



00368  
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MEXICO

2EJ

FACULTAD DE CIENCIAS  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

SINTESIS DE NUEVAS FASES METAESTABLES POR  
METODOS DE QUIMICA SUAVE

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS

(Física de  
materiales)

PRESENTA

ANTONIO ARAGON PIÑA

MEXICO, D. F.

1995



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.

*A Ana Lilia que ha sido  
mi gran compañera en los  
buenos momentos y las etapas  
difíciles.*

*A mis hijos Héctor Antonio  
y Carlos Gerardo a quienes  
adoro y les deseo que siempre  
luchen por obtener lo mejor  
de la vida contando siempre  
con mi apoyo.*

*A mis padres y hermanos a  
quienes siempre llevo en mi  
corazón.*

## AGRADECIMIENTOS

A la Dra. María Elena Villafuerte por el gran apoyo y dedicación que me brindó durante la elaboración del presente trabajo y por haber sido mi maestra y asesora en etapas importantes de mi desarrollo profesional.

A mi madre quien siempre me apoyó con todos los tramites administrativos que involucraron la presentación de este trabajo.

Al Dr. Anthony West quien propuso el desarrollo del trabajo experimental.

A la M. en C. Leticia Baños por su colaboración técnica en la parte de difracción de rayos X.

Al Ing. Ricardo Benavides quien con su apoyo hizo posible la conclusión del presente trabajo.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales por haberme permitido hacer uso de sus instalaciones.

A mis compañeros de Servicios Industriales Peñoles S. A. de C. V. que me apoyaron en la etapa de culminación de la presente tesis: Juan Antonio, Lorena, Hugo,...

A la U.N.A.M. y muy en especial a la Facultad de Química y a la Facultad de Ciencias.

# ÍNDICE

	Página
INTRODUCCIÓN	2
CAPÍTULO I- NUEVOS MÉTODOS DE SÍNTESIS	6
-Preparación de nuevos sólidos	6
-Preparación de sólidos por nuevos métodos	7
-El método del compuesto precursor	8
-Coprecipitación	10
-Método intercalación	10
-Método de intercambio iónico	11
CAPÍTULO II- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	14
-Síntesis de óxidos complejos como materia prima	14
-Procedimiento del método de "química suave"	16
CAPÍTULO III- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	17
-Reacciones con $\text{KTaO}_3$	17
-Reacciones con $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	24
-Reacciones con $\text{NaAlO}_2$	28
-Reacciones con $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	31
-Reacciones con $\text{K}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$	34
-Reacciones con $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$	36
-Resumen de reacciones	38
CAPÍTULO IV- CONCLUSIONES	39
BIBLIOGRAFÍA	42
APÉNDICE I	Espectros de difracción de rayos X
APÉNDICE II	The structure of metastable lithium disilicate

## INTRODUCCIÓN

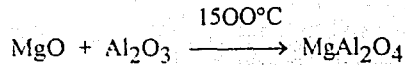
Dentro del campo de la química del estado sólido, el método de síntesis hasta hace pocos años se había reducido a la reacción directa entre dos o más sólidos a elevadas temperaturas. Recientemente se han ido descubriendo nuevos métodos de síntesis, que llamaremos aquí métodos de "Química Suave" <sup>1-4</sup>; que permiten la síntesis de compuestos conocidos a condiciones más suaves, es decir, a temperaturas menores que en los métodos convencionales como el de reacción en estado sólido, empleando también menores tiempos de reacción. Esto no sólo ha permitido encontrar nuevas rutas de síntesis sino que también se han descubierto nuevas fases que no se pueden obtener mediante el uso de los métodos convencionales.

Los métodos de química suave permiten entonces la síntesis de productos conocidos a menores temperaturas y además la síntesis de nuevas fases termodinámicamente metaestables que no se pueden preparar por otras rutas. Estas nuevas fases tienen estructuras diferentes a las de las fases estables conocidas y tienen otras propiedades; por ejemplo el  $WO_3$ , que se describirá más adelante<sup>5</sup>. Estos descubrimientos implican un reto a la ciencia y tecnología para encontrar nuevas fases con propiedades novedosas y aplicaciones. Además permitirá emplear métodos de síntesis más cortos, sencillos y por tanto más económicos.

La preparación de sólidos policristalinos generalmente involucran reacciones químicas entre dos o más sólidos a elevadas temperaturas (900-1800°C). El proceso depende de la superficie de contacto de los reactivos así como también de la estructura y los defectos de ésta; no menos importante son también el grado de homogenización y la temperatura. Desafortunadamente, la formación de un producto tiende a reducir el área de contacto entre los reactivos y también a reducir la rapidez de reacción. La extensión de la formación del producto se encuentra fuertemente influenciada por el área de contacto interfacial y de la difusión a través de la capa de producto formado.

Se obtiene menor cantidad de producto cuando partículas de pequeña área están en contacto, que cuando una muestra de polvo muy fino de gran área se pone a reaccionar. La difusión de los reactivos a través de la capa de producto depende de la temperatura, defectos de la estructura de las capas de producto, límites de grano, presencia de impurezas y efectividad de contacto entre las partículas <sup>6</sup>.

Las etapas de una reacción química en estado sólido involucran la formación de un núcleo y su crecimiento. Para la formación del núcleo hay que vencer dos dificultades: i) diferencia en la estructura cristalina entre los reactivos y el producto y ii) el rompimiento de los enlaces para formar otros nuevos. Posteriormente viene el crecimiento del núcleo que va aumentando por difusión de los iones involucrados. Como ejemplo ilustrativo se cita la siguiente reacción <sup>6</sup>:



A una temperatura dada, cuando el espesor de la capa de producto es  $x=0$  y a un tiempo  $t=0$ , los reactivos iniciales se encuentran en contacto directo. Durante la reacción, a medida que aumenta el espesor  $x$  de la nueva fase de producto formado, la difusión de los iones  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  se dificulta gradualmente y por tanto, la formación de producto ocurre mas lentamente conforme crece el espesor de la capa del mismo. La evolución de esta reacción se observa en la Figura 1 en donde se va formando una capa de producto de espesor  $x$ :

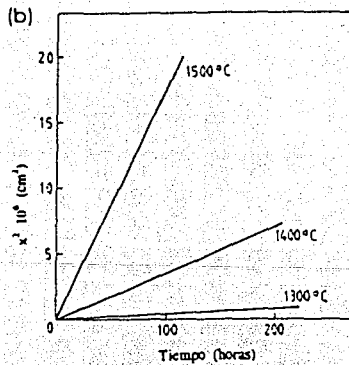
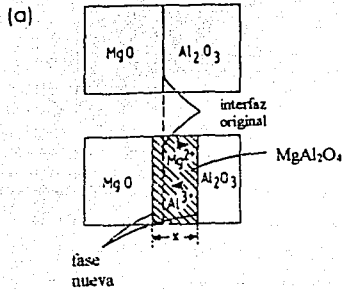


Fig.1. Reacción esquemática, por interdifusión de cationes, entre cristales simples de a)  $\text{MgO}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . b) Espesor  $x$ , de capa de producto  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  como una función del tiempo y temperatura.

La química del estado sólido<sup>7</sup> estudia la síntesis, estructura y propiedades de los sólidos. Como tal, el progreso de esta área depende crucialmente de la síntesis de nuevos sólidos y establecer la relación entre la estructura y las propiedades de éstos. Se pueden distinguir cuatro categorías en la preparación de sólidos dependiendo de los propósitos que se persigan: (i) Preparación de sólidos conocidos de calidad específica, cantidad, cristalinidad, forma, etc. La preparación de cristales de Si, Ge y semiconductores III-V pertenecen a esta categoría. (ii) Preparación de una serie de compuestos para estudiar alguna propiedad específica, por ejemplo: la preparación de una serie isoestructural de ferritas para estudiar sus propiedades magnéticas, o una serie de óxidos tipo perovskita para entender su estructura electrónica. (iii) La preparación de compuestos desconocidos de sólidos de una clase relacionada estructuralmente, con el propósito de extender y extrapolar la relación "propiedad-estructura". Las mediciones sistemáticas de propiedades físicas en una serie relacionada, parte de la base probar y extender esto a modelos ya conocidos. Ejemplos de esta categoría sería, la síntesis de una serie nueva de aleaciones para observar su comportamiento como superconductores. Esta categoría se relaciona con la categoría (ii), pero el papel de la síntesis es más importante aquí. (iv) Síntesis de una clase completamente nueva de compuestos. La preparación de compuestos nuevos da como resultado nuevas estructuras, con la posibilidad de nuevas propiedades, nuevos fenómenos y nuevos conceptos.

En la química preparativa del estado sólido, las categorías (iii) y (iv), están involucradas con la preparación de nuevos sólidos. Los esfuerzos preparativos de este género requieren del conocimiento de la química estructural y de la reactividad de los sólidos. Sin embargo, la preparación de sólidos no es un campo aislado de actividad; los esfuerzos en la química preparativa del estado sólido serán fructíferos cuando haya una interacción cercana entre la preparación, caracterización y evaluación de propiedades. Estas interrelaciones entre la preparación, caracterización y evaluación de estructura y propiedades<sup>8,9</sup> se están reconociendo gradualmente cada vez más en esta área y se están produciendo avances significativos.

El trabajo experimental desarrollado en esta tesis está enfocado al tipo de reacciones que se llevan a cabo por intercambio iónico<sup>10</sup> ("química suave"). Para esto, las reacciones de intercambio iónico se efectúan empleando una serie de óxidos complejos (preparados previamente por reacción directa en estado sólido), los cuales se hacen reaccionar con una sal fundida.

