

7
2ej.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

División de Estudios Profesionales



**"SINTESIS Y ESTUDIO DE PIGMENTOS
CERAMICOS TIPO PEROVSKITA"**



**EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C A
P R E S E N T A ,
LILIA BUCIO GUZMAN

1 9 8 7



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.

INDICE

	pág.
Introducción	1
Capítulo 1. Generalidades.	
1.1 Pigmentos cerámicos	3
1.2 Características de los pigmentos cerámicos	3
1.3 Composición	4
1.4 Factores que afectan el color de los pigmentos	5
1.5 Pigmentos cerámicos con óxidos de Cu, Cr y Fe	8
1.6 Clasificación de los pigmentos	10
1.7 Estructura perovskita	11
1.8 Propiedades e importancia de las perovskitas.....	14
1.9 Estructura del CaTiO_3 y del CaSnO_3	15
1.10 El color en sólidos inorgánicos	17
Capítulo 2. Parte experimental.	
2.1 Síntesis de CaTiO_3 y CaSnO_3	22
2.2 Síntesis de fluoruros	23
2.3 Preparación de los pigmentos	24

Capítulo 3. Resultados y discusión.

3.1 Metatitanato de calcio, CaTiO_3	29
3.2 Metaestannato de calcio, CaSnO_3	32
3.3 Fluoruros de potasio y de rubidio	35
3.4 Pigmentos de CaTiO_3 y Cr_2O_3	37
3.5 Pigmentos de CaTiO_3 y Fe_2O_3	39
3.6 Pigmentos de CaTiO_3 y CuO	42
3.7 Pigmentos de CaSnO_3 y Cr_2O_3	44
3.8 Pigmentos de CaSnO_3 y Fe_2O_3	47
3.9 Pigmentos de CaSnO_3 y CuO	50
Resumen	52
Conclusiones	53
Bibliografía	55

Introducción.

Desde la prehistoria el hombre primitivo utilizó y transformó la materia de la corteza para fabricar los utensilios que le eran necesarios. La cerámica, una de sus primeras actividades, se convirtió poco a poco en el arte de usar los materiales inorgánicos naturales.

Toda civilización ha desarrollado técnicas cada vez más refinadas para la fabricación y decoración de piezas cerámicas. Los óxidos de hierro fueron unos de los primeros pigmentos inorgánicos utilizados, debido a su abundancia y variedad de colores, así como el carbón, el carbonato de calcio y minerales de cobre. Con el transcurso del tiempo la variedad de pigmentos aumentó considerablemente, la síntesis del azul de Prusia (1704) marca el inicio del comercio y fabricación industrial de nuevos y numerosos pigmentos.

En 1900 la fabricación industrial de pigmentos inorgánicos y orgánicos se encontraba en su máxima expansión, citándose 15 000 patentes de pigmentos utilizados en industrias diversas como la textil, la farmacéutica, la de plásticos, la cerámica, etc. En la industria cerámica durante los últimos años se ha incrementado el uso del color en la producción de azulejos, baldosas, vajillas, cristalería, sanitarios, etc. por ello se inicia la investigación y desarrollo de nuevos pigmentos desde un punto de vista científico a fin de mejorar e incrementar la producción.

Hasta 1930 no existía suficiente información sobre el origen del color, en la actualidad las teorías de campo cristalino y ligante, orbital molecular, cuántica y cristalografía son utilizadas para comprender y predecir cualitativamente la relación existente entre los espectros de absorción y los cambios estructurales de la materia. Sin embargo la mayor parte de la producción de

pigmentos sigue siendo empírica y basada en los costos y la reproducibilidad.

El propósito del presente trabajo fue estudiar la influencia que tiene en la coloración los carbonatos y fluoruros de los metales alcalinos empleados como fundentes en la elaboración de pigmentos a base de CaTiO_3 y de CaSnO_3 con estructura de perovskita, utilizando independientemente como materiales coloridos los óxidos de metales de transición CuO , Cr_2O_3 y Fe_2O_3 , observando para ello las diferencias que causan en el matiz e identificando los compuestos presentes.

Capítulo 1 Generalidades

1.1 Pigmentos cerámicos.

Los pigmentos cerámicos son generalmente óxidos de dos o más metales en los que puede encontrarse por lo menos un elemento de transición del bloque d o f, el cual es responsable de la coloración, debido a que sus electrones de valencia situados en los niveles electrónicos d o f dan lugar, dependiendo de su configuración, a determinados términos espectrales cuyas diferencias energéticas se localizan dentro del intervalo del espectro visible(1). Son empleados para colorear vidrio, esmaltes, pastas o en cerámica de bajo y sobrevidrio(2).

A pesar de que los pigmentos cerámicos fueron conocidos desde la antigüedad, su producción y uso se basa todavía en conocimientos empíricos. En los últimos años el conocimiento de la química de los cristales, así como de las teorías de campo cristalino(TCC) y campo ligante(TCL) han proporcionado información general sobre éstos(3), pero para fines prácticos el desarrollo de un pigmento sigue dependiendo del costo, estabilidad y reproducibilidad(4).

1.2 Características de los pigmentos cerámicos.

Para que un pigmento pueda ser empleado en cerámica debe reunir características especiales que aseguren su permanencia e inalterabilidad.

Se considera que un pigmento ideal es químicamente inerte, estable a la luz y a la temperatura, insoluble en el medio en que es dispersado y tener

fuerza tintórea, la cual se relaciona con el brillo, el matiz y la intensidad del color. Es decir que debe resistir el ataque de ácidos y bases, la acción del barniz y la del fundente, la humedad, la temperatura y la atmósfera del horno durante la cocción o quemado y ser insoluble tanto en el vehículo que permite adherirlo como en el medio en que es dispersado(5,6).

Cuando el pigmento se solubiliza en el medio, las partículas emigran dando un aspecto llamado "sangrado" el cual es indeseable. Es necesario eliminar por lavado todas las sales solubles, de lo contrario podrían difuminarse por el vidrioado produciendo halos o poros(6,7).

1.3 Composición.

Debido a que se utilizan temperaturas elevadas para la fabricación de cerámicas, solo algunos compuestos son lo suficientemente estables y no volátiles para poder usarlos como pigmentos, entre ellos están los óxidos, sulfuros, silicatos, fosfatos y aluminatos de algunos elementos(4).

La mayoría de los pigmentos tienen como base óxidos metálicos en un 95 a 99%, un fundente y uno o más compuestos con elementos de transición como centro de absorción de la luz. El fundente también llamado catalizador, liga o mineralizador, tiene como propósito bajar la temperatura de reacción, estabilizando al óxido responsable de la coloración al admitir la combinación a temperaturas altas de calcinación sin cambios en el estado de oxidación y en ocasiones favorece la incorporación de sustancias en la red cristalina(5,8). Puede reaccionar con las materias primas o bien al calentarse se evapora una parte o forma compuestos solubles en agua que al final son eliminados. Se usan generalmente compuestos de metales alcalinos y alcalinotérreos como cloruros,

carbonatos, fosfatos y fluoruros. Los nitratos, fluoruros y bisilicatos de plomo producen colores intensos y no requieren lavado.

Para algunos colores se han usado mineralizadores orgánicos como el tetracloruro de carbono, bromoformo y politetrafluoroetileno, los cuales liberan fácilmente el halógeno. Se ha observado que el tipo y cantidad de fundente determina los matices de algunos pigmentos(8,9).

1.4 Factores que afectan el color de los pigmentos.

Se han determinado varios factores que pueden alterar el color de un pigmento, sin embargo cada uno puede influir de diferente forma según la composición. Entre algunos de esos factores se mencionan los siguientes:

a) tamaño y forma de la partícula, una disminución gradual en el tamaño de la partícula incrementa el poder de dispersión y por lo tanto se presenta la decoloración(6). Cuando el medio y el pigmento tienen índices de refracción similares poca luz es refractada. En el caso de los pigmentos coloridos se complica el fenómeno, ya que el índice de refracción en la región de la banda de absorción cambia con la longitud de onda, dando como resultado que en ciertas longitudes se dispersa más luz, originando diferentes tonos o colores(10).

Por lo general el poder de dispersión de las partículas de un pigmento llegan a un máximo cuando el tamaño de las partículas es aproximadamente la mitad de la longitud de onda de la luz incidente, pero baja precipitadamente en ambos lados del máximo(6). Por ello se controla el tamaño de las partículas entre 1 y 5 micras, generalmente en ese intervalo muchos pigmentos alcanzan su fuerza tintórea máxima(5).

b) la temperatura de calcinación debe ser controlada debido a que pequeñas variaciones originan cambios en el matiz, en ocasiones imperceptibles para el ojo humano(11,12). Además el grupo de compuestos químicos que pueden producir absorción selectiva disminuye a medida que aumenta la temperatura de aplicación(4).

El matiz puede determinarse por la intensidad, posición y forma del espectro de reflectancia y depende de la naturaleza de las especies químicas presentes y de la estructura cristalina. Un ascenso rápido en la curva de reflectancia es atribuido a un matiz limpio(6,8).

c) la atmósfera del horno influye sobre la brillantez y aun sobre el color del pigmento, ya que favorece la formación de ciertas especies coloridas(5).

d) las impurezas, cuando se introducen cationes de mayor volumen que los ya existentes en la red cristalina, se modifican las dimensiones de la malla, ésta afecta la magnitud entre los niveles de energía de los orbitales no degenerados del catión responsable de la coloración y causa un traslado de la curva del espectro de reflectancia hacia longitudes mayores. Los cambios de color son por lo tanto cambios a nivel electrónico en el ambiente del ión metálico(6,15).

Un ejemplo muy conocido es la expansión de la red cristalina en el rubí, el cual es esencialmente alúmina conteniendo pequeñas cantidades de Cr^{3+} formando una solución sólida. Las transiciones d-d del ión Cr^{3+} producen la coloración roja-azul del rubí. Al incrementar controladamente la concentración del ión crómico(III), la red de la alúmina se expande debido a que es más grande que el Al^{3+} . La expansión afecta la magnitud de energía entre los orbitales d no degenerados, trasladando la banda de absorción hacia el verde.

La posibilidad de color, ya sea por expansión, sustitución, transferencia de

carga, etc., se multiplican dependiendo de la naturaleza y proporciones de las sustancias(6).

e) la composición de la pasta y del barniz, pueden ocurrir reacciones cuyos productos tengan un color diferente o alteren el original, v. gr. los rosas de Cr-Sn solo pueden emplearse con barniz sin zinc y los verdes de cromo deben usarse en barnices desprovistos de óxido de estaño(IV). Algunos cristales, como los vanadatos, a ciertas concentraciones causan hoyos en el vidriado debido a que bajan la tensión superficial en sus vecindades(5,8).

f) los fundentes, la Harshaw Co. sostiene que para producir un buen pigmento 3 iones son requeridos en el o los mineralizadores: iones alcalinos, fluoruros y otros halógenos como los cloruros y bromuros. En la fig. 1 se muestran las curvas de reflectancia de combinaciones de tres mineralizadores en amarillos de praseodímio, donde se observa el mejoramiento obtenido al utilizar los tres simultáneamente.

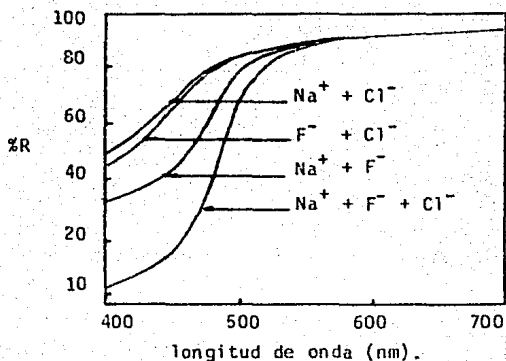


fig. 1 Efecto del fundente en pigmentos de praseodímio.

