3	2.088	38	020
49.85	1.828	18	121
55.0	1.668	7	015
58.0	1.589	9	123
60.04	1.540	14	024
62.83	1.478	7	220
68.1	1.376	2	031
49.57	1.350	5	116
72.47	1.303	3	125
74.82	1.268	6	132
76.85	1.239	4	224

Tabla No. III.1.5. Datos de Difracción de Rayos - X
de Polvos Para $\text{Li}_2\text{ZnHfO}_4$.

$2\theta_{\text{exp}}$	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	$I_{\text{obs}}(\%)$	hkl
23.28	3.818	100	001
36.15	2.483	66	102
36.51	2.459	24	013
39.83	2.261	13	004
43.05	2.099	50	020
49.5	1.839	29	121
55.1	1.665	5	015
57.87	1.592	10	123
60.1	1.538	19	024
62.51	1.485	7	220
67.8	1.381	5	031
69.9	1.345	3	116
72.5	1.302	3	125
74.56	1.272	10	132
76.75	1.241	11	224

En la figura III.1.3, Se muestra una película del patrón de difracción de Rayos - X que se obtuvo con la cámara HÉgg Guinier. Se encontró que todos los nuevos óxidos complejos, presentan la misma distribución de líneas con ligeras variaciones en las distancias interplanares d . En ella se muestra la línea de referencia para las distancias interplanares d ; la primera línea aparece a los 3.824 Å. Se observaron 15 únicas reflexiones. La escala estuvo ajustada para un lector de películas HUBBER, para la cámara HÉgg Guinier.

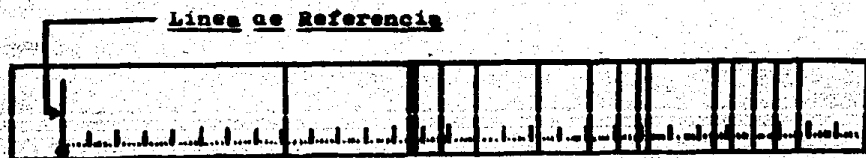


Figura III.1.3 Película de Difracción de Rayos + X que presentaron todos los Nuevos Óxidos Complejos, obtenida con la cámara de HÉgg Guinier.

2.- DISCUSIONES Y RESULTADOS DE LOS DATOS OBTENIDOS
EN LAS PROPIEDADES QUE SE DETERMINARON.

Estabilidad Térmica

Densidad

Solubilidad

Color

Se hizo evidente la estabilidad térmica a través de los a
nálisis de difracción de Rayos - X, efectuados en muestras ob
tenidas de diferentes tratamientos térmicos; con lo cual se
comprobó que en la formación de estos nuevos compuestos sólidos
cristalinos, el acomodo de los iones está bien definido
y acarrea como consecuencia la estabilidad de la estructura,
tal y como se describe al principio de este capítulo. También
se puede asumir que son muy refractarios, ya que no presenta-
ron fusión a altas temperaturas (1450°C). Solamente con una
muy elevada cantidad de energía podría fundirse o separarse
en iones libres (volatilidad).

Otra consecuencia estructural de estos nuevos sólidos cristalinos fué que se produjeron fuerzas de atracción que se ejercen sólo para distancias muy cortas de los iones, precisamente como las que se encuentran en el empaquetamiento compacto, de esta manera se puede decir, que por las grandes fuerzas estos compuestos debieran ser relativamente insolubles en disolventes no polares, como el benceno y solubles en compuestos polares como el etanol o en compuestos muy polares como el agua. Claro que esta relatividad al observar las tablas III.2.2. (a), III.2.2.(b), III.2.2.(c) y III.2.2.(d), que muestran las solubilidades de cada uno de los nuevos compuestos, vemos que ninguno fué soluble en agua, etanol y metanol, como posiblemente pudiera esperarse, pero se debió a que no son compuestos iónicos cien por ciento, como la estructura cristalina tipo NaCl; sino que los nuevos compuestos cristalinos presentan posiblemente enlaces covalentes de carácter intermedio entre sus átomos. Es por ello que se determino muy cuidadosamente las pruebas de solubilidad en frío, caliente, concentradas y diluídas de los diferentes compuestos que se enlistan en cada una de las tablas. La tabla III.2.4, muestra

algunas de las constantes dieléctricas de los diferentes disolventes empleados en esta determinación.