Se eligieron las sales por su punto de fusión relativamente bajo y que no presentan descomposición en su punto de fusión, y la serie de óxidos complejos ( $\text{KTaO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ ,  $\text{NaAlSiO}_4$ ,  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  y  $\text{K}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ ), por las posibilidades de provocar intercambio iónico y obtener fases conocidas como por ejemplo  $\text{LiTiO}_3$ ,



$\text{NaTaO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  y  $\text{LiAlO}_2$  que por su estructura y características pudiera ser una ventaja obtenerlas a menor temperatura de reacción que la reacción en estado sólido. Los silicatos presentan, algunas veces, fases metaestables que bajo las condiciones de reacción en estado sólido, no se obtienen. Por este método existe la posibilidad de sintetizar tanto nuevas fases con composición diferente o fases metaestables.

# I- NUEVOS MÉTODOS DE SÍNTESIS

## Preparación de nuevos sólidos

Se ha descubierto un notable número de nuevas fases aún en sistemas supuestamente simples, lo que indudablemente hace pensar que un gran número de fases permanecen sin descubrir. En muchos sistemas es posible predecir la existencia de nuevas fases por analogía con fases ya conocidas; sin embargo, éstas permanecen desconocidas porque la velocidad de formación bajo ciertas condiciones normales, es extremadamente lenta ó el sistema no permite el uso de condiciones extremas (tales como altas temperaturas o presiones) debido a la inestabilidad inherente de las fases bajo estas condiciones <sup>11</sup>.

El  $W_6S_8$  es un buen ejemplo <sup>7</sup>, compuesto análogo al  $Mo_6S_8$ . La fase de tungsteno probablemente existe, pero ésta no se puede sintetizar porque es inestable a las temperaturas que se requieren para su síntesis.

Tales situaciones requieren entonces de un método innovativo de síntesis. Para discutir los descubrimientos recientes en la química preparativa del estado sólido, es necesario hacer la distinción entre la preparación de nuevos sólidos y la preparación de nuevos sólidos por nuevos métodos. La preparación de nuevos sólidos no necesariamente requiere involucrar un nuevo método. Puede haber un número de casos donde la preparación de nuevos sólidos con nuevas estructuras y propiedades se alcance por métodos rutinarios <sup>12</sup>. Como ejemplos típicos están:  $Na_3Zr_2PSi_2O_{12}$ ,  $Na_{1+x}Al_{11}O_{17+x/2}$  ( $\beta$ -alúmina) y  $BaFe_{12}O_{19}$ . Todas estas fases se preparan por métodos ordinarios de reacción a elevadas temperaturas (métodos cerámicos). La importancia de tales preparaciones no radica en el método, sino en seleccionar los constituyentes correctos en las proporciones correctas, teniendo en cuenta su química, estructura y propiedades deseadas en la nueva fase. Este aspecto se ilustra con la síntesis del  $Na_3Zr_2PSi_2O_{12}$ , un rápido conductor de iones sodio, donde la composición se elige teniendo en cuenta las preferencias de coordinación de los átomos involucrados, la estabilidad de sus estados de oxidación y la constitución de la malla que deberá formarse y que permitirá la movilidad de los iones sodio en las tres dimensiones <sup>13</sup>.

La síntesis de nuevos sólidos no siempre se alcanza como uno espera siguiendo los métodos ordinarios, después de una planeación cuidadosa. La química preparativa del estado sólido, tiene un papel importante en el descubrimiento de nuevos materiales. Un ejemplo reciente de esta categoría <sup>14,15</sup> es el descubrimiento del

$\text{NaMo}_4\text{O}_6$ , prototipo de una cadena de agrupación de metales que se logró como resultado de la preparación fallida del compuesto esperado " $\text{NaZn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ ", compuesto análogo al existente  $\text{LiZn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ . Para este propósito se colocó una mezcla de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MoO}_2$  y  $\text{Mo}$  en un tubo de molibdeno y se calentó a  $1100^\circ\text{C}$ . El producto resultante fué  $\text{NaMo}_4\text{O}_6$  en forma de finas agujas en lugar del esperado  $\text{NaZn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ . La estructura cristalina del  $\text{NaMo}_4\text{O}_6$  resultó ser poco común, consiste en una cadena infinita de octaedros  $\text{Mo}_6$  agrupados compartiendo vértices opuestos.

Otro ejemplo reciente de síntesis no intencionada de una nueva fase<sup>16</sup> es la del  $\text{Rb}_x\text{P}_8\text{W}_{32}\text{O}_{112}$ . Esta se obtuvo inesperadamente durante la preparación de un compuesto de rubidio-tungsteno en un recipiente a base de silicio. Uno de los constituyentes del recipiente de silicio, el fósforo, fue el que se incorporó a la nueva fase. Esta síntesis accidental dio lugar al descubrimiento de una nueva familia de óxidos de fósforo-tungsteno de fórmula general  $\text{A}_x\text{P}_4\text{O}_8(\text{WO}_3)_{2m}$  ( $4 \leq m \leq 10$ ).

### Preparación de sólidos por nuevos métodos

Como ya se expuso, se puede predecir la existencia de un número de nuevas fases en varios sistemas, pero estas permanecen desconocidas por usar los métodos convencionales de síntesis que son inadecuados.

Aún en casos donde se usan métodos convencionales (como el método cerámico), los esfuerzos preparativos, frecuentemente impedidos por la baja difusión, evita que se lleven a cabo las reacciones de manera satisfactoria. En los últimos años se ha intentado romper las limitaciones que nos imponen los métodos convencionales de síntesis, dando como resultado rutas alternativas para la síntesis en el estado sólido.

Los nuevos métodos no sólo han permitido las síntesis de sólidos conocidos en un estado de alta pureza y homogeneidad a temperaturas mucho menores que los métodos convencionales, sino que también han permitido el descubrimiento de fases desconocidas.

Entre las rutas alternativas, los siguientes tres métodos, los cuales toman en cuenta el conocimiento de la química estructural y la reactividad de los sólidos involucrados, son: (i) el método basado en compuestos precursores, (ii) métodos basados en reacciones de oxidación-reducción y (iii) reacciones de intercambio iónico. La característica de estos tres métodos es que la síntesis se alcanza a temperaturas menores de  $900^\circ\text{C}$  y los productos obtenidos están tan finamente divididos que poseen una gran área de contacto. Es de gran importancia mencionar que, a temperaturas considerablemente menores que las temperaturas de sinterizado de

sólidos, las características esenciales de la estructura original se conservan con un mínimo de reorganización.

La síntesis por métodos oxidación-reducción y de intercambio iónico dan a menudo fases metaestables que no se pueden obtener por los métodos convencionales.

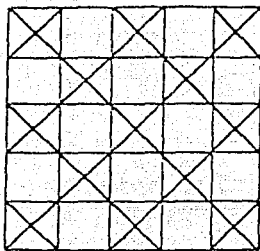
### El método del compuesto precursor

La condición ideal para la preparación de una fase simple pura, en el menor tiempo y a la temperatura mas baja posible, es asegurarse de la homogeneidad en el mezclado de los reactivos en una escala atómica. Obviamente esto no se puede alcanzar en un estado cerámico convencional <sup>17</sup>. La única manera de encontrar las condiciones ideales es preparar una fase sólida simple (compuesto químico), en la cual los reactivos se encuentran con la estequiometría correcta. Esta fase sólida se conoce como el precursor a partir del cual se obtiene el producto deseado con la estequiometría correcta y en el estado homogéneo.

El método del compuesto precursor se ha empleado para la síntesis de varios óxidos complejos<sup>3</sup>. Por ejemplo las ferritas tipo espinela,  $MFe_2O_4$  ( $M = Mg, Mn, Co, Ni$ ), se prepararon por descomposición térmica de acetatos utilizados como precursores y de fórmula general  $M_3Fe_6(CH_3COO)_{17}O_3OH \cdot 12C_5H_5N$ . La condición de este método radica en que la fase precursora se pueda preparar como un sólido cristalino de alta pureza, y que posea la relación M/Fe deseada. Otros ejemplos de síntesis de óxidos metálicos por medio de este método precursor son: la preparación de cromitas,  $MCr_2O_4$ , por la descomposición de  $Ba(TiO(C_2O_4)_2)$  y  $Li(Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2)$ .

Un ejemplo interesante es la síntesis del nuevo polimorfo<sup>18</sup>  $WO_3$  (B), cuya fase precursora es  $3WO_3 \cdot H_2O$ , y que posee arreglo estructural diferente al  $WO_3$ , como se muestra en la Figura I.1, en donde en (a) se ilustra el conocido  $WO_3$  y en (b) el nuevo polimorfo.

(a)



(b)

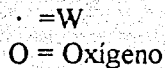
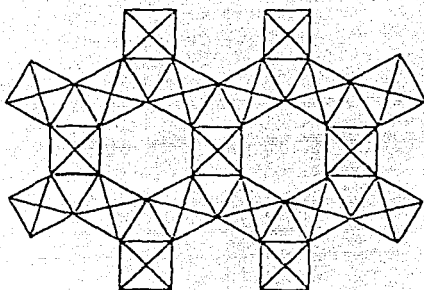


Fig. 1.1. Estructura cúbica de  $ReO_3$ (a), la forma monoclinica normal del  $WO_3$  es una versión de (a) ligeramente distorsionada. (b) Forma hexagonal del nuevo polimorfo.

No siempre es posible encontrar un precursor adecuado para la síntesis de todos los compuestos deseados debido a que la estequiometría del precursor no corresponde a la del producto deseado. Afortunadamente se desarrolló en los últimos años un método precursor de soluciones sólidas el cual cuenta con todas las ventajas de los compuestos precursores y además elimina el problema de la estequiometría<sup>19</sup>. La estrategia consiste en usar compuestos isoestructurales que contienen un anión común de tal manera que formen una serie continua de soluciones sólidas.