Los compuestos alcalinos tienen un pequeño efecto en el matiz(8).

g) grado de vitrificación y otros.

1.5 Pigmentos cerámicos con óxidos de Cu, Cr y Fe.

Desde la antigüedad se utilizó el cobre para fabricar pigmentos azules para cerámica. Tanto en los vidriados, esmaltes como en el vidrio, el color de los pigmentos que contienen cobre se debe al ión cúprico y su tono depende del medio, estructura cristalina y número de coordinación(2).

Puede dar colores muy variados como el verde, turquesa, azul, rojo, púrpura y gris en atmósfera oxidante. El azul puro es favorecido por la máxima coordinación de los átomos y el verde por la mínima.

El rojo chino, el sangre de buey, etc. son colores de arte dffiles de obtener, su color se debe a la presencia de Cu^0 coloidal obtenido primero sometiendo las materias primas a condiciones oxidantes y después reductoras, este control de la atmósfera y temperatura del horno hace que la técnica sea complicada(4,7).

La intensidad del color es afectada por el MgO , PbO , Al_2O_3 , TiO_2 y H_3BO_3 modificándolo hacia el verde. El matiz depende del equilibrio entre el Cu^{2+} y Cu^+ y el efecto polarizante del vidrio. En condiciones reductoras fuertes durante la fusión, el óxido cúprico se transforma en Cu_2O incoloro(2,7).

Los colores obtenidos utilizando compuestos de cromo varían de un verde intenso a amarillo-azul, dependiendo del estado de oxidación del ión cromo.

El Cr^{3+} es responsable de la coloración verde, puede obtenerse en presencia de óxido de arsénico y de antimonio y es favorecido por las sales ácidas y a

altas temperaturas(4).

El Cr_2O_3 es muy utilizado como componente de pigmentos de bajo vidriado debido a que es térmicamente estable, es ligeramente volátil entre 1100-1200 °C y es insoluble en el vidriado. Los colores verdes son obtenidos en atmósfera reductora, tienden a la no uniformidad y son afectados por la atmósfera del horno y la composición del vidriado. En algunos pigmentos obtenidos en atmósfera oxidante se forman cromatos amarillos por lo que deben lavarse a fondo(2,5).

El ión Cr^{6+} da la coloración amarillenta, es favorecida por la presencia de PbO y BaO y de sales básicas, las de potasio más que las de sodio y a bajas temperaturas. Debe controlarse el estado de oxidación para obtener el matiz deseado. En algunos pigmentos amarillos el SnO_2 realza el color(4,5).

Se forma un mordiente rojo clavel de Sn-Cr con estructura de esfeno, utilizando cal u óxido de boro como fundente. Es refractario y tiene baja solubilidad en el esmalte. Los diferentes matices dependen de la relación de SnO_2 (13, 14).

El hierro forma parte de pigmentos verdes, azules, amarillos, rojos, violetas y cafés. Se han utilizado tierras ferruginosas como materias para pigmentos pardos, sienas, rojos y ocre.

La naturaleza de los compuestos de hierro, el tiempo y la temperatura de calcinación y la adición de un fundente determinan el tamaño de la partícula y el color del pigmento(4).

Los colores azul y verde de Fe_2O_3 se obtienen por reducción parcial en presencia de carbón o en atmósfera reductora formando FeO y O_2 (2). En condiciones oxidantes, en presencia de nitratos y de óxidos como As_2O_3 , Sb_2O_5 , CeO_2 , MnO_2 predomina el ión Fe^{3+} que imparte coloración amarilla parda o roja. Cuando la temperatura de quemado es 700 °C generalmente predomina el rojo, a 800 °C adquiere tonalidad púrpura y a 900 °C púrpura intenso(7).

Las partículas de Fe_2O_3 finas son de color amarillo y las más gruesas rojas o morado oscuro(4). La presencia de PbO y TiO_2 intensifican el color. Cuando el pigmento se utiliza en un sobrevidriado los colores de hierro pueden resistir mayores temperaturas cuando se utiliza como fundente bórax, pedernal, óxido de sodio y otros. Con el estannato de calcio y cloruro de sodio toma un matiz naranja(7).

1.6 Clasificación de los pigmentos.

Los pigmentos cerámicos han sido clasificados de muy diversas maneras. La mayoría de ellas se basa en el color que produce el sistema de componentes(4,16), por sus tipos minerales o químicos o por su mayor componente(17).

Del Río y Jiménez(1) propusieron una clasificación de los pigmentos dependiendo de la estructura y naturaleza de los componentes como muestra la tabla

1.

Tabla 1. Clasificación de pigmentos por estructura.

1) óxidos	{ compuestos no coloreados con óxidos coloreados. { soluciones sólidas de compuestos coloridos y no coloridos. mordientes.

2) no óxidos (rojos de Cd, amarillos de CdS - CdSe).

3) colores debidos a metales en forma coloidal (Au , Cu , Pt , ...).

Otra clasificación(18) está relacionada a la estructura cristalina de algunos minerales como la espinela I ($MgO \cdot Al_2O_3$), espinela II ($2 ZnO \cdot TiO_2$), el zircón, granate, corundum, titanatos y willemita, además considera el mecanismo de formación del pigmento. Tiene 4 niveles de subdivisión en tipos, grupos, subgrupos y clases indizando cada pigmento por medio de cuatro dígitos correspondientes a cada nivel de división. Ya que la notación es numérica presenta muchas ventajas para la descripción de un pigmento.

Es de gran interés el conocimiento exacto de la estructura de los pigmentos, ya que es posible hacer sustituciones de cationes con características similares teniendo en cuenta la estequiometría, electroneutralidad y geometría para obtener compuestos estables sin modificar apreciablemente la estructura cristalina base(1). Ha sido de gran utilidad la aplicación de la teoría de campo cristalino y campo ligante en la interpretación de los espectros ópticos de los compuestos de transición en base a su estado de valencia, coordinación en la red, ... (1,3).

1.7 Estructura perovskita.

Un grupo de pigmentos cerámicos utilizados por su gran estabilidad a altas temperaturas y sus posibilidades de sustitución en la red cristalina poseen la estructura de perovskita.

La perovskita estequiométricamente estable tiene por fórmula $(ABO_3)_x$, a excepción de las soluciones sólidas en que la relación se encuentra dentro de un intervalo(19). Su nombre proviene del mineral perovskita, $CaTiO_3$. La estructura ideal, ilustrada en la fig.2, es cúbica, el átomo A, un tanto más grande que B, se encuentra en el centro del cuerpo rodeado por 12 oxígenos y B

en los vértices de la celda coordinándose octaédricamente con los oxígenos(20).

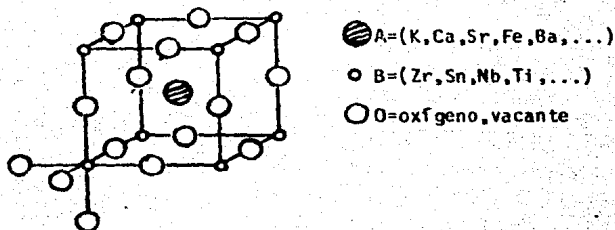
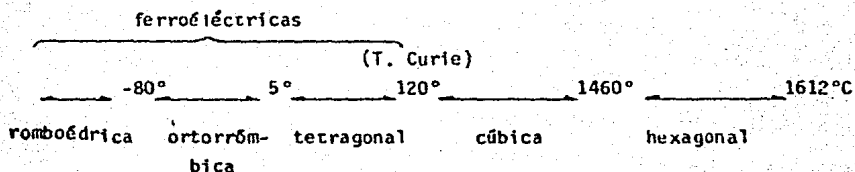


fig. 2 Estructura perovskita ideal.

El tipo de unión del octaedro BO_6 y su disposición aumenta la variedad de fases semejantes a la perovskita. Esta estructura la presentan un gran número de compuestos, algunos halogenuros complejos y óxidos en los que la suma de las cargas de A y de B es de 6+, pudiéndose conseguir mediante combinaciones sencillas: $A^I B^V$; $A^{II} B^{IV}$; $A^{III} B^{III}$; $A^{IV} B^{II}$ y $A^V B^I$ o por combinaciones complejas donde los sitios de A y/o B no están ocupados por el mismo tipo de átomos como en $A_1^I A_2^I B_1^{II} B_2^{II}$; $A_1^I B_1^{II} B_2^{III}$; $A_1^I A_2^{III} B_1^I B_2^I$ y $A_1^I A_2^I A_3^{II} B^I$ (1,24).

Se conocen pocos compuestos que poseen la estructura cúbica ideal, la mayoría presenta por lo menos una pequeña distorsión en su estructura de no más de 4 Å, pudiendo variar desde cúbica a ortorrómbica(20,21). Varias estructuras son posibles para una base dependiendo de la temperatura, un ejemplo es el $BaTiO_3$ el cual puede tener 5 formas cristalinas con propiedades físicas características como se muestra a continuación:



Las perovskitas cúbicas estables se forman si la relación entre los radios iónicos de las especies presentes es $R_A + R_B = \sqrt{2(R_B + R_O)}$ donde R_A , R_B y R_O son los radios iónicos de Goldschmidt, cumpliéndose que $1.05 < R_A < 1.50 \text{ \AA}$ y $0.59 \text{ \AA} < R_B < 1.05 \text{ \AA}$. En el caso de las estructuras distorsionadas se introduce un factor de tolerancia t , de tal modo que $R_A + R_B = t \sqrt{2(R_B + R_O)}$, cuando el valor varía entre 0.75 y 0.90 \AA las perovskitas son estables (20,22).

El modelo ofrece una explicación sencilla de la existencia y estabilidad de las diferentes estructuras, pero se presentan muchos casos de soluciones sólidas donde el modelo no es válido, hay otros factores como la polarización, la naturaleza de los cationes y del enlace que limitan la estabilidad de los compuestos (22,23).

Roth clasificó las estructuras posibles para las perovskitas del tipo $A^{2+}B^{4+}O_3$ y $A^{3+}B^{3+}O_3$ a temperatura ambiente, en relación con los radios de los cationes, para las primeras se muestra el diagrama de la fig. 3. Además observó el efecto de la sustitución de cationes en las soluciones sólidas.

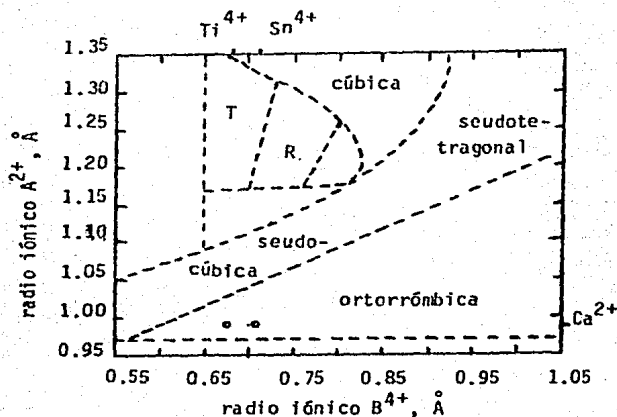


fig. 3 Clasificación de Roth para perovskitas $A^{2+}B^{4+}O_3$.

1.8 Propiedades e importancia de las perovskitas.

Las perovskitas ofrecen una amplia posibilidad por la alteración de su estructura cristalina y por lo tanto de sus propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas, ... mediante una adecuada sustitución, además de que muchas de ellas son resistentes a alta temperatura(24).

Hay perovskitas con propiedades ferromagnéticas, antiferromagnéticas, eléctricas y antiferroeléctricas. El comportamiento piezoeléctrico de varias perovskitas es de gran importancia tecnológica, debido a la combinación de su alta constante dieléctrica y su polarización espontánea, teniendo sus principales aplicaciones en la fabricación de filtros, superconductores y material cerámico en general(19,24,25).