Por otra parte estas fuerzas electrostáticas fueron responsables de otras propiedades que experimentalmente fueron comprobadas: densidad elevada, (ver tabla No. III.2.1.) , incompresibles (40 Kg/cm^2) y no volátiles.

Tabla No. III.2.1. Densidad Teórica y Experimental de la Nueva Familia de Compuestos con Estructura LiFeO_2 .

<u>Nuevo Óxido Complejo</u> <u>Fórmula</u>	<u>Densidad Exp.</u> <u>g/cm³</u>	<u>Densidad Teórica</u> <u>g/cm³</u>
$\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$	3.9710	3.9700
$\text{Li}_2\text{CoZrO}_4$	4.0477	4.0291
$\text{Li}_2\text{FeZrO}_4$	4.7147	4.7130
$\text{Li}_2\text{MgHfO}_4$	6.6629	6.6612
$\text{Li}_2\text{ZnHfO}_4$	6.7195	6.723

Tabla No. III.2.2. Solubilidad del $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$.

<u>Disolvente</u>	<u>Frió</u>	<u>Calién</u>	<u>Conc.</u>	<u>Diluido</u>
<u>Ac. Inorgánicos</u>				
HCl	-	-	-	-
HNO_3	-	-	-	-
H_2SO_4	-	-	-	-
HF	+	+	+	+
Agua Regia	-	-	-	-
Mezcla Sulfonítrica	=	=	=	=
<u>Ac. Orgánicos</u>				
Acético, Benzóico y Fenol	-	-	-	-
<u>Bases Inorgánicas</u>				
NaOH , NH_4OH , H_2O_2 y H_2O .	-	-	-	-
<u>Bases Orgánicas</u>				
Piridina, Hidracina, Anilina.	-	-	-	-
<u>Disolventes Orgánicos</u>				
Cloroformo, Propanol, Etanol, Metanol, Acetato de Etilo, Acetona, Tetracloruro de Carbono y Hexano.	-	-	-	-
<u>Compuestos Aromáticos, Cíclicos y Heterocíclicos</u>				
Ciclohexano, Benceno, THF y Cloruro de Bencilo	-	-	-	-

Para todas las tablas de Solubilidad, los signos: -, +, =, representan: insoluble, soluble, parcialmente soluble, respectivamente.

Tabla No. III.2.2.(a). Solubilidad del $\text{Li}_2\text{CoZrO}_4$.

<u>Disolvente</u>	<u>Frío</u>	<u>Caliente</u>	<u>Conc.</u>	<u>Diluido</u>
<u>Ac. Inorgánicos</u>				
HCl	-	-	-	-
HNO_3	-	"	-	-
H_2SO_4	-	-	-	-
HF	+	+	+	+
Agua Regia	-	-	-	-
mezcla Sulfonítrica	-	-	-	-
<u>Ac. Orgánicos</u>				
Acético, Benzóico y Fenol	-	-	-	-
<u>Bases Inorgánicas</u>				
NaOH, NH_4OH , H_2O_2 y H_2O .	-	"	-	-
<u>Bases Orgánicas</u>				
Piridina, Hidracina y Anilina.	-	-	-	-
<u>Disolventes Orgánicos</u>				
Cloroformo, Propanol, Etanol, Metanol, Acetato de Etilo, Acetona, Tetracloruro de Carbono y Hexano	-	-	-	-
<u>Compuestos Aromáticos, Cíclicos y Heterocíclicos</u>				
Ciclohexano, Benceno, THF, Cloruro de Bencilo.	-	-	-	-

Con NH_4OH caliente fué ligeramente soluble.

Tabla No. III.2.2.(b). Solubilidad del $\text{Li}_2\text{FeZrO}_4$.

<u>Disolvente</u>	<u>Frío</u>	<u>Caliente</u>	<u>Conc.</u>	<u>Diluido</u>
<u>Ac. Inorgánicas</u>				
HCl	-	-	-	-
HNO ₃	-	-	-	-
H ₂ SO ₄	-	-	-	-
HF	+	+	+	+
Agua Regia	-	-	-	-
Mescla Sulfonítrica	+	+	+	+
<u>Ac. Orgánicos</u>				
Acético, Benzóico y Fenol	-	-	-	-
<u>Bases Inorgánicas</u>				
NaOH, NH ₄ OH, H ₂ O ₂ y H ₂ O.	-	-	-	-
<u>Bases Orgánicas</u>				
Piridina, Hidracina y Anilina.	-	-	-	-
<u>Disolventes Orgánicos</u>				
Cloroformo, Propanol, Etanol, Metanol, Acetato de Etilo, Acetona, Tetracloruro de Carbono y Hexano.	-	-	-	-
<u>Compuestos Aromáticos, Cíclicos y Heterocíclicos</u>				
Ciclohexano, Benceno, THF y Cloruro de Bencilo	-	-	-	-

Tabla. No. III.2.2.(a). Solubilidad del $\text{Li}_2\text{MgHfO}_4$.