Por ejemplo, este método se ha empleado para la síntesis de varios óxidos ternarios en el sistema Ca-Mn-O como  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ ,  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$ ,  $\text{CaMn}_4\text{O}_8$  y  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ , la reacción se produce por descomposición térmica de los carbonatos, es decir,  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CO}_3$  que poseen una estructura del tipo de la calcita y de acuerdo al valor de x se pueden obtener los compuestos anteriores.

### **Coprecipitación**

Dentro del método del compuesto precursor existe otro tipo de método de preparación de sólidos que se conoce como coprecipitación<sup>6</sup>. Sus características esenciales son que existe un alto grado de homogenización de los reactivos y que el tamaño de partícula es muy pequeño, obviamente esto facilita la reacción.

Las etapas de la coprecipitación son las siguientes:

- i) Se disuelven los reactivos en un solvente adecuado.
- ii) Se mezclan bien y se evapora el solvente.
- iii) Se precipitan gradualmente los reactivos dando lugar a un polvo fino de mezcla homogénea que contiene los cationes mezclados a escala atómica.
- iv) Finalmente, se filtran los reactivos y se someten a reacción bajo tratamiento térmico.

La ventaja de este método es la baja temperatura de reacción empleada.

Un ejemplo de este tipo de reacción es la siguiente:



el solvente que se emplea es agua.

### **Método de intercalación**

Existen varios óxidos de metales de transición y calcogenuros<sup>20</sup>,  $\text{MX}_n$ , que se pueden intercalar a temperaturas ambiente, con litio y otros metales alcalinos para dar fases reducidas del tipo  $\text{A}_x\text{MX}_n$  donde  $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}$  ó  $\text{K}$ . Este proceso es atractivo

porque además de técnica preparativa se puede aplicar conjuntamente en la fabricación de cátodos para baterías. El método tiene las siguientes ventajas:

(i) La reacción es reversible y se puede llevar a cabo química o electroquímicamente, (ii) la reacción ocurre con un mínimo de reorganización estructural de la malla  $MX_n$  (iii) tanto cationes A como electrones se transfieren a la malla proporcionando considerable movilidad en la fase  $A_xMX_n$  dando lugar a un conductor iónico-electrónico. Por ésto se emplean como materiales catódicos en baterías de estado sólido.

El ejemplo mejor conocido de intercalación de metal alcalino<sup>21</sup> es el de litio en  $TiS_2$  para formar  $Li_xTiS_2$  ( $0 < x \leq 1$ ).

### Método de intercambio iónico

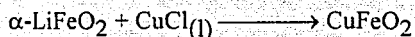
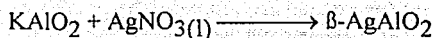
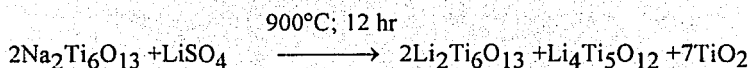
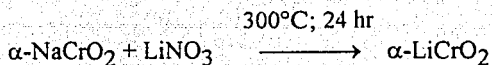
Un gran número de sólidos inorgánicos tienen estructuras formadas en capas ó mallas que muestran un rápido transporte catiónico. Como por ejemplo las  $\beta$  y  $\beta''$  alúminas de sodio. Los iones sodio en estos sólidos se mueven rápidamente en las capas y crean un cierto número de vacancias lo que facilita el transporte iónico. Los coeficientes de difusión son del orden de  $10^{-7}$   $cm^2/seg$ . Los conductores catiónicos como las  $\beta$ -alúminas son buenos intercambiadores de iones.

El intercambio entre cationes se puede llevar a cabo fácilmente a temperaturas ambiente en soluciones acuosas ó a las condiciones de temperatura que existen dentro de una sal fundida. La  $\beta$ -alúmina de sodio se ha intercambiado con  $H^+$ ,  $H_3O^+$ ,  $NH_4^+$  y otros cationes monovalentes y divalentes dando lugar a  $\beta$ -alúminas diferentes<sup>22</sup>. El intercambio iónico en sólidos inorgánicos es un fenómeno general y no sólo se restringe a conductores iónicos rápidos<sup>12</sup>. Se sabe que el intercambio iónico puede ocurrir aún a coeficientes de difusión tan bajos como  $10^{-12}$   $cm^2/seg$ , a temperaturas muy por debajo de la temperatura de sinterización de los sólidos. No se requieren grandes concentraciones de vacancias para el intercambio iónico, éste ocurre con rapidez considerable aún en sólidos estequiométricos.

La importancia del intercambio iónico radica en el hecho de que cuando éste se lleva a cabo a temperaturas muy por debajo de la temperatura de sinterización, el esqueleto de la red no se altera substancialmente durante el intercambio iónico; esto permite la preparación de fases metaestables que no se pueden preparar usando métodos que involucren altas temperaturas.

Existe una variedad de óxidos metálicos que presentan intercambio iónico en solución a temperatura ambiente ó a las condiciones de temperatura dentro de una sal fundida para producir nuevas fases<sup>12</sup>.

Ejemplos de reacciones de intercambio iónico:



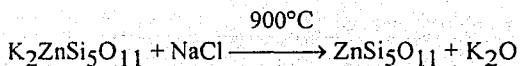
El esqueleto de la red se mantiene durante el intercambio iónico excepto para cambios que requieren reacomodar la estructura para determinado ión entrante de distinta valencia del que sale. Por ejemplo cuando el  $\alpha\text{-LiFeO}_2$  se convierte en  $\text{CuFeO}_2$  por intercambio con  $\text{CuCl}$  fundido.

Similarmente cuando el  $\text{KAlO}_2$  se transforma en  $\beta\text{-AgAlO}_2$  por intercambio iónico, hay un cambio de estructura de cristobalita a la wurzita. Lo que ocurre es una reacción de intercambio inducido, en el que las uniones lineales Al-O-Al de la cristobalita cooperan para atrapar al pequeño ión  $\text{Ag}^+$  en los sitios tetraédricos<sup>13</sup>.

Existe otro camino que no involucra propiamente un intercambio iónico<sup>6</sup> el cual se ilustra con el siguiente ejemplo:

Al tratar el compuesto  $\text{K}_2\text{ZnSi}_5\text{O}_{11}$  con cloruro de sodio fundido, se espera que los iones sodio substituyan a los iones potasio, sin embargo lo que ocurre es que se forma el producto  $\text{ZnSi}_5\text{O}_{11}$  :





Lo que posiblemente sucede es que iones de  $\text{K}^+$  y  $\text{O}^{2-}$  salen de los cristales y se disuelven en el  $\text{NaCl}$ . Como salen oxígenos de los cristales ocurre una transformación completa y por tanto la red del compuesto queda amorfa. Todo esto es novedoso y es de interés, ya que puede ser un método nuevo de preparación de vidrios con composiciones nuevas ó con composiciones que no forman vidrios normalmente y puede ser además un camino útil y general en la preparación de nuevos materiales vítreos ó cristalinos.

## II- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### Síntesis de óxidos complejos

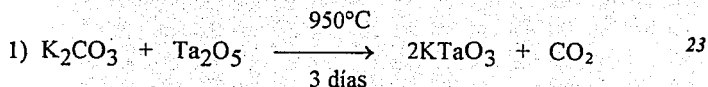
El método de Química Suave que se estudió en este trabajo se enfocó al tipo de reacciones que se llevan a cabo por intercambio iónico. El procedimiento consiste en hacer reaccionar materiales bien caracterizados y conocidos con diferentes sales e intentar modificar sus composiciones y por tanto sus propiedades.

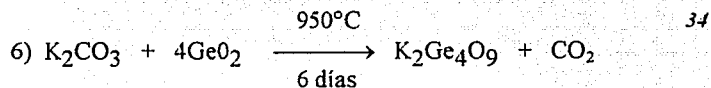
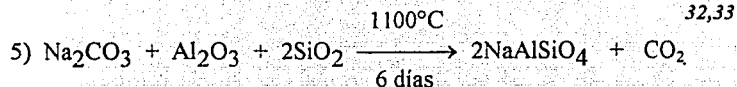
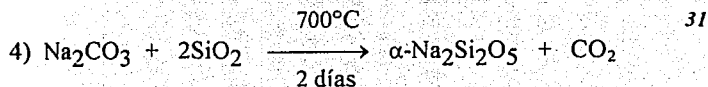
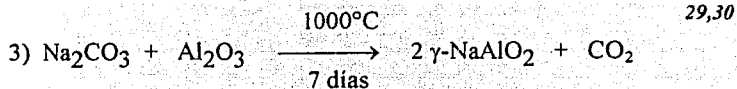
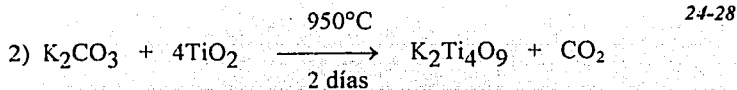
Los materiales que se estudiaron fueron óxidos complejos los cuales se prepararon empleando los siguientes reactivos:

$K_2CO_3$ (Baker)	$Al_2O_3$ (Analar)
$Na_2CO_3$ (Baker)	$SiO_2$ (Aldrich 99.99%)
$Ta_2O_5$ (Aldrich 99.99%)	$GeO_2$ (Baker)
$TiO_2$ (Baker 99.99%)	

Para llevar a cabo las reacciones de obtención de los óxidos complejos se mezclaron los respectivos reactivos iniciales en sus proporciones molares correctas. Las mezclas se efectuaron en un mortero de ágata agregando acetona con el fin de formar una suspensión y así facilitar el mezclado de los reactivos iniciales mediante agitación continua hasta la evaporación total de la acetona. Finalmente se obtiene una mezcla de polvo fino suficientemente homogéneo para efectuar la reacción. Posteriormente la mezcla se coloca en un crisol de platino, en una mufla eléctrica con controlador de temperatura Honeywell  $\pm 10^\circ C$ , a una temperatura inicial de  $600^\circ C$ , para eliminar  $CO_2$ ; y finalmente a la temperatura de reacción adecuada durante varios días hasta completar la reacción.