Estudios con varios compuestos de este tipo han puesto de manifiesto los cambios estructurales al variar la temperatura y la presión y la posibilidad de estabilizar los estados de oxidación altos en una estructura de óxido como el $CaFeO_3$, $BaFeO_3$ y $SrFeO_3$ los cuales presentan propiedades magnéticas(20,22).

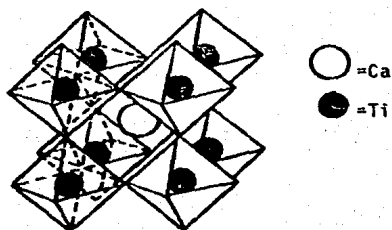
Hace algunos años fue reportado en la literatura(26)el uso de titanatos y zirconatos con óxidos de metales de transición en celdas fotoelectrolíticas, con perspectivas de la aplicación de la energía solar y la obtención de combustible.

1.9 Estructura del CaTiO_3 y del CaSnO_3 .

El metatitanato de calcio es un mineral raro, formado en rocas de composición poco común, las rocas que lo contienen son de origen plutónico y volcánico las cuales muestran concentraciones excepcionalmente bajas de SiO_2 y altas de CaO . Se encuentra comúnmente en minerales como la clorita, el talco o rocas de serpentina y como constituyente microscópico en basaltos de leucita y calsitita. Es generado en un ambiente de altas presiones y temperaturas, más probablemente en el manto que en la corteza terrestre(27).

Se presenta en forma de cristales, en general de hábito cúbico y en masas reniformes que muestran pequeños cubos. Tiene lustre diamantino a metálico, una dureza comparable a la del cuarzo y variadas coloraciones, desde el amarillo pálido, naranja, rojizo hasta el negro grisáceo. El hierro se encuentra en pequeñas cantidades sustituyendo al calcio(28).

El estudio estructural por difracción de rayos x mostró una celda cúbica rfgida del tipo ReO_3 , en la cual el átomo de calcio ocupa el centro, los átomos de titanio los vértices y los átomos de oxígeno los puntos medios de las aristas como se muestra en la fig. 4.

fig. 4 Estructura del CaTiO_3 .

Los parámetros de celda determinados en una estructura monoclinica y sus distancias interatómicas mínimas son:

$$a = c = 7.653 \text{ \AA} , b = 7.645 \text{ \AA} , \beta = 90^\circ 40' \quad (29)$$

$$\overline{\text{Ti-O}} = 1.95 \text{ \AA} \quad \overline{\text{Ca-O}} = 2.33 \text{ \AA} \quad \text{y} \quad \overline{\text{O-O}} = 2.56 \text{ \AA}$$

La primera distancia interatómica es exactamente igual a la suma de los radios iónicos, la segunda es inferior. En cuanto a la tercera es notablemente inferior al valor esperado en una estructura iónica ($\overline{\text{O-O}} \gg 2.70 \text{ \AA}$) por lo que se atribuye a la estructura un carácter covalente importante.

Con lo que respecta al CaSnO_3 presenta también estructura de perovskita y estabilidad química comparable a la de las espinelas. Sus parámetros de celda en una estructura monoclinica son:

$$a = c = 7.90 \text{ \AA} , b = 7.88 \text{ \AA} \quad \text{y} \quad \beta = 91^\circ 30'$$

1.10 El color en sólidos inorgánicos.

El color se origina generalmente porque un sólido es sensible a la luz visible. En muchos casos, si un sólido es irradiado con un haz de luz blanca parte de la radiación del espectro visible es absorbida y otra reflejada o transmitida (1,10). El color que vemos corresponde a la radiación sin absorber y es asociada a una longitud de onda. En la tabla 2 se muestran las radiaciones que pueden ser distinguidas por el ojo humano y que constituyen el espectro visible, el cual se extiende entre 750 y 400 nm (aproximadamente $14\ 000$ y $25\ 000\ \text{cm}^{-1}$).

Tabla 2. Espectro visible.

(nm)	E (eV)	color absorbido	color observado
400-420	3.10 - 2.9	violeta	verde-amarillo
420-450	2.95 - 2.76	violeta-azul	amarillo
445-490	2.76 - 2.53	azul	naranja
490-510	2.53 - 2.43	ciánico	rojo
510-530	2.43 - 2.34	verde	magenta
530-545	2.34 - 2.28	verde-amarillo	violeta
545-580	2.28 - 2.14	amarillo	violeta-azul
580-630	2.14 - 1.97	naranja	azul
630-720	1.97 - 1.72	rojo	ciánico

Las sustancias tienen color porque son capaces de absorber selectivamente ciertas longitudes de onda de la luz, esta capacidad depende estrechamente de la estructura electrónica de los átomos que las componen (1,30).

El color está asociado con iones de metales de transición. Sin embargo el color puede originarse por varias causas.

Cuando los átomos o iones que constituyen una sustancia poseen electrones de valencia en orbitales d o f , la absorción de luz podrá excitar los electrones al siguiente nivel de energía produciéndose la configuración de un estado excitado, de forma tal que un electrón absorbe una radiación correspondiente a la diferencia de energía entre sus niveles energéticos ($10 Dq$). Por lo tanto la sustancia presenta un color que es complementario de la luz absorbida. Los elementos de transición tienen en general esa característica pues poseen sus electrones de valencia en niveles electrónicos d (31).

Sin embargo la diferencia entre los niveles de energía es fundamentalmente debida al ambiente que rodea a los átomos, los cuales son sensibles a las fuerzas de sus alrededores (13). Cuando los iones se encuentran formando compuestos el campo creado por los aniones o moléculas que los rodean, llamados ligantes, modifican la energía de los distintos niveles electrónicos del ión central, originando un desdoblamiento o separación entre los diferentes niveles de energía de los orbitales d , lo cual depende de la simetría del campo, la forma de interactuar del ligante y del número de electrones en el ión central (32).

Las transiciones electrónicas $d-d$ en los iones de transición, no pueden ocurrir si el ión metálico no posee electrones en orbitales d o si están llenos y dan origen a muchos colores característicos de sus compuestos, por ejemplo los matices de azul y verde están asociados con diferentes complejos de $Cu(II)$, los amarillos a $Cr(VI)$, etc. (1,13).

La mecánica cuántica impone restricciones sobre las transiciones electrónicas en términos de reglas de selección que surgen de las propiedades de las funciones de onda. Las transiciones en las cuales varía la multiplicidad del

no son permitidas, así la transición al estado singulete es permitida y al estado triplete (3P) es prohibida. Además solo las transiciones entre un estado par (g) y un estado impar (u) son permitidas.

Las bandas de transición prohibidas por la multiplicidad son agudas, mientras que las transiciones permitidas por la multiplicidad dan una banda ancha puesto que el estado excitado presenta longitudes de enlace mayores y las transiciones electrónicas son más rápidas que las transiciones vibracionales. En las bandas de transición d-d de todos los iones metálicos de la primera serie de transición se observan intensidades débiles que indican el carácter esencialmente prohibido de las transiciones (48).

En algunos casos no hay transiciones d-d, debido a que los orbitales están llenos. La energía requerida para transferir un electrón de un átomo a otro puede corresponder a la energía de la luz visible, dichos compuestos presentan color por transferencia de carga (T.C).

La transferencia de carga puede ocurrir cuando dos átomos cercanos tienen niveles energéticos similares y la absorción de radiación electromagnética puede originar la promoción de un electrón de un estado de menor energía a uno más alto. Como resultado de la transición se forman estructuras iónicas y si la energía requerida es del orden de la energía de la luz visible la sustancia se observa colorida. La transferencia de carga es con frecuencia responsable de colores intensos, v.gr. el púrpura del permanganato y el amarillo de los cromatos (13).

En los sólidos hay un origen adicional que involucra la transición de electrones entre bandas de energía. Debido a que en un sólido se encuentran empaquetados muchos átomos, para cada nivel energético de los átomos aislados, el cual acomoda 2 electrones, existe en el sólido un grupo de niveles muy cercanos, denominado banda de energía, cada uno de los cuales puede acomodar 2 electrones.

La banda de energía tiene una anchura definida, ello implica que los N niveles en la banda deben estar muy cercanos, la cercanía es tanta que la banda puede considerarse como un continuo de energías permitidas. Comúnmente las bandas de alta energía se superponen y complican demasiado cuando el número de átomos diferentes se incrementa (32,33).

Las bandas pueden estar ocupadas parcialmente, por ejemplo en los materiales metálicos que conducen mediante flujo electrónico o totalmente ocupadas siendo materiales aislantes. Si es posible hacer pasar electrones de una banda a otra de alta energía evidentemente influye no solo en la conductividad del sólido sino que puede afectar el color. En algunos sólidos la diferencia de energía entre las bandas cae en la región visible (1.7-3.0 eV) y es directamente responsable del color, v.g. el CdS (2.45 eV) el cual es amarillo brillante, el PbS y el CuO los cuales son negros y buenos conductores de la electricidad (13,34).

El color puede medirse de manera cuantitativa por técnicas espectroscópicas en las cuales la radiación de emisión o absorción de una muestra es registrada como función de la frecuencia o longitud de onda. Un espectro de absorción que cubre el IR, V y UV se esquematiza en la fig. 5. Se observa a bajas frecuencias la ocurrencia de picos de absorción asociados con vibraciones de la molécula, a más altas frecuencias transiciones electrónicas asociadas con los niveles d , interacción de impurezas, defectos en el cristal, etc. muchos de ellos ocurren en la región visible y son responsables del color. En el caso de transiciones entre bandas, se dificulta la determinación ya que la banda debida a la excitación y la de transición generalmente no están bien definidas (34).

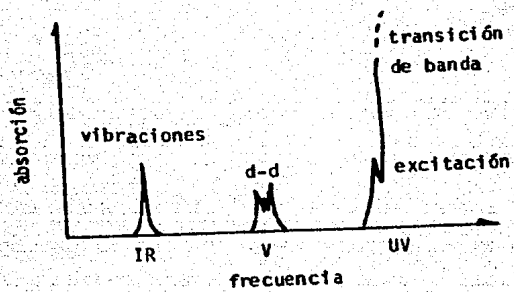


fig. 5 Espectro de absorción de sólidos no metálicos.

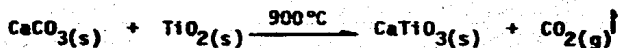
Capítulo 2
Parte experimental

2.1 Síntesis de CaTiO_3 y CaSnO_3 .

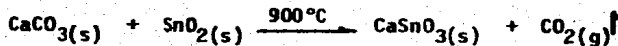
El metatitanato de calcio ha sido sintetizado por vía húmeda(35) y al estado sólido utilizando una mezcla en proporción 1:1 de nitrato, hidróxido, sulfato o carbonato de calcio y óxido de titanio (IV) con estructura de rutilo o de anatasa, calentando entre 900°C y 1200°C durante varias horas.

Para la síntesis del metaestannato de calcio también se han reportado en la literatura varios métodos, tanto en solución(36) como al estado sólido. Con lo que respecta al estado sólido fue obtenido en 1862 por Tschiermark(29) mediante la fusión del óxido de estaño (IV) y el carbonato de calcio en proporción 1:1 entre 900° y 1100°C (37).