<u>Disolvente</u>	<u>Frio</u>	<u>Caliente</u>	<u>Conc.</u>	<u>Diluido</u>
<u>Ac. Inorgánicos</u>				
HCl	-	-	-	-
HNO_3	-	-	-	-
H_2SO_4	-	-	-	-
HF	+	+	+	+
Agua Regia	-	-	-	-
Mezcla Sulfonítrica	+	+	+	+
<u>Ac. Orgánicos</u>				
Acético, Benzóico y Fenol.	-	-	-	-
<u>Bases Inorgánicas</u>				
NaOH , NH_4OH , H_2O y H_2O .	-	-	-	-
<u>Bases Orgánicas</u>				
Piridina, Hidracina y Anilina.	-	-	-	-
<u>Disolventes Orgánicos</u>				
Cloroformo, Propanol, Etanol, Metanol, Acetato de Etilo, Acetona, Tetracloruro de Carbono y Hexano.	-	-	-	-
<u>Compuestos Aromáticos, Cíclicos y Heterocíclicos</u>				
Ciclonexano, Benceno, THF y Cloruro de Bencilo.	-	-	-	-

Tabla No. III.2.2.(d). Solubilidad del $\text{Li}_2\text{ZnHfO}_4$.

<u>Disolvente</u>	<u>Frio</u>	<u>Caliente</u>	<u>Conc.</u>	<u>Diluido</u>
<u>Ac. Inorgánicos</u>				
HCl	-	-	-	-
HNO_3	-	+	-	-
H_2SO_4	-	-	-	-
HF	+	+	+	+
Agua Regia	-	-	-	-
Mezcla Sulfonitrica	-	-	-	-
<u>Ac. Orgánicos</u>				
Acético, Benzóico y Fenol	-	-	-	-
<u>Bases Inorgánicas</u>				
NaOH , NH_4OH , H_2O_2 y H_2O .	-	-	-	-
<u>Bases Orgánicas</u>				
Piridina, Hidracina y Anilina.	-	-	-	-
<u>Disolventes Orgánicos</u>				
Cloroformo, Propanol, Etanol, Metanol, Acetato de Etilo, Acetona, Tetracloruro de Carbono y Hexano.	-	-	-	-
<u>Compuestos Aromáticos, Cíclicos y Heterocíclicos</u>				
Ciclohexano, Benceno, THF, Cloruro de Bencilo	-	-	-	-

Con NaOH caliente es parcialmente soluble.

Tabla No. III.2. 3. Colores de Cada uno de los Compuestos de la Nueva Familia de Compuestos con Estructura LiFeO_2^α .

<u>Nuevo Oxido Complejo</u> <u>Fórmula</u>	<u>Color</u>	<u>Número</u> :
$\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$	Blanco	680
$\text{Li}_2\text{CoZrO}_4$	Negro	641
$\text{Li}_2\text{FeZrO}_4$	Ocre	247
$\text{Li}_2\text{MgHfO}_4$	Blanco	680
$\text{Li}_2\text{ZnHfO}_4$	Blanco	680

Los números que aparecen aquí, corresponden **XXX CODE**
UNIVERSEL DES COULEURS. (14)

Tabla No. III.2.4. Constantes Dieléctrica de Algunos
de los Compuestos Utilizados en las
Pruebas de Solubilidad Encontradas.

<u>Compuesto</u>	<u>Constante Dieléctrica (16)</u>
Ac. Sulfúrico	101
Ac. Fluorhídrico	83.6
Agua	78.5
Hidracina	51.7
Metanol	32.6
Etanol.	24.3
Hidróxido de Amonio	22.4
Acetona	20.7
Propanol	20.1
Piridina	12.3
Fenol	9.8
THF	7.4
Ac. Clorofórmico	6.3
Ac. Acético	6.2
Cloroformo	4.8
Benceno	2.3
Tetracloruro de Carbono	2.2
Ciclohexano	2.0

R E S U M E N

La formación de estos compuestos se derivó precisamente de la estructura $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$, como una estructura desordenada de la LiFeO_2 . El acomodo de los átomos metálicos se logró mediante un balance de cargas y tamaño de los mismos, siendo esto comprobado por la formación de: $\text{Li}_2\text{CoZrO}_4$, $\text{Li}_2\text{FeZrO}_4$, $\text{Li}_2\text{MgHfO}_4$ y $\text{Li}_2\text{ZnHfO}_4$.