Los óxidos complejos sintetizados constituyen la materia prima para dar inicio a las reacciones de intercambio iónico. Las reacciones de obtención por el método directo son las siguientes:





Estos óxidos complejos, presentaron dificultad para su síntesis, por ejemplo, algunos poseen varias formas polimórficas ( $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NaAlSiO}_4$  y  $\text{NaAlO}_2$ ). Cabe mencionar que la síntesis de  $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  fué especialmente complicada ya que este compuesto se descompone fácilmente para dar el  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  <sup>26</sup>, por lo que encontrar las condiciones ideales de reacción, esto es, tiempo y temperatura requirió de una gran cantidad de trabajo experimental.

Los óxidos complejos obtenidos se analizaron con un difractómetro de rayos X, Siemens D 500 con radiación  $\text{Cu K}_{\alpha 1}$  con una velocidad de papel de 2 cm/min y a una velocidad de goniómetro de 1/2 ( $2\theta^\circ$  /min).

Los patrones de difracción concordaron con los reportados en la literatura. (Powder Diffraction File, JCPDS)

Estos seis óxidos bien caracterizados se sometieron a reacción con cada una de las siguientes sales, todas éstas grado reactivo, por el método de química suave de intercambio iónico:

sal	p.f.(°C)	sal	p.f.°(C.)
LiCl	614	NaNO <sub>3</sub>	308
LiNO <sub>3</sub>	261	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	884
NaCl	800.4	KCl	790

Las sales se seleccionaron de tal manera que éstas no presentaran algún problema de descomposición ó evaporación por arriba de su punto de fusión.

### **Procedimiento del método de "química suave"**

El método experimental de intercambio iónico consiste en lo siguiente:

El óxido complejo se prensa para obtener una pastilla (para facilitar el manejo) y se coloca en un crisol de platino, entonces se añade una de las sales en cantidad suficiente para cubrir la pastilla y se tapa el crisol con una lámina de platino, para evitar la pérdida de la sal por evaporación. Posteriormente el crisol se introduce en el horno a una temperatura ligeramente superior al punto de fusión de la sal, durante varios días hasta que se alcance el equilibrio y termine la reacción. Una vez terminada esta etapa se saca la pastilla del crisol disolviendo la sal con agua, se lava muy bien la pastilla y se seca a una temperatura de 100-200 °C. Finalmente ésta se analiza por difracción de rayos X por el método de polvos.

A continuación se exponen los resultados obtenidos siguiendo este método de reacción de química suave.

### III- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se describen las reacciones de intercambio iónico, así como los reactivos y los productos de reacción.

Cabe mencionar que en las reacciones en donde se incluyen como uno de los productos un óxido simple (específicamente en las reacciones 5b, 5c, 6a y 6d), no se comprobó la presencia de éste, ya que sólo se analizó la pastilla del óxido complejo que fué la que se cubrió con la sal. La sal fundida es la que puede contener el óxido simple mencionado y es la que se deshecha al lavar las pastillas. El análisis de los productos contenidos en la sal, no fué el objetivo de este estudio y por lo tanto, se supone la presencia del óxido simple en las reacciones indicadas.

Asimismo, al final del capítulo se anexan, una tabla con el resumen de las reacciones y los resultados, además, se incluyen los patrones de difracción de los óxidos complejos (reactivos) y de los productos de las reacciones de intercambio iónico.

#### 1) Reacciones efectuadas con $\text{KTaO}_3$

El  $\text{KTaO}_3$  tiene una estructura de tipo perovskita distorsionada como algunos niobatos y tantalatos como el  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  y  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  con una estructura compuesta de bloques tipo perovskita con un espesor igual a dos veces la cara diagonal de un cubo de perovskita<sup>35</sup>. Los bloques consisten de octaedros de  $\text{NbO}_6$  o  $\text{TaO}_6$  unidos por las esquinas.

Al reaccionar  $\text{KTaO}_3$  con las sales de litio, si ocurre un intercambio iónico, se obtendría  $\text{LiTaO}_3$ , con estructura de ilmenita, que está relacionada con la estructura de perovskita, como se muestra en la Figura III-1<sup>7</sup>.

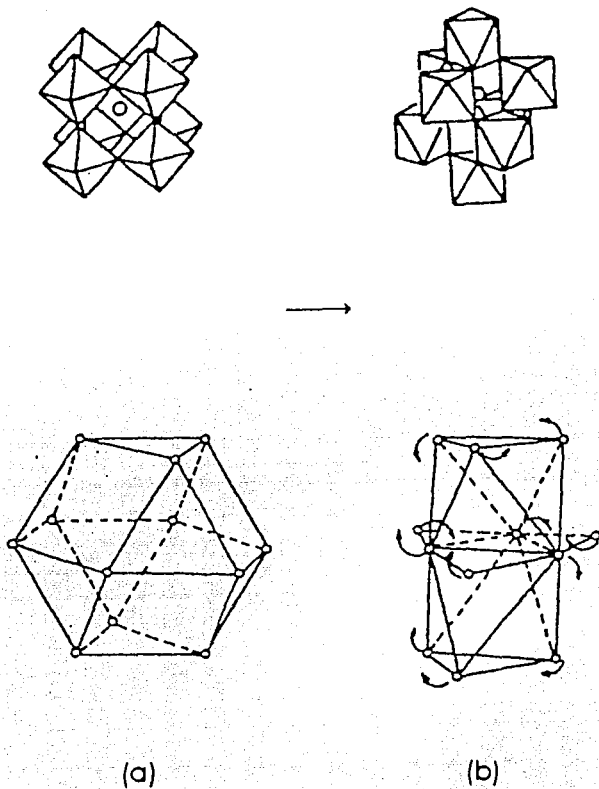
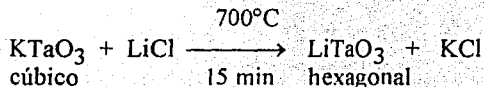


FIG. III-1

Transformación topoquímica de (a)  $\text{KTaO}_3$ , cúbico a (b)  $\text{LiTaO}_3$ , hexagonal. Los octaedros de  $\text{Ta}_2\text{O}_6$  se muestran en la parte superior. La conversión del sitio dodecaédrico en la estructura de perovskita a los dos sitios octaédricos en la estructura hexagonal se muestra en la parte inferior.

### 1a) $\text{KTaO}_3 + \text{LiCl}$

Esta reacción se efectuó a una temperatura de  $700^\circ\text{C}$ , el análisis por difracción de rayos X muestra que el producto formado es  $\text{LiTaO}_3$ . Esta reacción alcanza el equilibrio en tan sólo 15 minutos. Lo que ocurre es un intercambio iónico en donde se substituyen los iones  $\text{K}^+$  por iones  $\text{Li}^+$ .



Para que ocurra esta reacción se requiere una temperatura más baja que en el método cerámico convencional ( $900$  a  $1000^\circ\text{C}$  durante dos días) y además un tiempo muy corto de reacción, lo que hace que este método sea una alternativa excelente para la obtención de  $\text{LiTaO}_3$ . Para entender las ventajas y expectativas de esta reacción, hay que explicar la estructura y propiedades de este compuesto:

En 1949 Matthias et al.<sup>36</sup>, establecieron las propiedades ferroeléctricas de  $\text{LiTaO}_3$  y  $\text{LiNbO}_3$ , isoestructural a éste. La estructura, descrita en detalle por Abrahams et al.<sup>37</sup>, puede considerarse como superestructura del corundum ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), reemplazando  $2 \text{Al}^{3+}$  por un  $\text{Li}^+$  y un  $\text{Ta}^{5+}$ , y está formada por cadenas de octaedros que comparten las caras a lo largo del eje polar C. Los cationes de la red ocupan dos tercios de los sitios octaédricos formados por los oxígenos en un arreglo compacto hexagonal, de acuerdo a la siguiente secuencia: Li-Ta, sitio vacante, Li-Ta, - sitio vacante, Figura III-2.

Después de esta descripción de la estructura, se puede concluir que existen tres tipos de sitios en estas redes: el del Li, Ta y una vacancia estructural.

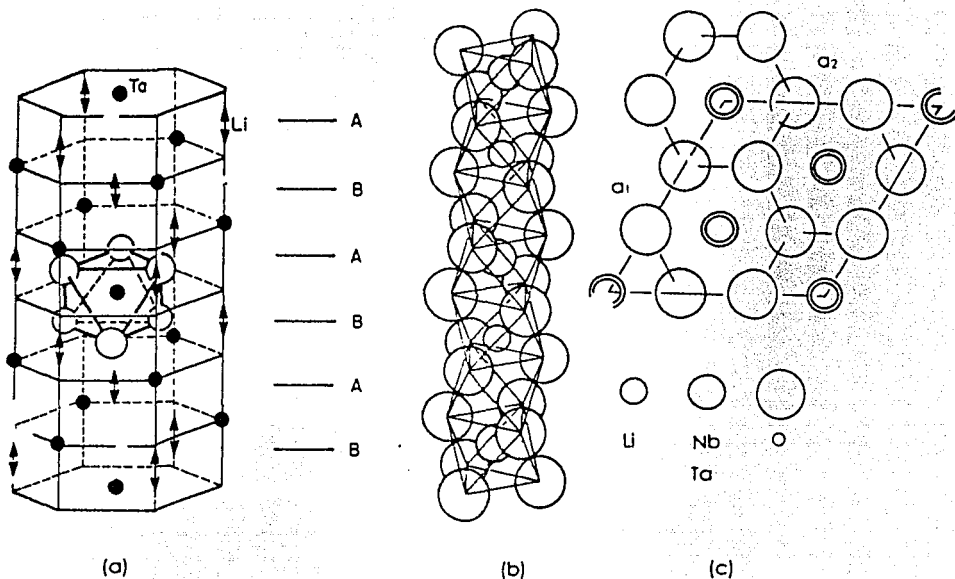


FIG. III-2. Estructura de  $\text{LiNbO}_3$  y  $\text{LiTaO}_3$ .  
 (a) Capas de aniones en estructura compacta hexagonal.  
 (b) Secuencia de octaedros distorsionados a lo largo del eje polar C.  
 (c) Contenido idealizado de una celda unitaria, visto desde el eje C.