El método utilizado para ambas síntesis fue al estado sólido. El metatitanato de calcio se sintetizó a partir de CaCO_3 (JVC, R.A. calcita) y TiO_2 (JVC, R.A. anatasa) de acuerdo a la reacción



Para preparar el metaestannato de calcio se hizo en relación estequiométrica de CaCO_3 (JVC, R.A. calcita) y SnO_2 (Monterrey, casiterita) de acuerdo a



Los reactivos respectivos de ambas muestras fueron pesados con precisión, mezclados y molidos con acetona en un mortero de ágata hasta obtener mezclas homogéneas y de partículas finas, favoreciendo así el contacto íntimo entre los reactivos.

Las dos muestras resultantes fueron colocadas en crisoles de porcelana, sometiendo a un calentamiento gradual en una mufla (Linberg) desde la temperatura ambiente hasta 900°C manteniéndola durante varias horas.

Para comprobar la formación de los productos deseados, se tomaron periódicamente muestras de las preparaciones y se analizaron en un difractómetro de rayos x (Phillips PW 1050/25 con radiación $\text{Cu K}\alpha_1$ $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) empleando el método de polvos, identificando los compuestos presentes por comparación de las distancias interplanares observadas con las reportadas en los patrones de la ASTM(38). Fueron también identificados por espectroscopía infrarroja (Perkin Elmer 599B).

2.2 Síntesis de fluoruro de potasio y de rubidio.

Se prepararon los fluoruros de potasio y el de rubidio partiendo de los correspondientes carbonatos (Merck, R.A.U) agregándoles sobre cápsulas de platino un exceso de HF (Merck, 40%) y calentando hasta sequedad. Se separan de las respectivas soluciones KF y RbF hidratados en forma de papillas cristalinas, las cuales se secaron en estufa de vacío(39).

Fueron identificados los productos de las reacciones por difracción de rayos x.

2.3 Preparación de los pigmentos.

Las materias primas usadas en la preparación de los pigmentos fueron los productos mencionados en las síntesis anteriores y Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , CuO , LiF , NaF y carbonatos alcalinos, todos ellos de calidad R.A. y secos.

Se prepararon muestras de diferente composición, variando en ellas el fundente y muestras estándares sin fundente. La composición en % en peso se dan en las tablas 3,4,5 y 6.

Cada una de las muestras fue finamente pulverizada y homogenizada en un mortero de ágata con acetona. A continuación se calentaron lentamente en navetas de alúmina, desde la temperatura ambiente hasta 800°C durante un período aproximado de 17.5 hrs. y se dejaron enfriar gradualmente.

Se sometieron a un estudio por difracción de rayos x y algunas de ellas a espectrofotometría UV-V (Cary 17 D, Varian intervalo de 350 a 800 nm).

Tabla 3. Composición de los pigmentos que contienen CaTiO_3 y carbonatos alcalinos (% en peso).

muestra	CaTiO_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	CuO	Li_2CO_3	Na_2CO_3	K_2CO_3	Rb_2CO_3	Cs_2CO_3
B-0	94.8	5.2	-	-	-	-	-	-	-
T-1	90.0	5.0	-	-	5.0	-	-	-	-
T-2	90.0	5.0	-	-	-	5.0	-	-	-
B-1	94.8	-	5.2	-	-	-	-	-	-
T-3	90.0	-	5.0	-	5.0	-	-	-	-
T-4	90.0	-	5.0	-	-	5.0	-	-	-
T-5	90.0	-	5.0	-	-	-	5.0	-	-
T-6	90.0	-	5.0	-	-	-	-	5.0	-
T-7	90.0	-	5.0	-	-	-	-	-	5.0
B-2	79.8	-	20.2	-	-	-	-	-	-
T-8	75.0	-	20.0	-	5.0	-	-	-	-
T-9	75.0	-	20.0	-	-	5.0	-	-	-
T-10	75.0	-	20.0	-	-	-	5.0	-	-
T-11	75.0	-	20.0	-	-	-	-	5.0	-
T-12	75.0	-	20.0	-	-	-	-	-	5.0
B-3	79.8	-	-	20.2	-	-	-	-	-
T-13	75.0	-	-	20.0	5.0	-	-	-	-
T-14	75.0	-	-	20.0	-	5.0	-	-	-

Tabla 4. Composición de los pigmentos que contienen CaTiO_3 y fluoruros alcalinos(%en peso).

muestra	CaTiO_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	CuO	LiF	NaF	KF	RbF
P-1	90.0	5.0	-	-	5.0	-	-	-
P-2	90.0	5.0	-	-	-	5.0	-	-
P-3	90.0	-	5.0	-	5.0	-	-	-
P-4	90.0	-	5.0	-	-	5.0	-	-
P-5	90.0	-	5.0	-	-	-	5.0	-
P-6	90.0	-	5.0	-	-	-	-	5.0
P-7	75.0	-	20.0	-	5.0	-	-	-
P-8	75.0	-	20.0	-	-	5.0	-	-
P-9	75.0	-	20.0	-	-	-	5.0	-
P-10	75.0	-	20.0	-	-	-	-	5.0
P-11	75.0	-	-	20.0	5.0	-	-	-
P-12	75.0	-	-	20.0	-	5.0	-	-

Tabla 5. Composición de los pigmentos que contienen CaSnO_3 y carbonatos alcalinos(%en peso).

muestra	CaSnO_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	CuO	Li_2CO_3	Na_2CO_3	K_2CO_3	Rb_2CO_3	Cs_2CO_3
B-0	94.8	5.2	-	-	-	-	-	-	-
C-1	90.0	5.0	-	-	5.0	-	-	-	-
C-2	90.0	5.0	-	-	-	5.0	-	-	-
B-1	94.8	-	5.2	-	-	-	-	-	-
C-3	90.0	-	5.0	-	5.0	-	-	-	-
C-4	90.0	-	5.0	-	-	5.0	-	-	-
C-5	90.0	-	5.0	-	-	-	5.0	-	-
C-6	90.0	-	5.0	-	-	-	-	5.0	-
C-7	90.0	-	5.0	-	-	-	-	-	5.0
B-2	79.8	-	20.2	-	-	-	-	-	-
C-8	75.0	-	20.0	-	5.0	-	-	-	-
C-9	75.0	-	20.0	-	-	5.0	-	-	-
C-10	75.0	-	20.0	-	-	-	5.0	-	-
C-11	75.0	-	20.0	-	-	-	-	5.0	-
C-12	75.0	-	20.0	-	-	-	-	-	5.0
B-3	79.8	-	-	20.2	-	-	-	-	-
C-13	75.0	-	-	20.0	5.0	-	-	-	-
C-14	75.0	-	-	20.0	-	5.0	-	-	-
C-15	95.0	-	-	-	-	5.0	-	-	-
C-16	95.0	-	-	-	-	-	-	5.0	-

Tabla 6. Composición de los pigmentos que contienen CaSnO_3 y fluoruros alcalinos(% en peso).

muestra	CaSnO_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	CuO	LiF	NaF	KF	RbF
F-1	90.0	5.0	-	-	5.0	-	-	-
F-2	90.0	5.0	-	-	-	5.0	-	-
F-3	90.0	-	5.0	-	5.0	-	-	-
F-4	90.0	-	5.0	-	-	5.0	-	-
F-5	90.0	-	5.0	-	-	-	5.0	-
F-6	90.0	-	5.0	-	-	-	-	5.0
F-7	75.0	-	20.0	-	5.0	-	-	-
F-8	75.0	-	20.0	-	-	5.0	-	-
F-9	75.0	-	20.0	-	-	-	5.0	-
F-10	75.0	-	20.0	-	-	-	-	5.0
F-11	75.0	-	-	20.0	5.0	-	-	-
F-12	75.0	-	-	20.0	-	5.0	-	-

Capítulo 3
Resultados y discusión

3.1 Metatitanato de calcio, CaTiO_3 .

A las 48.0 hrs. de reacción de CaCO_3 y TiO_2 la muestra es de color beige claro, el difractograma mostró la presencia de CaTiO_3 y picos de gran intensidad pertenecientes al TiO_2 con estructura de rutilo. La transformación de anatasa a rutilo ocurre a temperaturas superiores a los 800°C acompañada también por el cambio de color(35).

Después de 620.0 hrs de calentamiento discontinuo a 900°C , la reacción fue prácticamente cuantitativa, ya que se observa en el difractograma de la fig.6 la presencia de muy pequeños picos correspondientes al rutilo.

El producto resultante, CaTiO_3 , es de color ligeramente rosado y de estructura ortorrómbica, las distancias interplanares observadas se señalan en la tabla 7.

Tabla 7. Distancias interplanares principales del CaTiO_3 , Å

dA	dA	dA
3.79	2.10	1.66
2.68	2.03	1.55
2.39	1.90	1.46
2.28	1.84	1.41
2.18	1.69	1.35

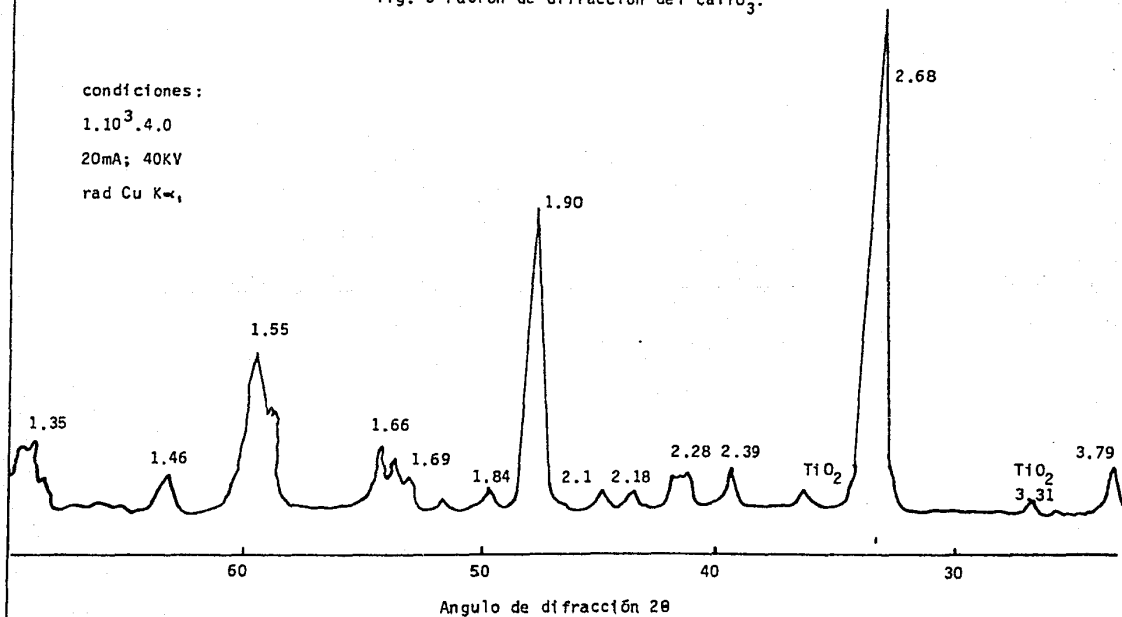
fig. 6 Patrón de difracción del CaTiO_3 .