La síntesis de los compuestos se efectuaron en estado sólido a partir de las siguientes reacciones y en proporciones equimoleculares de cada uno de los reactantes: (a) CoCO_3 y Li_2ZrO_3 , (b) FeC_2O_4 y Li_2ZrO_3 , (c) MgO y Li_2HfO_3 y (d) ZnO y Li_2HfO_3 .

Los productos de las reacciones fueron analizados mediante difracción de Rayos - X de polvos, corregidos con estándar interno para cada uno de los nuevos compuestos.

Estos nuevos compuestos se pueden obtener mediante reacciones en estado sólido por tres diferentes métodos: (a) polvo, (b) pastilla y (c) por enfriamiento brusco en mercurio.

Se asumió que los cationes (Co^{2+} , Zr^{4+}), (Fe^{2+} , Zr^{4+}), (Mg^{2+} , Hf^{4+}) y (Zn^{2+} , Hf^{4+}) están desordenados sobre los sitios del Fe^{3+} , en base a la hipótesis planteada.

Se determinaron los datos cristalográficos, algunas de sus propiedades físicas como, estabilidad térmica, densidad, solubilidad y color, estas propiedades también se le determinaron al primer compuesto sintetizado, $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$, las cuales no habían sido previamente investigadas.

CONCLUSIONES

Se sintetizaron cuatro nuevos óxidos complejos:

$\text{Li}_2\text{CoZrO}_4$: Óxido de litio, cobalto y zirconio

$\text{Li}_2\text{FeZrO}_4$: Óxido de litio, fierro y zirconio

$\text{Li}_2\text{MgHfO}_4$: Óxido de litio, magnesio y hafnio

$\text{Li}_2\text{ZnHfO}_4$: Óxido de litio, zinc y hafnio

Estos nuevos compuestos exhiben la estructura del óxido de litio y fierro alfa, LiFeO_2 , y se obtuvieron sustentados en los resultados obtenidos en el trabajo mediante el cual se obtuvo $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$, que fué el primer compuesto reportado con una nueva estructura, y en una revisión bibliográfica exhaustiva hasta 1986.

Las nuevas fases de estos compuestos se caracterizaron por análisis de difracción de rayos - X, obteniéndose un registro de patrones de difracción que presentan los máximos de

intensidad característicos de la nueva familia.

La determinación de los datos cristalográficos: distancias interplanares, intensidades relativas y parámetros de red; resultaron ser muy semejantes entre sí, con lo cual se puede asumir que todos estos nuevos compuestos pertenezcan a una nueva familia.

Para cada una de las reacciones de síntesis de los nuevos óxidos complejos, las cargas de los elementos estuvieron balanceadas y el tamaño de los radios fué el otro factor determinante para la construcción y estabilidad de la estructura. es decir, la manera que los iones están empacados es asignada por sus tamaños relativos.

Las propiedades físicas determinadas a los nuevos compuestos cristalinos contribuirán a los estudios posteriores en cada uno de los compuestos.

Para la continuación del estudio de esta nueva familia se propone: La búsqueda de nuevos compuestos, determinar la conductividad eléctrica y las transiciones de fases posibles, para cada uno de los nuevos óxidos complejos obtenidos.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Castellanos, M., A.R. West and W.B. Reid, Dilithium Magnesium Zirconium Tetraoxide With an α - LiFeO_2 Structure, *Acta Cryst.* C 41 , 1707 - 1709 (1985).
- 2.- PDF. Powder Diffraction File, Compiled by the JCPDS. International Centre for Diffraction Data.
- 3.- Crystal Data. Determinative Tables Inorganic Compounds. NSRDS and The JCPDS.
- 4.- Pink Index to the Powder Diffraction File. Compiled by The Joint Committee on Powder Diffraction Standards.
- 5.- The Merck Index. An Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals. Published by Merck and Co., Inc. Rahway. Tenth Edition, N. J. USA, 1983.
- 6.- Diccionario de Química y Productos Químicos. Gessner, G.H. Editorial Omega, Barcelona, España, 1985.
- 7.- West, A.R. Solid State Chemistry and Its Applications, Editions John Wiley and Sons LTD, 1985.