En el sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ , existe una región de solución sólida de la fase  $\text{LiTaO}_3$  (Figura III-3) en el intervalo de 46 a 50.4% de  $\text{Li}_2\text{O}$ , así como una composición de fusión congruente:  $(\text{Li}_2\text{O})_{48} (\text{Ta}_2\text{O}_5)_{52}$  para monocristales de  $\text{LiTaO}_3$ . El hecho de que esta fase exista en solución sólida significa que la relación  $\text{Li}/\text{Ta}$  puede variar, dentro de un intervalo límite, conservándose la misma estructura.



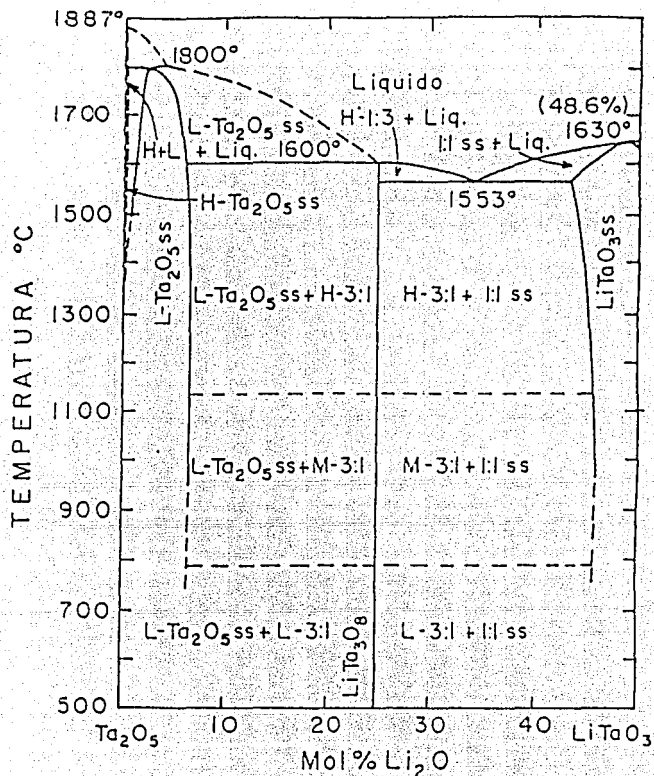


FIG. III-3. Diagrama binario del sistema  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ - $\text{LiTaO}_3$

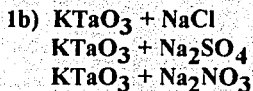
El exceso o deficiencia de Li implica la creación de defectos en las mismas redes, cuyas posiciones en la red estructuralmente no han sido determinadas. Al formar monocristales de  $\text{LiTaO}_3$ , estos crecen con una composición no estequiométrica, deficiente en Li, correspondiente a la composición de la fusión congruente. Además dependiendo del control llevado a cabo durante el crecimiento del cristal, el contenido de litio puede variar de sección en sección produciendo materiales con diferentes relaciones Li/Ta y por lo tanto diferentes tipos de defectos asociados.

El  $\text{LiTaO}_3$  ha sido estudiado considerablemente en los últimos años, debido a las interesantes propiedades ópticas y eléctricas (piezoelectricidad, piroelectricidad, ferroelectricidad) que presenta. Por estas propiedades, este compuesto tiene un gran número de aplicaciones tecnológicas, como por ejemplo se utiliza como guía de onda, en aplicaciones de electroóptica, acustoóptica y óptica no lineal; además puede ser usado en dispositivos ópticos de conversión de luz no-visible en visible cuando se encuentra en solución sólida con iones de tierras raras, siendo actualmente ésta una de sus propiedades más interesantes. Al entrar en la red los iones de tierras raras, como se mencionó anteriormente, estos pueden ocupar los sitios del Li, el de Ta o el sitio vacante de las cadenas de octaedros que componen la celda. Existe un gran número de estudios en donde se ha intentado determinar los sitios que ocupan los cationes huéspedes, en especial los trivalentes, en estas redes<sup>38-42</sup>.

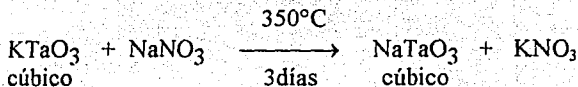
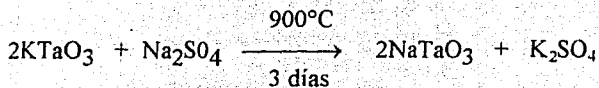
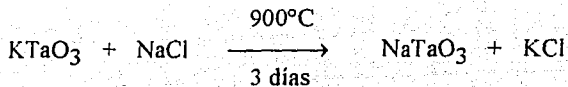
Por las características de la estructura, un ligero cambio en la estequiometría provoca defectos en la red, esto significa aumentar el número de sitios y complica el problema de la determinación de los sitios de los cationes huéspedes.

Al sintetizar por reacción en estado sólido el  $\text{LiTaO}_3$ , se necesitan temperaturas del orden de 900 a 1000°C y 48 horas de tiempo de reacción. El Li es un catión muy volátil y se corre el riesgo de obtener un producto fuera de la estequiometría deseada. Por esta nueva ruta de intercambio iónico la reacción se efectúa a 700°C y sólo en 15 minutos.

Como continuidad de este trabajo, se propone caracterizar el  $\text{LiTaO}_3$  obtenido, para determinar su estequiometría y utilizarlo como base para estudios posteriores de soluciones sólidas con tierras raras.



En cada una de las tres reacciones indicadas anteriormente, ocurre una reacción de intercambio iónico en donde se substituyen los iones  $\text{K}^+$  por iones  $\text{Na}^+$ , el compuesto formado es  $\text{NaTaO}_3$  cuyo patrón de difracción de rayos X indica que es isoestructural con el  $\text{KTaO}_3$  (sistema cúbico). Las reacciones con  $\text{NaCl}$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ocurren a 900°C durante 3 días; mientras que la que se lleva a cabo con  $\text{NaNO}_3$  ocurre a 350°C en el mismo tiempo que en las anteriores reacciones.



El  $\text{NaTaO}_3$  tiene estructura de perovskita distorsionada<sup>43</sup>, los óxidos tipo perovskita se han estudiado por el interés en sus propiedades eléctricas, ferroelectricidad y conductividad, y por sus propiedades ópticas. Contrariamente a la estructura de la ilmenita, la perovskita presenta una simetría pseudo cúbica con sitios definidos y estructura estequiométrica. Esto evita los problemas que presenta el  $\text{LiTaO}_3$  y hace interesante el estudio de luminiscencia cuando está en solución sólida con cationes de tierras raras.

El  $\text{NaTaO}_3$  presenta polimorfismo a altas temperaturas<sup>44</sup>, esta es otra faceta interesante que puede estudiarse al sintetizar  $\text{NaTaO}_3$  por esta ruta y que se propone como continuidad de este trabajo.

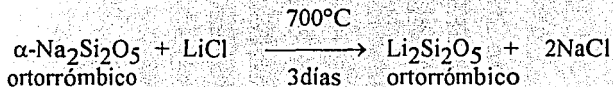
### 1c) $\text{K}\alpha\text{TaO}_3 + \text{LiNO}_3$

No ocurre reacción.

## 2) Reacciones efectuadas con $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$

### 2a) $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + \text{LiCl}$

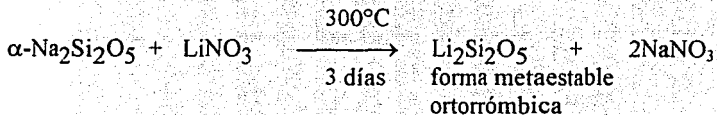
Esta reacción ocurre a una temperatura de  $700^\circ\text{C}$  durante 3 días, existe intercambio iónico en donde se substituyen los iones  $\text{Na}^+$  por iones  $\text{Li}^+$  :



Se obtiene la forma estable  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , cuya estructura se describirá en la siguiente sección.

### 2b) $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + \text{LiNO}_3$

Esta reacción se lleva a cabo a una temperatura de  $300^\circ\text{C}$  durante 3 días. En esta reacción se obtiene una fase metaestable de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  que es diferente de la forma estable de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  conocida. La forma metaestable de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  es estructuralmente similar a la de  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ .



La forma estable del  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  es bien conocida <sup>46</sup>. Los iones de litio están coordinados en forma tetraédrica con cuatro átomos de oxígeno. Esta estructura está relacionada con la de la petalita  $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ . La proyección esquemática de la estructura se ilustra en la Figura III-4.