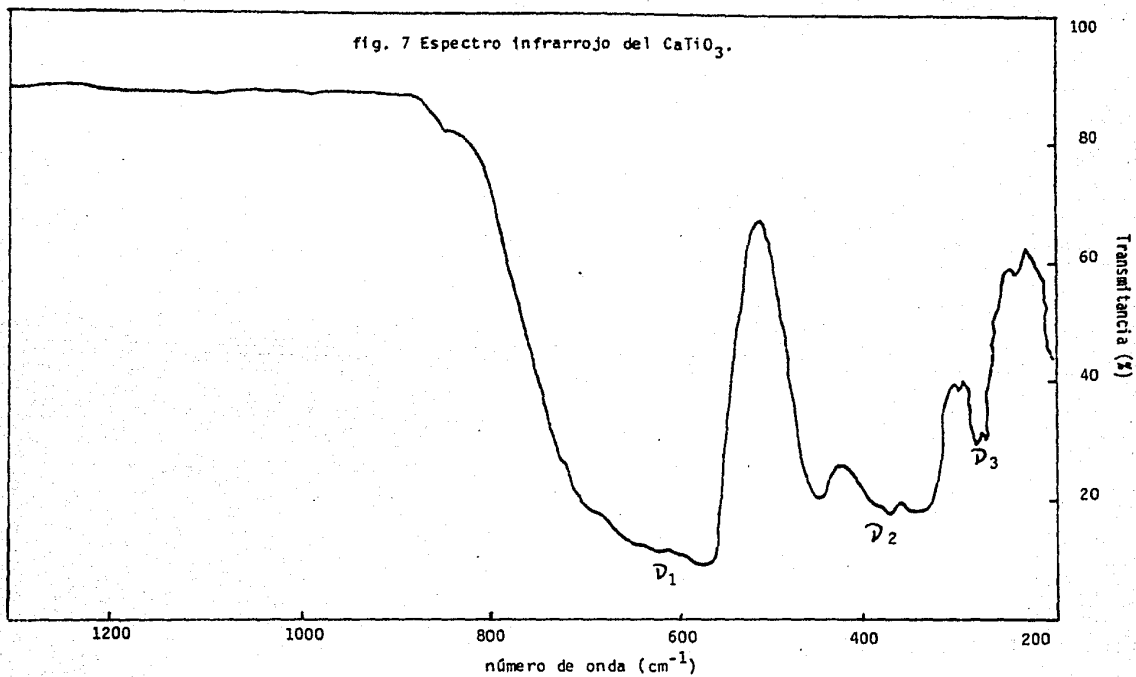
condiciones:

1.10^3 .4.0

20mA; 40KV

rad Cu $K\alpha_1$





El espectro de absorción del CaTiO_3 (fig. 7) obtenido en película de KBr mostró tres bandas de absorción, las dos primeras debidas a las vibraciones del octaedro $(\text{TiO}_6)^{8-}$ importante en las propiedades ferroeléctricas de las perovskitas. La banda de alta frecuencia, ν_1 , es ancha, intensa y asimétrica, se extiende desde 860 a 515 cm^{-1} con centro en 610 cm^{-1} y es debida a los modos de vibración "stretching" de Ti-O_I . La banda intermedia, ν_2 , se extiende de 515 a 300 cm^{-1} formando un triplete distorsionado en 450 , 380 y 350 cm^{-1} , es originada por las vibraciones "bending" de $\text{O}_I\text{-Ti-O}_{II}$. En las estructuras de baja simetría se degeneran las bandas correspondientes a ν_2 , debido al cambio de simetría y por consiguiente a las fuerzas de repulsión entre los oxígenos (40), apareciendo como singulete en la estructura cúbica, doblete en la tetragonal y como triplete en la ortorrómbica.

A más baja frecuencia, ν_3 , una banda dobleteada, fina y de menor intensidad en 290 y 275 cm^{-1} la cual es asignada a las vibraciones de $\text{Ca}-(\text{TiO}_3)$.

3.2 Metaestannato de calcio, CaSnO_3 .

La mezcla de CaCO_3 y SnO_2 se calentó durante 738.0 hrs, el producto resultante de color blanco contenía pequeñas cantidades de SnO_2 (con distancias interplanares en 3.31 , 2.61 , 2.38 , 2.28 y 2.16) muy probablemente de CaO aun sin reaccionar y CaSnO_3 con estructura ortorrómbica que fueron detectados a través del difractograma (ver fig. 8), en el cual se asignan los picos de difracción. Las distancias interplanares observadas (tabla 8) para el metaestannato de calcio son:

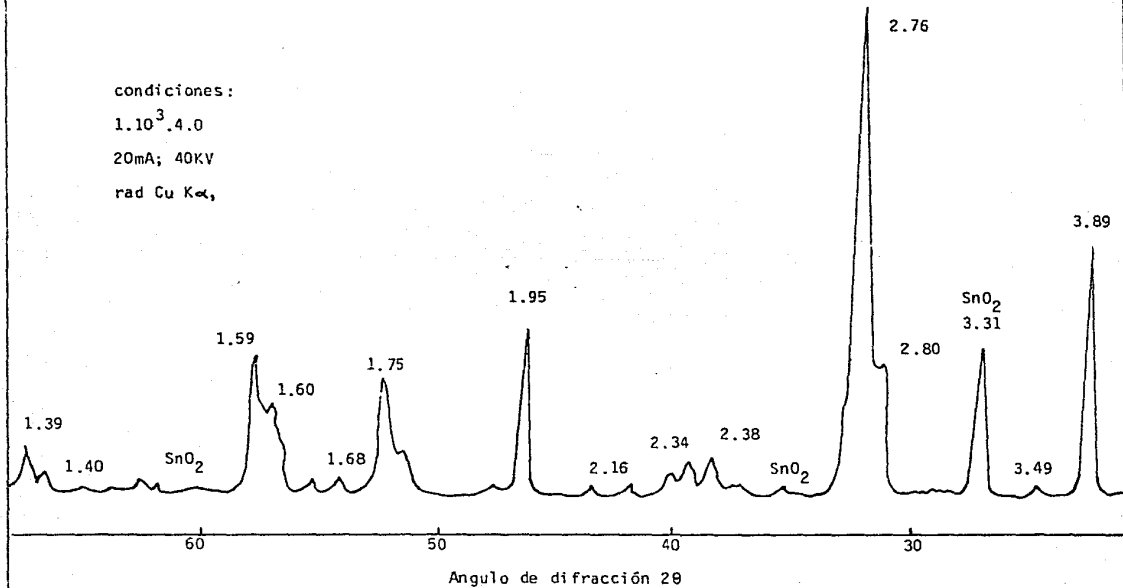
fig. 8 Patrón de difracción del CaSnO_3 .

condiciones:

1.10^3 4.0

20mA; 40KV

rad Cu $K\alpha$,



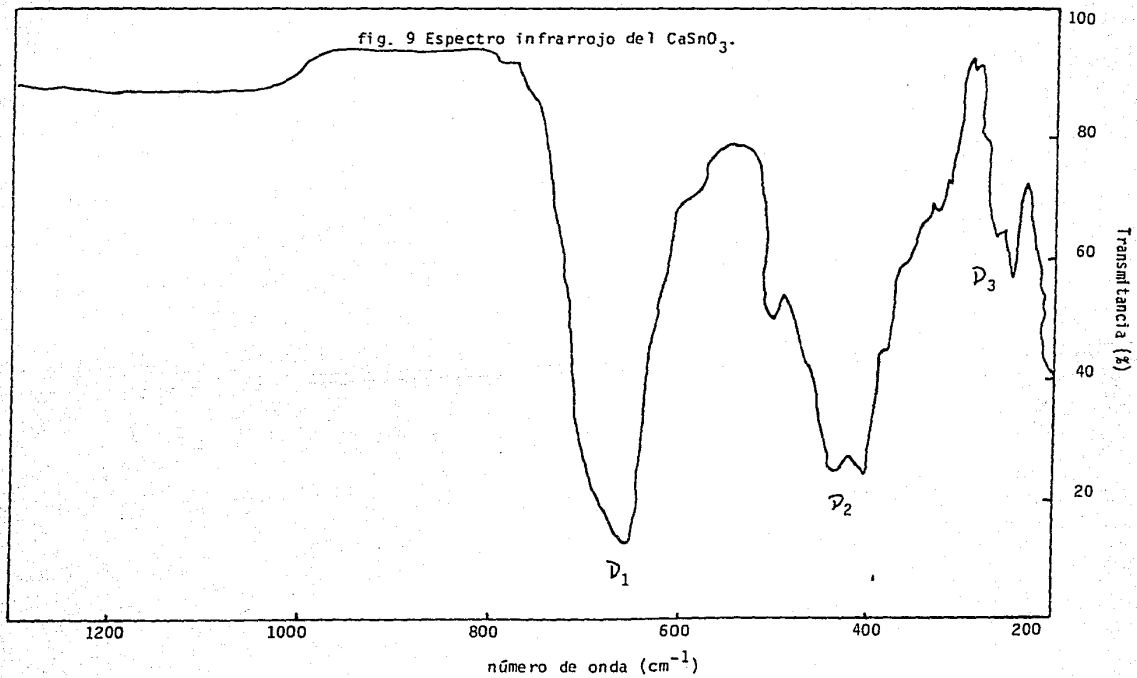


Tabla 8. Distancias interplanares principales del CaSnO_3 , Å.

dA	dA	dA
3.89	2.28	1.66
3.49	2.24	1.60
2.80	1.95	1.59
2.76	1.76	1.40
2.38	1.75	1.39
2.34	1.68	

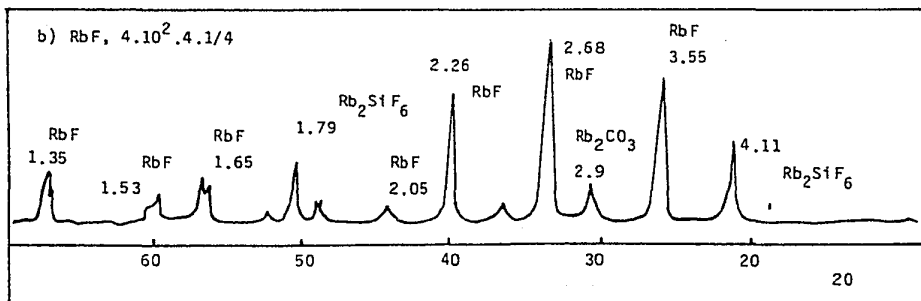
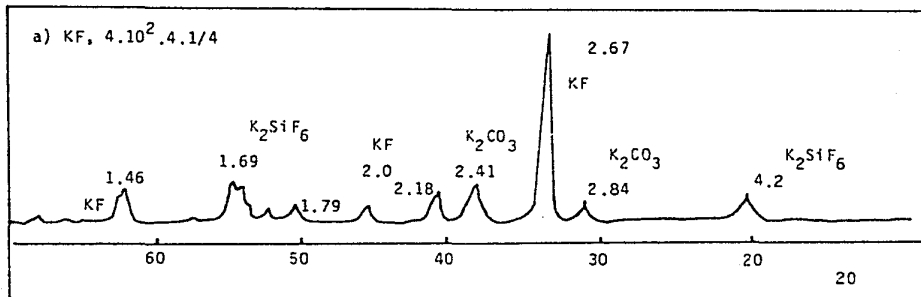
El espectro infrarrojo del CaSnO_3 , fig. 9, mostró una banda intensa y si métrica a alta frecuencia, \mathcal{D}_1 , que se extiende de 770 a 570 cm^{-1} con centro en 655 cm^{-1} debida a las vibraciones de estiramiento de Sn-O_I . Otra banda intermedia, \mathcal{D}_2 , que va de 560 a 300 cm^{-1} y forma un triplete distorsionado en 450, 435 y 405 cm^{-1} originada por las vibraciones $O_{II}\text{-Sn-O}_I$ que forman el octaedro $(\text{SnO}_6)^{8-}$ y las repulsiones oxígeno-oxígeno en la estructura ortorrómbica. A más baja frecuencia, \mathcal{D}_3 , un doblete fino de menor intensidad en 300 y 250 cm^{-1} asignado a las vibraciones $\text{Ca}-(\text{SnO}_3)$ (41).

3.3 Fluoruro de potasio y de rubidio.

Los fluoruros de potasio y de rubidio se sintetizaron a partir de los respectivos carbonatos que reaccionaron con el HF. Las soluciones finales obtenidas se filtraron para eliminar las impurezas insolubles, calentando nuevamente el filtrado hasta tener en ambos casos una papilla cristalina con fluoruro hidratado, secándolos en una estufa de vacío evitando su fusión.