- 8.- Cullity, B. D. Elements of X - Ray Diffraction, Third Printing, Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1967.
- 9.- Posnjak, E. and Barth, T. P. W., Phys. Rev., 33, 2234 - 39 (1931).
- 10.- Ahmed, P. R., Hall, S.R., Pippy, M. E. and Huber, C. P. NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System, National Research Council, Ottawa, Canada (1973). Modified for use on the Honeywell 66/80 machine of the Computing Centre, University of Aberdeen by Knowles, S. J., Taylor, H. P. W. and Howie, R. A.
- 11.- International Tables for X - Ray Crystallography Vol. III Birring Kynoch (Present Distributor D. Reidel, Dordrecht), 1962.
- 12.- Shannon, R. D. and Prewitt, C. T., Acta Cryst., B25 925 - 46 (1969).
- 13.- Pratten, N. A., The Precise Measurement of the Density of Small Sample, Journal of Materials Science, 16, 1737 - 47 (1981).

- 14.- **XXX Code Universel Des Couleurs. Par Séguy, E.,
Encyclopedie Pratique du Naturaliste. Editions
LeChevalier, 1938.**
- 15.- **Evans, R. G. An Introduction to Crystal Chemistry,
Second Edition, Cambridge University Press, 1979.**
- 16.- **Charlot, G., Química Analítica General. Soluciones
Acuosas y No Acuosas, Primera Edición, Editorial
Toray-Manson, S. A., Barcelona, España, 1971.**
- 17.- **Gunar Hågg and Nils-Olov Erson, An Easily Adjustable
Guinier Camera of High Precision, Bulletin Analytical
Equipment, Philips, Institute of Chemistry of Uppsala
Sweden, 1983.**

A P E N D I C E

El principio del Método de la cámara de HÉgg Guinier, es ilustrado en el esquema de la figura No. A.1. La cámara utiliza monocromadores de cristal de cuarzo curvado en el Plano 1011.

Lineas de Difracción

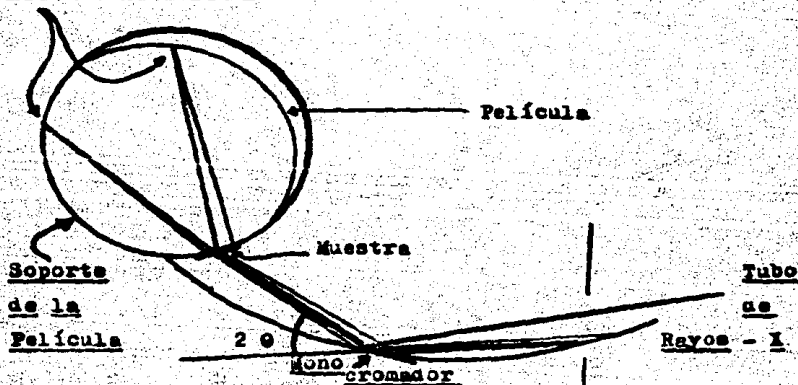


Figura No. A.1. Esquema de la óptica para el método HÉgg Guinier.

Dentro de los métodos de difracción de rayos - X de polvos, el de la cámara de Hägg Guinier XDC 700 JUNGER INSTRUMENT, tiene las siguientes ventajas: (17)

- (a) Rápida resolución en problemas analíticos.
- (b) Identificación de fases.
- (c) Parámetros de red medibles con mayor exactitud y rapidez.

Y también es destacada por:

- (a) Tiempos de exposición cortos de 20 a 30 minutos, para ZrO_2 , HfO_2 , Li_2ZrO_3 , Li_2HfO_4 , Li_2MgZrO_4 , etc., con radiación $Cu K\alpha_1$, $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$, a 25 mA y 46 Kv.
- (b) Estrictamente radiación $K\alpha_1$ monocromática.
- (c) Óptima resolución a $0.5^\circ (2\theta)$ por 1 mm para películas de 11.46 mm de diámetro.
- (d) Línea ancha para la definición máxima y claridad con patrones de polvos complejos de mezclas o compuestos de baja simetría.
- (e) Precisión y reproducibilidad. Valores de 2θ para películas medibles basadas en Silicón NBS (SRM 640) de estándar interno.