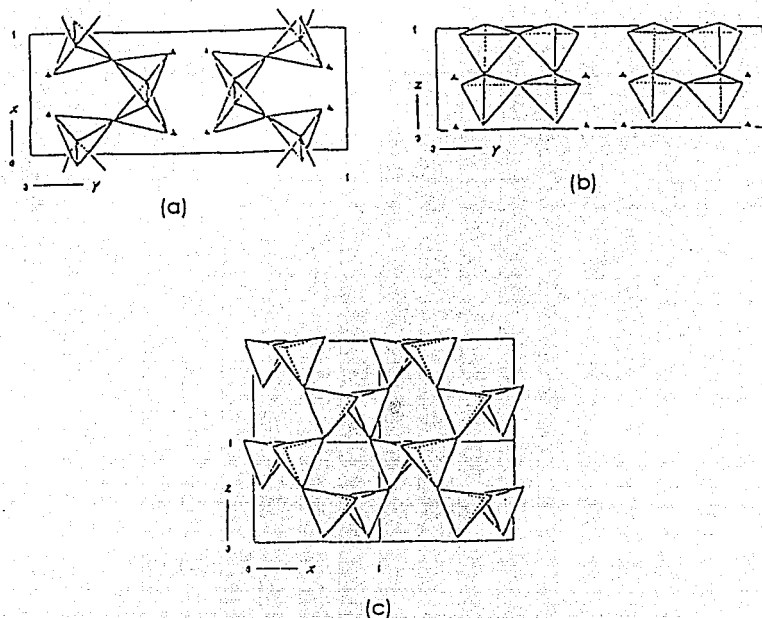


FIG. III-4 proyección esquemática de la estructura de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  en los planos a) (001), b) (010), c) (010)

Por esta ruta se obtuvo una nueva fase metaestable de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . El patrón de polvos indexado mostró claramente que la celda unitaria y grupo espacial difieren de la forma estable del  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , por lo que se realizó una investigación completa acerca de su estructura.

Para la resolución de la estructura, se crecieron cristales de  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  por recristalización de la forma vítrea de la misma composición a 1073 K durante 14 horas. El material cristalizado en forma de pastilla se sumergió en  $\text{LiNO}_3$  a 573 K por 3 días, después la pastilla se lavó con agua y se secó en un horno a 473 K. De estos fragmentos se seleccionó el monocristal (0.5 x 0.3 x 0.15 mm) para su estudio. La estructura cristalina se resolvió por difracción de rayos X en monocristales, utilizando un difractómetro Nicolet P3 con monocromador de grafito, este trabajo se realizó en colaboración con la Universidad de Aberdeen, Escocia.

La estructura se presenta en la Figura III-5a, donde se puede apreciar una proyección de hojas de silicatos de la forma metaestable del  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  vistas a lo largo del eje *b*, que muestran claramente las hojas corrugadas de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  que corren paralelos a la dirección "a". Las esquinas de los tetraedros representan los átomos de oxígeno de  $\text{SiO}_4$ . Los átomos de silicio no se muestran.

Los círculos representan átomos de litio. Los tetraedros descansan sobre una cara conteniendo tres átomos de oxígeno, aproximadamente en forma paralela al plano *xz*, el cuarto átomo de oxígeno está sustituido arriba o abajo de este plano. En las cuatro esquinas de los tetraedros, el cuarto átomo de oxígeno está situado encima del plano de los otros tres, de otra manera este estaría situado por debajo de este plano.

La configuración de hojas adyacentes en la dirección "c" están relacionadas por un plano *c*-deslizado perpendicular a "b", de aquí los tetraedros  $\text{SiO}_4$  en hojas adyacentes parecen apuntar en direcciones opuestas, Figura III-5a.

Los átomos de Li están localizados entre las hojas y están coordinados a tres átomos de oxígeno de una hoja y un átomo de oxígeno de la otra.

Las distancias y ángulos de enlace son razonables para litio y silicio en coordinación tetraédrica <sup>47,48</sup>.

Si se compara esta estructura y sus dimensiones de celda con la del  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  ( $a=6.409$  (2),  $b=15.422$  (4),  $c=4.896$  (2) Å <sup>45</sup> se observa que mientras *b* y *c* son sólo un poco menores, porcentualmente hablando, *a* es aproximadamente 15 % menor en la estructura de la fase metaestable  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Las consecuencias estructurales son que las hojas de silicato exhiben una configuración más apretada en la dirección "a". Esto causa que la coordinación del Li sea tetraédrica mientras que la del Na en el  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  es cercana a una coordinación de cinco <sup>45</sup>.

Cabe señalar que cada uno de los tres átomos de oxígeno cristalográficamente independientes tienen su propia y única coordinación con los átomos de Li y Si. Los átomos de O que puentean, O (1) y O (3), están lineal y trigonalmente coordinados respectivamente, mientras que el átomo de oxígeno terminal, O (2) está tetraédricamente coordinado.

La configuración en láminas del silicato de la forma metaestable del  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , Figura III-5a, difiere de la configuración de la forma estable  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , Figura III-5b. En esta red, los tetraedros están colocados, como en la forma metaestable, con una cara conteniendo tres átomos de oxígeno aproximadamente paralela al plano *xy*. La diferencia sin embargo, radica en la posición del cuarto átomo de oxígeno, el cual está siempre situado encima del plano de los otros tres. Entonces los tetraedros apuntan en la misma dirección. Las hojas del silicato presentan la misma orientación y están simplemente relacionados por un centro C.

Esta diferencia significativa en la geometría de las hojas de silicato en las formas estable y metaestable del  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  se refleja en la estabilidad cinética de la forma metaestable, la cual no muestra evidencia de descomposición o transformación a la forma estable a temperaturas inferiores a 673 K.

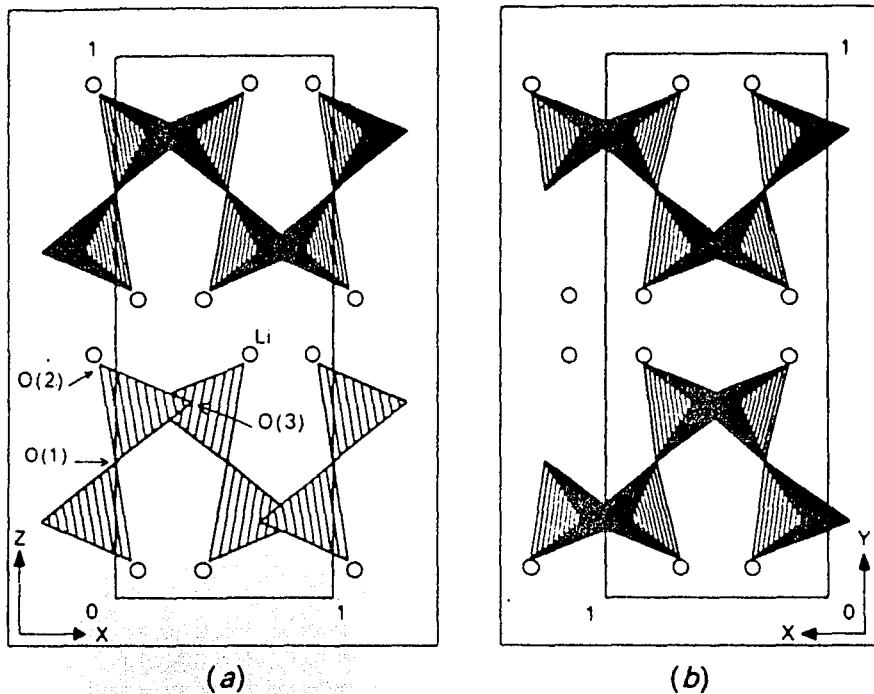
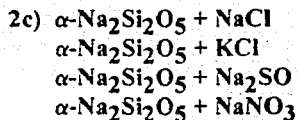


FIG. III-5

- a) Proyección de la estructura de la fase metaestable  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  en el plano (010).
- b) Proyección de la estructura de la fase metaestable  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  en el plano (001).



No ocurre reacción.

### 3) Reacciones efectuadas con $\gamma\text{-NaAlO}_2$

El polimorfismo de  $\text{NaAlO}_2$  es conocido, ambas estructuras  $\beta$  y  $\gamma$  y la relación que existe entre ellas ya está estudiada <sup>49,50</sup>. Esta relación puede describirse como un mecanismo topotáctico simple.  $\beta\text{-NaAlO}_2$  tienen estructura de la wurtzita, con los cationes ordenados en los sitios tetraédricos.

En la figura III-6, se presentan ambas formas polimórficas. Una manera de describir ambas estructuras es considerar una red de tetraedros unidos, en la forma  $\beta$ , cada tetraedro comparte cada vértice con otros tres tetraedros y todos ellos apuntan en la misma dirección. En la forma  $\gamma$  la mitad de los tetraedros apuntan en dirección opuesta a la otra mitad. La relación entre ambas formas es muy simple, si los tetraedros que apuntan hacia abajo en la forma  $\gamma$  pudieran invertirse a través de sus bases, pero sin ningún movimiento de los oxígenos, esto generaría la estructura  $\beta$ . En realidad, los iones oxígeno y la mitad de los cationes no se mueven, mientras que los otros cationes se mueven de un sitio tetraédrico al siguiente, en el nivel próximo, pero invertido. En realidad, el tetraedro siempre está presente y lo que sucede es que este tetraedro puede estar ocupado o vacío.

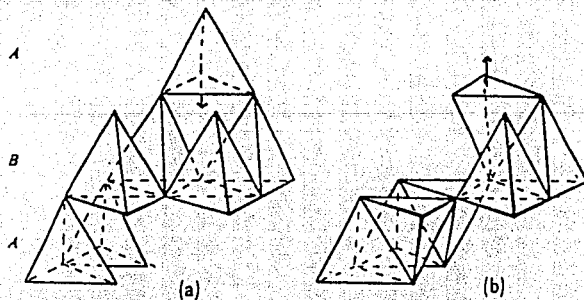
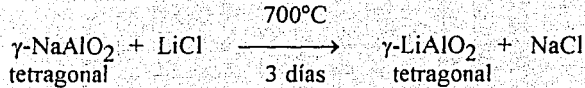


FIG. III-6 Relación esquemática estructural entre  $\beta\text{-NaAlO}_2$  (a) y  $\gamma\text{-NaAlO}_2$  (b). A, B se refieren al la secuencia del empaquetamiento hexagonal.



### 3a) $\gamma\text{-NaAlO}_2 + \text{LiCl}$

En esta reacción se lleva a cabo un simple intercambio iónico en donde se substituyen los iones  $\text{Na}^+$  por iones  $\text{Li}^+$ . La reacción ocurre a  $700^\circ\text{C}$  durante 3 días.