Se analizaron los productos por difracción de rayos x, los cuales mostraron

fig. 10 Difractogramas de rayos x de los fluoruros.



La presencia de los respectivos carbonatos y hexafluosilicatos como impureza, este último debido a que el HF utilizado contenía SiF_6 el cual reaccionó formando el K_2SiF_6 y el Rb_2SiF_6 (fig. 10). Los productos se obtuvieron con un 96%(KF) y 94%(RbF) de pureza determinada por análisis térmico (T.G, termobalanza Dupont 990).

3.4 Pigmentos de CaTiO_3 y Cr_2O_3 .

Los difractogramas de rayos x mostraron la presencia de los compuestos mencionados en la tabla 9, en la que además se indica el color y la longitud de onda de absorción de los cromatos formados y del pigmento verde estable.

Tabla 9. Pigmentos de CaTiO_3 y Cr_2O_3 .

muestra	fundente	*color N°	compuestos	(nm)
B-0	-	verde 414	$\text{CaTiO}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3$	542
T-1	Li_2CO_3	amarillo	$\text{CaTiO}_3, \text{Li}_2\text{CrO}_4$	362
T-2	Na_2CO_3	amarillo	$\text{CaTiO}_3, \text{Na}_2\text{CrO}_4$	365
P-1	LiF	amarillo	$\text{CaTiO}_3, \text{Li}_2\text{CrO}_4$	365
P-2	NaF	amarillo	$\text{CaTiO}_3, \text{Na}_2\text{CrO}_4$	368

*color según el código de colores, Séguy(42).

Los espectros infrarrojos permitieron únicamente observar la presencia del la presencia del ión cromato, aparecen dos bandas dobloteadas en 890 y 950

cm^{-1} y en 410 y 350 cm^{-1} .

En la muestra B-0, exenta de fundente, el CaTiO_3 y el Cr_2O_3 permanecen sin alterarse a la temperatura empleada, lo cual supone que el primero es un óxido ácido. El pigmento absorbe en la región visible en 542 nm correspondiéndole una energía de $18\,447.96 \text{ cm}^{-1}$ (18.5 kK), la cual no se atribuye a transiciones d-d del Cr^{3+} (d^5). La absorción causada por la presencia de cromo(III), puede en principio atribuirse a una transferencia de carga de $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{O}^{2-}$, la otra posibilidad es una transferencia de carga entre $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$. Sin embargo, las transiciones por transferencia de carga en el primer caso se sitúan en longitudes de onda más cortas, siendo entonces la segunda la más probable (45,46).

La banda de T.C. del $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ es tan ancha e intensa que la transición ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ del ión Cr^{3+} no aparecen en el espectro de reflectancia (fig.11)

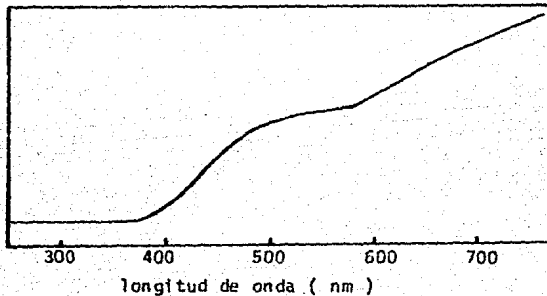


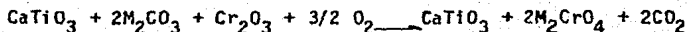
fig.11 Espectro de reflectancia del pigmento verde.

La energía requerida para una T.C. $\text{Cr}^{3+} + \text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Cr}^{4+} + \text{Ti}^{3+}$ depende de la diferencia de energía de $\text{PI(IV)}_{\text{Cr}} - \text{PI(IV)}_{\text{Ti}}$. En un cristal estas di-

ferencias pueden modificarse por varios factores, entre ellos debido a la estabilización del campo cristalino. El ión Cr^{3+} tiene el PI(IV) más bajo de la primera serie de transición y por ello requiere de una baja energía para la transferencia de carga.

Dado que los orbitales 3d vacantes en el ión Ti^{4+} en las perovskitas son importantes constituyentes de las bandas de conducción, se puede afirmar en este caso que el ión Cr^{3+} dona un electrón a la banda de conducción.

En el caso de las muestras que contienen fundente el Cr_2O_3 no es estable, fue fácilmente oxidado al correspondiente cromato soluble a partir de 500°C , ejemplificando para los carbonatos, mediante la reacción



M=metales alcalinos

Los cromatos alcalinos absorben en la región del ultravioleta, siendo su color debido a la transferencia de carga entre $\text{Cr}^{6+}\text{O}_4^{2-} \longrightarrow \text{Cr}^{5+}\text{O}_3^{2-}$. La banda de absorción es fina e intensa de aproximadamente $25\ 287.5\ \text{cm}^{-1}$ y se desplaza ligeramente hacia mayor longitud de onda conforme el tamaño del catión aumenta.

3.5 Pigmentos de CaTiO_3 y Fe_2O_3 .

Cuando el óxido férrico y los fundentes alcalinos se encuentran en la misma proporción forma pigmentos amarillos y anaranjados, los cuales se catalogan e indican en la tabla 10, al igual que las especies contenidas en cada

muestra.

Tabla 10. Pigmentos de CaTiO_3 (90%) y Fe_2O_3 (5%).

muestra	fundente	color N°	compuestos
B-1	-	naranja -	$\text{CaTiO}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$ -
T-3	Li_2CO_3	amarillo 249	$\text{CaTiO}_3, \alpha\text{-LiFeO}_2$
T-4	Na_2CO_3	naranja 199	$\text{CaTiO}_3, \beta\text{-NaFeO}_2$
T-5	K_2CO_3	naranja 202	$\text{CaTiO}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{K}_2\text{CO}_3$
T-6	Rb_2CO_3	naranja 204	$\text{CaTiO}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$
T-7	Cs_2CO_3	naranja 170	$\text{CaTiO}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$
P-3	LiF	naranja 174	$\text{CaTiO}_3, \alpha\text{-LiFeO}_2$
P-4	NaF	naranja 169	$\text{CaTiO}_3, \beta\text{-NaFeO}_2$
P-5	KF	naranja -	$\text{CaTiO}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$
P-6	RbF	naranja -	$\text{CaTiO}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$

Los fundentes de litio y sodio reaccionan con el óxido férrico formando las ferritas, LiFeO_2 y NaFeO_2 respectivamente dando una coloración amarilla. Con los fluoruros predomina el tono naranja por la formación de una menor cantidad de ferrita, las señales en el difractograma se encuentran muy bien definidas posiblemente debido a una mejor cristalización. Seguramente contienen aún una pequeña cantidad de óxido férrico que no se detecta en el análisis.

Debido a que la transición $\alpha \rightleftharpoons \beta$ del LiFeO_2 y del NaFeO_2 son muy sensibles a los cambios de temperatura, la forma desordenada α se vió favorecida en la primera y en la segunda la β .

En los pigmentos que utilizan carbonato y fluoruro de potasio como fundente no se detecta la presencia de la correspondiente ferrita ni de nuevos compuestos. El K_2CO_3 permanece aparentemente sin alterarse a la temperatura usada, el pigmento es de tonalidad amarilla-naranja, diferente a la que contiene fluoruro la cual es naranja y a la muestra estándar.

Utilizando carbonatos de rubidio y de cesio y el fluoruro de rubidio no se detectan en los difractogramas la presencia de ferritas o de otros compuestos, en ellas el color amarillo-naranja y naranja en la última predomina.

Posiblemente el tono de todos estos pigmentos varíe por la formación de una pequeña cantidad de otro compuesto, el cual debido a la sensibilidad del método empleado no se detecte, además que la presencia del fundente en la red cristalina puede ocasionar las diferencias de color.

Cuando la concentración de óxido férrico es mayor, la coloración varía de naranja a rojo al predominar el color de éste, se forman los mismos compuestos que en la proporción anterior (ver tabla 11).

Al igual que en los pigmentos anteriores las tonalidades más claras se obtienen al utilizar los carbonatos y rojo intenso para los fluoruros, especialmente para el carbonato de cesio (T-12).

La diferencia de color se debe a la presencia y cantidad de los diferentes compuestos en cada pigmento y a la influencia del fundente.

En general los pigmentos absorben en 450 nm aproximadamente ($22\ 219.5\ \text{cm}^{-1}$) sin modificaciones considerables en la banda de absorción, ancha y de poca intensidad, la cual se debe a la transferencia de carga entre Fe^{3+} y Ti^{4+} según los datos reportados en la literatura (26).

Tabla 11. Pigmentos de CaTiO_3 (75%) y Fe_2O_3 (20%).

muestra	fundente	color N°	compuestos
B-2	-	rojo -	$\text{CaTiO}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$
T-8	Li_2CO_3	naranja 183	$\text{CaTiO}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \alpha\text{-LiFeO}_2$
T-9	Na_2CO_3	rojo 154	$\text{CaTiO}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \beta\text{-NaFeO}_2$
T-10	K_2CO_3	naranja 171	$\text{CaTiO}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{K}_2\text{CO}_3$
T-11	Rb_2CO_3	naranja -	$\text{CaTiO}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$
T-12	Cs_2CO_3	rojo 155	$\text{CaTiO}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$
P-7	LiF	naranja 198	$\text{CaTiO}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \alpha\text{-LiFeO}_2$
P-8	NaF	rojo 124	$\text{CaTiO}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \beta\text{-NaFeO}_2$
P-9	KF	rojo -	$\text{CaTiO}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$
P-10	RbF	rojo -	$\text{CaTiO}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$

3.6 Pigmentos de CaTiO_3 y CuO .

En todas las muestras (tabla 12) se detectó la presencia de metatitanato de calcio y de óxido cúprico, no hay entre ellas diferencias significativas en el color, el cual se debe a la presencia del último. Se obtienen pigmentos grises que se encuentran catalogados dentro del grupo de azules en el código universal de colores empleado.

Posiblemente la ligera diferencia de color se deba a la influencia del fundente el cual se introduce en la red cristalina modificando un poco la absorción.

Tabla 12. Pigmentos de CaTiO_3 y CuO .

muestra	fundente:	color N°	compuestos
B-3	-	azul 494	CaTiO_3 , CuO
T-13	Li_2CO_3	azul 495	CaTiO_3 , CuO
T-14	Na_2CO_3	azul -	CaTiO_3 , CuO
P-11	LiF	azul 494	CaTiO_3 , CuO
P-12	NaF	azul -	CaTiO_3 , CuO

Los pigmentos absorben en la región visible a 720 nm aproximadamente, debido a la transición ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^1T_{1g}(F)$ ($13\,887.2\text{ cm}^{-1}$) en un sistema octaédrico con distorsión tetragonal.

Los iones metálicos, como es el caso del Cu^{2+} son contados como muy poco efectivos en la coloración. En cuanto a la posibilidad de transferencia de carga entre $\text{M}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ es un poco confusa. Al parecer la T.C. de un ión divalente en titanatos está asociada con compensaciones de carga del oxígeno.

Se ha observado(46) que el zafiro, el cual consiste en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e impurezas de Fe y Ti, presenta color debido a la transferencia de carga entre $\text{Fe}^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Ti}^{4+}$ de alrededor de 15 kK. En soluciones de iones Ti^{4+} y M^{2+} y $\text{MSO}_4 \cdot \text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ las bandas de transferencia de carga aparecen en la región visible. Reynolds reporta los espectros de absorción de Ni^{2+} en varios óxidos, con lo que respecta a los titanatos, la perovskita de fórmula $\text{La}_{2.0}\text{Ni}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{TiO}_6$ muestra una fuerte absorción adicional cerca de 20 kK. En los titanatos la transferencia de carga $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{O}^{2-}$ se sitúa en 30 kK (49).