$\text{LiAlO}_2$  presenta tres estructuras polimórficas. La forma  $\alpha$  se prepara por reacción en estado sólido, a presión atmosférica.

La estructura del polimorfo  $\gamma\text{-LiAlO}_2$  consiste en un arreglo infinito tridimensional de tetraedros distorsionados con los átomos de aluminio y litio en el centro y los oxígenos en los vértices. Cada tetraedro comparte una de sus orillas con otro tetraedro de diferente clase y cada vertice de todos los tetraedros está compartido con dos tetraedros adicionales, uno de cada clase. Cada átomo de oxígeno está compartido con cuatro tetraedros, dos con el aluminio en el centro y dos con el litio en el centro. Se obtendría el mismo esquema si se dibujara a los aluminios y a los litios en los vértices y a los oxígenos en los centros. Esto es, en esta estructura cada átomo está coordinado tetraédricamente<sup>51</sup>. La estructura es similar a la del polimorfo  $\gamma\text{-NaAlO}_2$  pero con diferentes sitios tetraédricos ocupados.

El interés en este polimorfo radica en el uso en reactores nucleares como generador de tritio <sup>52,53</sup>.

Un estudio reciente<sup>54</sup>, mostró que la estructura cristalina depende de la técnica de preparación utilizada y de la temperatura de reacción, por lo que se propone una caracterización cristalográfica de la fase  $\gamma$  obtenida por esta ruta de intercambio iónico.

Del  $\text{LiAlO}_2$ , se reportan tres polimorfos,  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , existe una controversia en la literatura acerca de la nomenclatura de estos, si consideramos al  $\text{LiAlO}_2$  un óxido tetraédrico, la forma  $\gamma$  corresponde a la descrita anteriormente, es decir es el polimorfo sintetizado a presión atmosférica, con estructura tetragonal. Las otras dos formas se obtienen a altas presiones. Sin embargo Chang y Margrave<sup>55</sup>, proponen llamar  $\alpha$  al polimorfo obtenido a presión atmosférica y  $\beta$  y  $\gamma$  a los sintetizados a presiones altas con estructuras monoclinica y hexagonal respectivamente.

En este trabajo se utilizará la nomenclatura convencional que es la que maneja la JCPDS al reportar los patrones de difracción, y esta es:

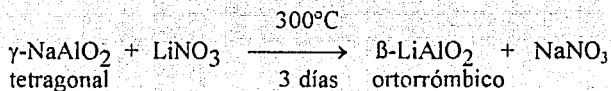
$\alpha$ -LiAlO<sub>2</sub> estructura hexagonal, con los cationes en coordinación octaédrica y sintetizada a 25 kbars y 530°C.

$\beta$ -LiAlO<sub>2</sub> estructura monoclinica, con los cationes en coordinación tetraédrica y octaédrica y sintetizada a 18- 35 kbars y 370°C

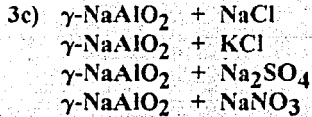
$\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> estructura tetragonal , sintetizada a 1000°C por reacción en estado sólido.

### 3b) $\gamma$ -NaAlO<sub>2</sub> + LiNO<sub>3</sub>

La reacción se realiza a una temperatura de 300°C durante 3 días, ocurre un intercambio iónico en donde se reemplazan los iones Na<sup>+</sup> por iones Li<sup>+</sup>. El compuesto que se obtiene es  $\beta$ -LiAlO<sub>2</sub> el cual es estable a bajas temperaturas.



Como se describió anteriormente, este es un polimorfo de alta presión. Se han propuesto métodos alternativos de síntesis como por ejemplo, variando las cantidades molares en el sistema LiOH-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NaOH <sup>56</sup>. Por reacción en estado sólido se necesitan altas presiones, por lo que la ruta propuesta de intercambio iónico es una excelente alternativa para obtener polimorfos en condiciones más suaves de presión y temperatura. Por sus usos en reactores nucleares y por la influencia de las condiciones de reacción en la estructura cristalina del polimorfo  $\gamma$ , con esta accesible ruta de síntesis haría posible un estudio cristalográfico más detallado para comprender y mejorar las propiedades del compuesto en sus formas  $\beta$  y  $\gamma$ .



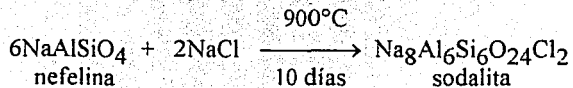
En ningún caso de éstos ocurre reacción con la sal, simplemente ocurre una transformación de fase al pasar el  $\gamma\text{-NaAlO}_2$  a  $\beta\text{-NaAlO}_2$ ; la temperatura de transformación es de  $470^\circ\text{C}$  que ocurre de manera reversible.

#### 4) Reacciones efectuadas con $\text{NaAlSiO}_4$

El  $\text{NaAlSiO}_4$  presenta varias formas polimórficas, la nefelina y la carnegita en sus formas alta y baja. La nefelina, que es el polimorfo utilizado en esta reacción, tiene una estructura derivada de la tridimita, reemplazando la mitad de los iones de silicio por iones de aluminio e introduciendo los cationes alcalinos, en este caso  $\text{Na}^+$ , para preservar la neutralidad. Las estructuras de la carnegita y de la eucryptita ( $\text{LiAlSiO}_4$ ), se relacionan de manera similar con la cristobalita y el cuarzo respectivamente<sup>57</sup>.



La reacción entre estos compuestos se lleva a cabo a una temperatura de  $900^\circ\text{C}$  durante 10 días, el compuesto formado es la fase mineral sodalita:



La sodalita es un silicato que por su estructura se clasifica dentro de la familia de las ultramarinas <sup>58</sup>, estos son silicatos coloridos que se usan en pigmentos, el mineral conocido como lapis lazuli es del mismo tipo, la sodalita es incolora, pero por la similitud de las estructuras, se clasifica dentro de esta familia. La red está formada por tetraédros (Si,Al)O<sub>2</sub> con los iones positivos en los sitios intersticiales. Una característica de los cristales de este grupo es que contienen iones negativos, en este caso Cl<sup>-</sup>. Como los feldespatos y en contraste con las zeolitas, las ultramarinas son anhidras. La ultramarina, la noselita y la heovita son algunos ejemplos de este grupo. Escencialmente estos compuestos tienen la misma red, formada por tetraédros unidos, Figura III-7.

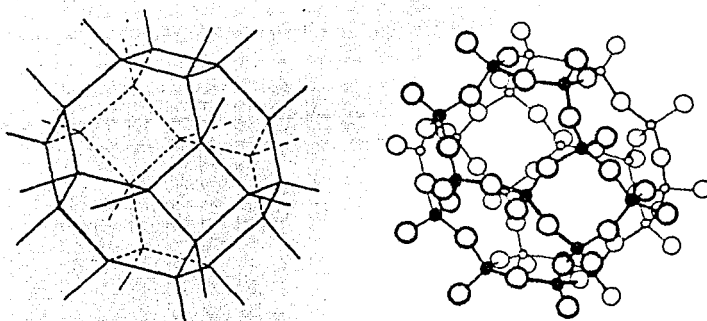


FIG. III-7 Malla de tetraedros de SiO<sub>4</sub> unidos, los cuales son la base de la estructura de las ultramarinas.

La estructura refinada de la sodalita <sup>59</sup> reporta que los átomos de Si y Al están ordenados en la red. Como en las zeolitas, es posible intercambiar estos iones por otros. Por ejemplo, la sodalita que contiene iones de Cl<sup>-</sup>, se convierte en noselita calentando en sulfato de sodio fundido.

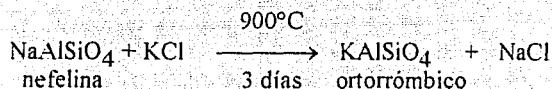
De esta manera se pueden preparar varios ultramarinos conteniendo iones como  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Ag}^+$  en lugar de  $\text{Na}^+$  y con Se o Te reemplazando al S. Con estos reemplazamientos se pueden obtener a partir de cristales incoloros una amplia gama de materiales coloridos, desde el amarillo, rojo, violeta y azul.

Con este método de obtener sodalita puede continuar una investigación de esta familia de compuestos realizando varios intercambios, que no se limitarían a esta familia, sino se pueden extender a la familia de las zeolitas con otras propiedades y aplicaciones no menos interesantes.

#### 4b) $\text{NaAlSiO}_4 + \text{KCl}$

En esta reacción ocurre un intercambio iónico en donde se substituyen los iones  $\text{Na}^+$  por  $\text{K}^+$ .

La reacción se efectúa a una temperatura de  $900^\circ\text{C}$  durante 3 días:



#### 4c) $\text{NaAlSiO}_4 + \text{LiCl}$

La reacción entre estos compuestos se lleva a cabo a  $700^\circ\text{C}$  durante 3 días. Al estudiar el patrón de difracción de rayos X del producto obtenido, se encontró que se había obtenido una nueva fase, ya que el patrón de difracción no correspondía con ningún compuesto conocido.

#### 4d) $\text{NaAlSiO}_4 + \text{LiNO}_3$

Esta reacción ocurre a una temperatura de  $300^\circ\text{C}$  durante 6 días. El patrón de difracción del compuesto obtenido corresponde a una fase que no se encuentra reportada en la literatura.

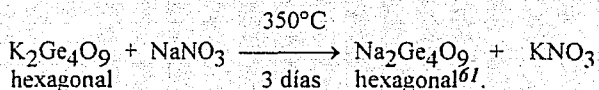
Una continuidad en el trabajo es la resolución de la estructura cristalina de estas fases nuevas, que pueden ser fases metaestables de uno de los silicatos de sodio y litio ya reportados, o fases con estequiometría diferente a las fases reportadas. De hecho la caracterización cristalográfica de estas fases se está realizando en nuestro grupo de trabajo, por difracción de rayos X por el método de polvos.