La aplicación de iones divalentes en el color de los titanatos parece ser posible, pero su introducción en perovskitas no es fácil de lograr. En los datos de la literatura se concluye que la transferencia de carga $\text{M}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$

puede situarse lejos del visible. Tal absorción no es observada en los titanatos debido probablemente a que no acepta al ión en la red cristalina(26).

3.7 Pigmentos de CaSnO_3 y Cr_2O_3 .

Como en el caso de los pigmentos con metatitanato de calcio el óxido de cromo(III) no es estable al utilizar como fundentes compuestos alcalinos, formando los correspondientes cromatos solubles, el ión cromato fue identificado por su espectro infrarrojo, por difracción de rayos x fue posible su identificación precisa. Los difractogramas indicaron la presencia de los compuestos mencionados para cada pigmento en la tabla 13 en la cual se da el color resultante.

Tabla 13. Pigmentos de CaSnO_3 y Cr_2O_3 .

muestra	fundente	color N°	compuestos
B-0	-	amarillo-290	CaSnO_3 , SnO_2 , Cr_2O_3 , CaCrO_4
C-1	Li_2CO_3	amarillo	CaSnO_3 , SnO_2 , Li_2CrO_4 , CaCrO_4
C-2	Na_2CO_3	amarillo	CaSnO_3 , SnO_2 , Na_2CrO_4 , CaCrO_4
F-1	LiF	amarillo	CaSnO_3 , SnO_2 , Li_2CrO_4 , CaCrO_4
F-2	NaF	amarillo	CaSnO_3 , SnO_2 , Na_2CrO_4 , CaCrO_4

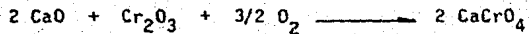
La identificación de los compuestos se dificulta ya que la mayoría de las señales de los cromatos están superpuestas con las de el metaestanoato de calcio y el óxido de estaño, por ello para confirmar los resultados se lavaron las muestras con agua destilada obteniéndose soluciones de color amarillo in-

tenso y de pH ligeramente ácido y un residuo de color pardo. El residuo y los cristales del filtrado se analizaron nuevamente por difracción de rayos x identificándose que la parte soluble contenía el respectivo cromato alcalino de estructura ortorrómbica y pequeñas cantidades de cromato de calcio, dado que es un poco soluble en agua y la parte insoluble contenía una mezcla de SnO_2 , CaSnO_3 y CaCrO_4 . En la fig. 12 se esquematizan los difractogramas de la parte soluble e insoluble para el pigmento que contenía como fundente carbonato de calcio y se asignan las señales debidas a cada sustancia.

Los resultados anteriores demuestran que en presencia de compuestos alcalinos, como los carbonatos y fluoruros, en atmósfera oxidante y en presencia de otros óxidos el Cr_2O_3 es oxidado al correspondiente cromato ácido soluble. Además muestra al CaSnO_3 como una sustancia de características ácidas.

Los cromatos alcalinos absorben en la región UV, siendo su color debido a la transferencia de carga entre $\text{Cr}^{6+}\text{O}_4^{2-} \longrightarrow \text{Cr}^{5+} \text{O}^- \text{O}_3^{2-}$.

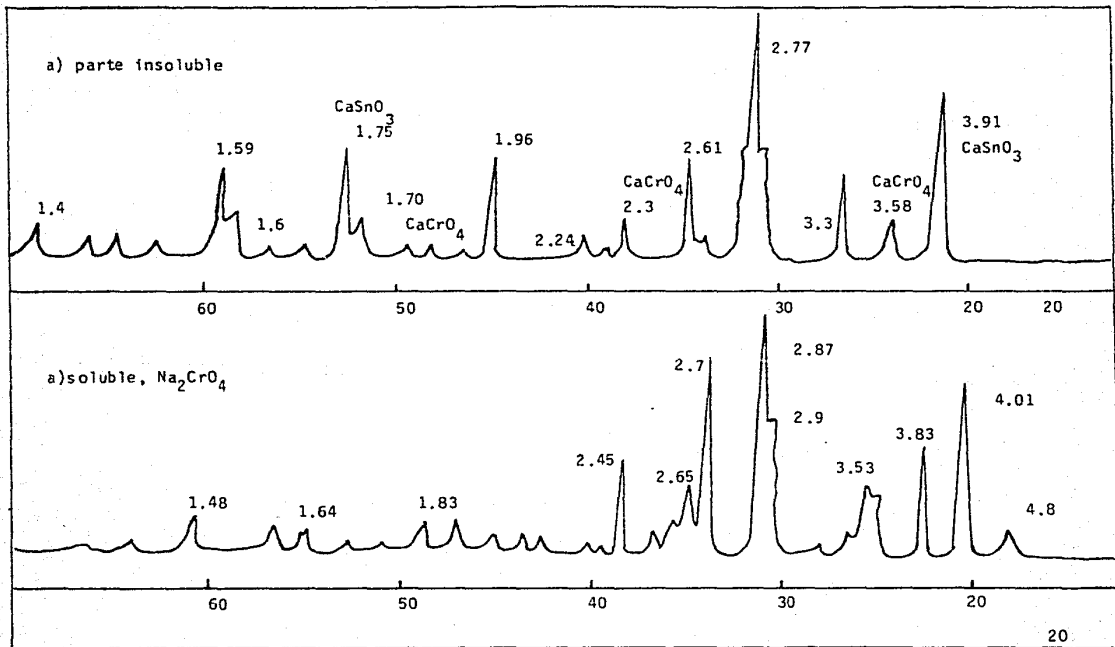
En la muestra B'-0 que contenía CaSnO_3 y Cr_2O_3 el color se debe a la presencia de cantidades pequeñas de CaCrO_4 insoluble el cual proviene de la reacción:



ya que la reacción de formación del estanato de calcio no fue completa.

Por lo dicho anteriormente se concluye que es posible obtener en piezas cerámicas pigmentos verdes estables de Cr^{3+} no solo cuando las materias primas y el vidriado estén exentos de compuestos básicos que reaccionen con él formando los cromatos, los cuales cambiarían la tonalidad o se disolverían en el vidriado formando un halo.

fig.12 Difractogramas de la parte soluble e insoluble.



3.8 Pigmentos de CaSnO_3 y Fe_2O_3 .

Cuando el óxido férrico se encuentra en la misma proporción que el fundente se forman pigmentos cuyo tono varía del amarillo al naranja (ver tabla 14).

Tabla 14. Pigmentos de CaSnO_3 (90%) y Fe_2O_3 (5%).

muestra	fundente	color N°	compuestos
B-1	-	naranja 169	CaSnO_3 , SnO_2 , Fe_2O_3
C-3	Li_2CO_3	amarillo 260	CaSnO_3 , SnO_2 , $\beta\text{-LiFeO}_2$
C-4	Na_2CO_3	amarillo -	CaSnO_3 , SnO_2 , $\beta\text{-NaFeO}_2$
C-5	K_2CO_3	amarillo 250	CaSnO_3 , SnO_2 , K_2CO_3 , Fe_2O_3
C-6	Rb_2CO_3	verde 339	CaSnO_3 , SnO_2 , Fe_2O_3
C-7	Cs_2CO_3	naranja -	CaSnO_3 , SnO_2 , Fe_2O_3
F-3	LiF	naranja 203	CaSnO_3 , SnO_2 , $\alpha\text{-LiFeO}_2$
F-4	NaF	naranja 174	CaSnO_3 , SnO_2 , $\beta\text{-NaFeO}_2$
F-5	KF	naranja 168	CaSnO_3 , SnO_2 , Fe_2O_3

En los difractogramas se apreció que las señales del óxido férrico disminuyen su intensidad relativa, más en las muestras con fundente de litio que con los de sodio y prácticamente quedan igual en los pigmentos que contienen potasio, rubidio y cesio. Los fundentes de litio y sodio reaccionan con el óxido férrico a la temperatura utilizada para formar las ferritas, es por ello que los pigmentos que los contienen presentan un tono más amarillo. Los pigmentos en donde se utilizan como fundentes los fluoruros de litio y sodio tienen color naranja, ello se debe a que forman una menor cantidad de la respectiva ferrita pues se volatilizan más fácilmente.

En todos los pigmentos en que se usan como fundentes los compuestos de potasio, rubidio y cesio no se identifica la formación de alguna fase nueva. El

carbonato de potasio permaneció en su mayor parte sin alterarse pues la temperatura de descomposición es superior a la empleada. Con los fluoruros de potasio y rubidio predomina el color naranja. Es posible que la diferencia de color se deba en todas ellas a la presencia de los diferentes cationes y aniones en la red cristalina provenientes del fundente que no se evapora y/o a compuestos que al estar en pequeña cantidad no se identifique por difracción de rayos x.

En todos los pigmentos está presente el óxido de estaño (IV) por lo cual se concluye que en esas condiciones no catalizaron la reacción de formación de metaestanoato de calcio.

Cuando la concentración de Fe_2O_3 es mayor los colores predominantes en los pigmentos son naranja y rojo (ver tabla 15). Es lógico que el color depende de los compuestos y cantidades presentes. Al formarse una cantidad pequeña de ferrita con relación al óxido férrico el color predominante es el de él y varía de acuerdo al compuesto y cantidad formada. Se detectan los mismos compuestos que en la proporción anterior, más óxido férrico en cantidad considerable.

Al igual que en los pigmentos anteriores, los colores de tonalidad más clara se forman con los carbonatos de litio y de sodio debido a que las condiciones de reacción son más favorables para formar sus ferritas, por esto con los fluoruros la tonalidad naranja es más intensa llegando al rojo.

Se observó en los difractogramas de rayos x que con el carbonato de litio los picos correspondientes al β - $LiFeO_2$ están bien definidos y sus distancias interplanares principales en angstrom son 2.16, 2.06 y 1.46 y para la forma α formada con el fluoruro no lo están, siendo la transición $\alpha \rightleftharpoons \beta$ muy sensible a pequeñas modificaciones en las condiciones de reacción.

Tabla 15. Pigmentos de CaSnO_3 (75%) y Fe_2O_3 (20%).

muestra	fundente	color N°	compuestos
B ^m -2	-	rojo 152	$\text{CaSnO}_3, \text{SnO}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3$
C-8	Li_2CO_3	naranja 183	$\text{CaSnO}_3, \text{SnO}_2, \beta\text{-LiFeO}_2$
C-9	Na_2CO_3	rojo 154	$\text{CaSnO}_3, \text{SnO}_2, \beta\text{-NaFeO}_2$
C-10	K_2CO_3	naranja 170	$\text{CaSnO}_3, \text{SnO}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{K}_2\text{CO}_3$
C-11	Rb_2CO_3	naranja -	$\text{CaSnO}_3, \text{SnO}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3$
C-12	Cs_2CO_3	rojo 155	$\text{CaSnO}_3, \text{SnO}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3$
F-7	LiF	naranja 198	$\text{CaSnO}_3, \text{SnO}_2, \alpha\text{-LiFeO}_2$
F-8	NaF	rojo 124	$\text{CaSnO}_3, \text{SnO}_2, \beta\text{-NaFeO}_2$
F-9	KF	rojo -	$\text{CaSnO}_3, \text{SnO}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3$
F-10	RbF	rojo -	$\text{CaSnO}_3, \text{SnO}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3$

Los pigmentos absorben en 385 nm ($25\,970.8\text{ cm}^{-1}$), entre ellos no hay modificaciones en las bandas de absorción, la cual puede deberse a la transferencia de carga entre Fe^{3+} y Sn^{4+} .

Cabe además señalar que los colores entre los pigmentos homologos de CaSnO_3 y CaTiO_3 no son iguales, los del primero son tonos generalmente más oscuros, lo cual se debe no solo a que las cantidades en moles de los reactivos son diferentes, que el metalitanato de calcio presentaba una ligera coloración rosada sino además la transferencia entre el hierro trivalente y el Ti^{4+} o Sn^{4+} es importante en la modificación del color.

3.9 Pigmentos de CaSnO_3 y CuO .

En las cuatro muestras se detectó a través de sus difractogramas la presencia de CaSnO_3 y CuO , desapareciendo por completo los picos asignados al SnO_2 , lo cual indica que los fundentes alcalinos catalizaron la reacción de formación de metaestannato de calcio (tabla 16). Las partículas de los pigmentos vistas al microscopio son más grandes y compactas en comparación con las de los pigmentos anteriores.

Tabla 16. Pigmentos de CaSnO_3 y CuO

muestra	fundente	color N°	compuestos
B*-3	-	azul 494	CaSnO_3 , CuO , SnO_2
C-13	Li_2CO_3	azul 495	CaSnO_3 , CuO
C-14	Na_2CO_3	azul -	CaSnO_3 , CuO
C-15	Na_2CO_3	azul -	CaSnO_3
C-16	Rb_2CO_3	azul -	CaSnO_3 , SnO_2
F-11	LiF	azul 494	CaSnO_3 , CuO
F-12	NaF	azul -	CaSnO_3 , CuO

Los pigmentos absorben en la región visible, aproximadamente en 720 nm, la banda es bastante ancha y de poca intensidad que es difícil determinar con precisión la longitud de onda a la que absorben (fig. 13).

Para la configuración $3d^9$ la transición corresponde a ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ en un sistema octaédrico con distorsión tetragonal y de una energía de aproximadamente $13\,890\text{ cm}^{-1}$.

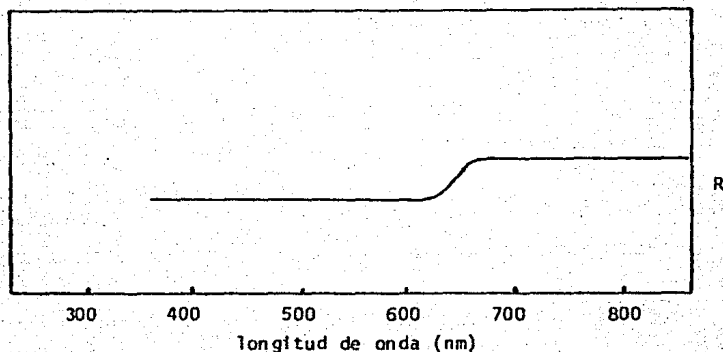


fig.13 Espectro de reflectancia del pigmento de CuO .

En ausencia de CuO el carbonato de rubidio, a diferencia del de sodio, no cataliza completamente la reacción de formación del metaestannato de calcio. Además el fundente de sodio da una ligera coloración beige, por lo cual se concluye que el fundente influye por sí solo en la coloración.

Es posible que el óxido férrico también afecte catalizando de alguna manera la formación del CaSnO_3 . Tal vez puede afectar la reacción por diferentes mecanismos: formar la fase $\text{CuO} \cdot \text{SnO}_2$ la cual promovería los sitios de nucleación o la formación de solución sólida en las que estuviera involucrado el remplazo de Sn^{4+} en la red de SnO_2 por iones Cu^{2+} originando compensaciones de carga, lo cual facilitaría el rompimiento de la red cristalina y por lo tanto su combinación.

Resumen

" Síntesis y estudio de pigmentos cerámicos tipo perovskita ".

Se sintetizaron al estado sólido los óxidos con estructura de perovskita CaTiO_3 y CaSnO_3 a 900°C los cuales se utilizaron como bases de pigmentos cerámicos, usando como material que imparte la coloración los óxidos de los metales de transición Cr_2O_3 , Fe_2O_3 y CuO en diferentes proporciones y carbonatos y fluoruros de los metales alcalinos como fundentes, con el fin de determinar su influencia en el matiz en este tipo de pigmentos.

Para la caracterización de los pigmentos se utilizó espectroscopía infrarroja, ultravioleta-visible y principalmente difracción de rayos x. Se catalogaron los colores de acuerdo al código universal de colores, Séguy.

Se obtuvieron pigmentos verdes con Cr_2O_3 y con el óxido férrico la tonalidad varía de amarilla, naranja y roja según su proporción y el fundente empleado. Con el óxido cúprico el color de los pigmentos es gris, siendo poco atractivos para utilizarlos en la decoración de piezas cerámicas. Los colores más intensos los presentan los pigmentos que tienen como base el metaestannato de calcio.

Conclusiones

Al realizar la síntesis de los pigmentos tipo perovskita, CaTiO_3 y CaSnO_3 , con óxidos de los metales de transición y observar la influencia de los carbonatos y fluoruros, como fundentes, en la coloración se concluye:

1) El óxido de cromo (III) no es estable en presencia de sustancias básicas y atmósfera oxidante, con los carbonatos y fluoruros alcalinos forma los cromatos solubles los cuales no pueden ser usados como pigmentos y con el CaO forma el cromato de calcio el cual hace variar la tonalidad del verde, al ser ligeramente soluble podría difundirse en el vidriado.

2) El pigmento verde de CaTiO_3 y Cr_2O_3 absorbe en la región del visible, debido a la transferencia de carga entre $\text{Cr}^{3+} \longrightarrow \text{Ti}^{4+}$, el ión Cr^{3+} dona un electrón a las bandas de conducción de la perovskita.

3) En los pigmentos cuyo material colorido es el óxido férrico forma con los fundentes de litio y los de sodio las respectivas ferritas, las cuales originan la variación del matiz. Con los demás fundentes no se aprecia la formación de nuevas fases.

Se obtienen pigmentos cuya tonalidad varía del amarillo, naranja y rojo.

4) En los pigmentos de CaTiO_3 y Fe_2O_3 se presenta transferencia de carga de $\text{Fe}^{3+} \longrightarrow \text{Ti}^{4+}$ y para los de CaSnO_3 con Fe_2O_3 posiblemente de $\text{Fe}^{3+} \longrightarrow \text{Sn}^{4+}$.

5) La coloración de los pigmentos de óxido cúprico se debe a las transiciones d-d del ión Cu^{2+} y por el color obtenido no son adecuados para la decoración de piezas cerámicas.

6) Los carbonatos y fluoruros alcalinos son efectivos para catalizar la formación del metatitanato y metaestannato de calcio, produciendo un ligero cambio en la coloración.

7) Los orbitales vacíos del Ti^{4+} y de Sn^{4+} son importantes constituyentes de las bandas de conducción de las perovskitas, la transición de electrones entre las bandas puede afectar el color de los pigmentos.

Bibliografía

- 1) Rfo, M.A. y Jiménez, I. Bol. Soc. Esp. Cerám. Vid. 13, 3, 203-7 (1974).
- 2) Patton, T.C. Pigments Handbook. Tomo III, John Wiley N.Y. (1973).
- 3) Alarcón, J. et al. Br. Ceram. Trans. J. 84, 170-2 (1985).
- 4) Kirk, E.R. y Othmer, F.D. Enciclopedia de tecnología química. Tomo V, 1a. ed. UTEHA, Méx. (1962).
- 5) Norton, F.M. Cerámica para el artista alfarero. Cecsa, Méx. (1982).
- 6) Orna, M.V. J. Chem. Educ. 57, 4, 267-69 (1980).
- 7) Kingery, W.D. et al. Introduction to ceramics. 2a. ed. John Wiley, N.Y. (1975).
- 8) Batchelor, R.W. Trans. J. Brit. Ceram. Soc. 73, 8, 297-301 (1974).
- 9) Demiray, T. et al. J. Amer. Ceram. Soc. 53, 1, 1-4 (1970).
- 10) Brill, B.T. J. Chem. Educ. 57, 4, 259-63 (1980).
- 11) Roselló, E. Br. Ceram. Trans. J. 84, 175-77 (1985).
- 12) García, S.J.L. et al. Quím. Ind. 28, 4, 299-302 (1982).
- 13) Escribano, L. et al. Am. Ceram. Soc. Bull. 63, 12, 1402-4 (1984).
- 14) Escribano, L. et al. Br. Ceram. Trans. J. 83, 3, 81-3 (1984).
- 15) Orna, M.V. J. Chem. Educ. 57, 4, 264-7 (1980).
- 16) Burgyan, A. et al. Bull. Amer. Ceramic Soc. 62, 9, 1001-2 (1982).
- 17) Lowery, H. Conferencia. Asociación de industriales 21 mayo/ppdo.
- 18) Marcinska, Z.M. Szkło. Ceram. 25, 11, 340-2 (1974).
- 19) Evans, R.C. An introduction to crystal chemistry. 2a. ed. United Press Londres (1976).
- 20) Wells, A.F. Structural Inorganic Chemistry. 4a. ed. Clarendon Press, Oxford (1975).

- 21) Adams, D.M. Inorganic Solids state structural chemistry. John Wiley, Londres (1975).
- 22) Roy, R.J. Amer. Ceram. Soc. 60, 7, 350-63 (1977).
- 23) Henderson, P. Inorganic Geochemistry. Pergamon Press, Gran Bretaña (1982).
- 24) Hannay, N.B. Treatise on solid state chemistry, Vol. I Plenum Press N.Y. (1975).
- 25) Khurana, A. Physics Today, april, 17-23 (1987).
- 26) Blasse, G. et al. Inorg. Nucl. Chem. 43, 7, 1499-503 (1981).
- 27) Nesbitt, W.H. et al. Nature 289, 358-62 (1981).
- 28) Danna, S.E. et al. Tratado de mineralogía. Ceca, Méx (1975).
- 29) Pascal, P. Nouveau traite de chimie minerale. Tome XIII, VIII. Masson Parfs (1960).
- 30) Orna, M.V. J. Chem. Educ. 57, 4, 256-58 (1980).
- 31) Patterson, D. Pigments. An introduction to the physical chemistry. Elsevier, London (1967).
- 32) Gray, H.B. J. Chem. Educ. 41, 1, 2-12 (1964).
- 33) Cotton, A.F. J. Chem. Educ. 41, 9, 466-76 (1964).
- 34) West, A. Solid State Chemistry and it's application. John Wiley N.Y. (1984).
- 35) Yang, Z.Z. Am. Ceram. Soc. Bull. 64, 12, 1550-4 (1985).
- 36) Durand, B. et al. Ann Chim. 4, 1, 123-30 (1979).
- 37) Solcz, Z. et al. Termochim Acta. 8, 22, 421-4 (1985).
- 38) Inorganic Phases. Powder Diffraction File (1984).
- 39) Brauer, G. Química inorgánica preparativa. Reverté, Barcelona (1958).
- 40) Last, J.T. Phys. Rev. 105, 6, 1740-50 (1957).

- 41) Botto, J.L. et al. Z. Anorg. Allg. Chem. 465, 186-92 (1980).
- 42) Encyclopédie pratique du naturaliste. XXX Code universel des couleurs. Séguy E. Paris (1936).
- 43) Miller, F.A. Spect. Acta. 16, 135-234 (1960).
- 44) Forte, P. et al. Spect. Acta. 20, 503-13 (1964).
- 45) Blasse, G. et al. J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 1817 (1967).
- 46) Loeffler, B.M. et al. American Scientific. 64, 636 (1976).
- 47) Reynolds, M.C. J. Chem. Soc. 2991 (1965).
- 48) Sutton, D. Espectros electrónicos de los complejos de los metales de transición. Reverté, Barcelona (1975).