### 5) Reacciones efectuadas con $K_2Ge_4O_9$

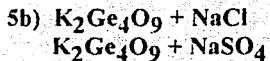
Un reporte reciente <sup>60</sup>, muestra que es necesario un estudio mas profundo del diagrama binario  $Na_2O-Ge_2O$  ya que varias de las fases de este sistema se usan para sintetizar compuestos vidrio-cerámicos. Debido a este interés, se espera que ocurra un intercambio K-Na y que se obtengan compuestos de este sistema binario.

#### 5a) $K_2Ge_4O_9 + NaNO_3$

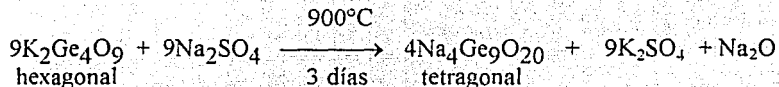
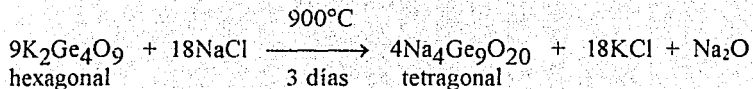
La reacción se lleva a cabo a una temperatura de  $350^\circ C$  durante 3 días, ocurre un intercambio iónico en donde se substituyen los iones  $K^+$  por iones  $Na^+$  :



La síntesis del  $K_2Ge_4O_9$  es por reacción en estado sólido<sup>62</sup>.



Estas reacciones ocurren a una temperatura de 900°C durante 3 días. En ambas reacciones se lleva a cabo un intercambio iónico con cambio de estructura:

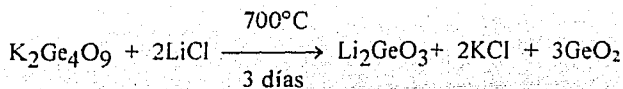


Este compuesto se prepara por el método hidrotérmico por reacción del óxido de germanio y del hidróxido de sodio en agua a 200°C y a 12 bar.<sup>63</sup> Otro trabajo <sup>64</sup>, reporta la síntesis mezclando los óxidos de Ag, Na y Ge y calentando en un tubo de oro sellado por 17 días a 300°C y 2 kbar. Por lo que las condiciones del método de intercambio iónico, representan una ventaja en la síntesis de este compuesto.



El sistema binario Li<sub>2</sub>O-GeO<sub>2</sub> contiene varios compuestos cristalinos con propiedades interesantes. El Li<sub>2</sub>GeO<sub>3</sub> es un cristal piezoeléctrico, el Li<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub>O<sub>15</sub> es ferroeléctrico y así como el monocristal LiNaGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, por lo que existe interés en el estudio de las propiedades físicas de las soluciones sólidas de Li<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>9</sub> <sup>65</sup>. Este intercambio iónico se realizó con la expectativa de obtener alguna de estas fases.

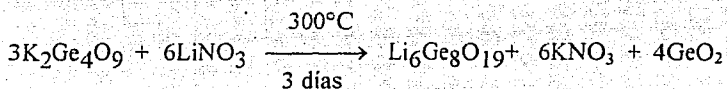
En esta reacción se realiza un cambio estructural al efectuarse el intercambio iónico entre los iones K<sup>+</sup> y los iones Li<sup>+</sup>, llevándose a cabo una sustitución completa:



Se obtuvo el piezoeléctrico  $\text{Li}_2\text{GeO}_3$ . La estructura de esta fase puede describirse como la de una superestructura de la wurtzita distorsionada, con los oxígenos en un arreglo compacto hexagonal y los cationes ordenados en conjuntos de sitios tetraédricos distorsionados.

#### 5d) $\text{K}_2\text{Ge}_4\text{O}_9 + \text{LiNO}_3$

La reacción se lleva a cabo a  $300^\circ\text{C}$  durante 3 días, ocurre un intercambio iónico con cambio estructural en el producto obtenido:



### 6) Reacciones efectuadas con $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$

El estudio de la síntesis, descomposición y estabilidad las sales de metales alcalinos de titanatos es de interés por su utilidad en la extracción de titanio de sistemas de sales complejas fundidas como por ejemplo de escorias titanoferosas fundidas. Principalmente en la concentración del titanio en la fase de separación del proceso. También es posible realizar una extracción selectiva de las escorias utilizando las sales fundidas apropiadas como solventes<sup>26</sup>.

#### 6a) $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 + \text{LiCl}$ $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 + \text{LiNO}_3$

En ambas reacciones se efectúa un intercambio iónico en donde los iones  $\text{Li}^+$  substituyen a los iones  $\text{K}^+$  :





RESUMEN DE REACCIONES EFECTUADAS ENTRE ÓXIDOS COMPLEJOS Y SALES FUNDIDAS

+	KTaO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	NaAlSiO <sub>4</sub>	α-Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	γ-NaAlO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> Ge <sub>4</sub> O <sub>9</sub>
NaCl	NaTaO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub> +mezcla de fases	sodalita*	vidrio	---	Na <sub>4</sub> Ge <sub>9</sub> O <sub>20</sub>
KCl	---	K <sub>2</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>9</sub> + K <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub>	KAlSiO <sub>4</sub>	----	---	---
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaTaO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub> + mezcla de fases	---	---	---	Na <sub>4</sub> Ge <sub>9</sub> O <sub>20</sub>
NaNO <sub>3</sub>	NaTaO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>9</sub> + Na <sub>2</sub> Ti <sub>9</sub> O <sub>19</sub>	----	----	---	Na <sub>2</sub> Ge <sub>4</sub> O <sub>9</sub>
LiCl	LiTaO <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub>	fase nueva	Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	γ-LiAlO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> GeO <sub>3</sub>
LiNO <sub>3</sub>	---	Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub>	fase nueva	Li <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> fase nueva metaestable	β-LiAlO <sub>2</sub>	Li <sub>6</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>19</sub>

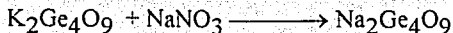
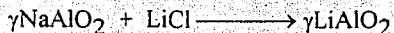
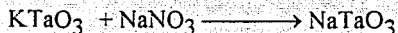
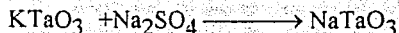
\* Na<sub>8</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>

#### IV- CONCLUSIONES

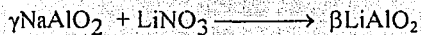
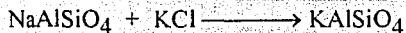
El trabajo experimental desarrollado en la presente tesis demuestra que por medio del método de química suave de intercambio iónico, es posible:

- a) Sintetizar compuestos conocidos a temperaturas menores y tiempos de reacción mas cortos que en el método de reacción directa por estado sólido.
- b) Obtener nuevas fases metaestables que no se pueden preparar por el método de reacción directa.
- c) Obtener polimorfos que se habían obtenido a altas presiones atmosféricas.
- d) Obtener nuevos sólidos con arreglos estructurales diferentes que abren toda una gama de posibilidades de estudio de nuevas propiedades y aplicaciones de estos materiales.

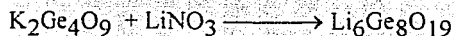
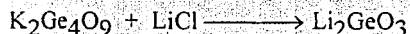
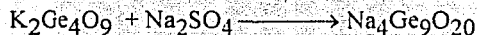
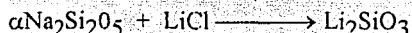
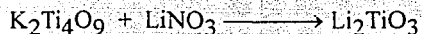
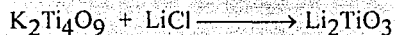
En resumen, se efectuaron seis reacciones de intercambio en donde el producto es isoestructural con el óxido complejo del cual se partió:



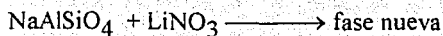
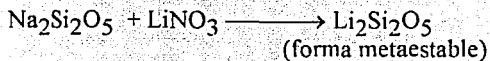
Se observó un cambio estructural en tres de las reacciones de intercambio iónico:



Se obtuvieron compuestos diferentes en siete de las reacciones:



Se sintetizaron tres fases nuevas:



Como continuidad de este trabajo se propone:

1. La resolución de las estructuras cristalinas de las nuevas fases encontradas de acuerdo con los resultados previos del análisis de los patrones de difracción de rayos X.
2. El estudio de los polimorfos de alta presión obtenidos por este método
3. El estudio cristalográfico del  $\text{LiTaO}_3$  obtenido.
4. Estudio del polimorfismo de  $\text{NaTaO}_3$
5. Considerar este método como una alternativa real en la síntesis de compuestos cerámicos.

## BIBLIOGRAFÍA

- 1) M. Sato, J. Abo y T. Jin. Structure examination of  $\text{NaLaNb}_2\text{O}_7$  synthesized by soft chemistry.  
Solid State Ionics, Diffusion and Reactions. **57**, 3-4, 285, (1992)
- 2) P. Fragnaud, E. Prouzet y R. Brec. Structural study of room temperature synthesized nikel thiophosphate.  
Journal of Materials Research. **7**, 7, 1839, (1992).
- 3) P. Ganal, W. Olberding y T. Butz. Soft chemistry induced host metal coordination change from octahedral to trigonal prismatic in  $\text{1T-TaS}_2$ .  
Solid State Ionics, Diffusion and Reactions. **59**, 3-4, 313, (1993).
- 4) F. Portemer, M. Sundberg, L. Kihlberg y M. Figlarz. Homologues of  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  in the Mo-W-O system prepared by soft chemistry.  
J. Solid State Chemistry. **103**, 2, 403, (1993).
- 5) J. L. Warren y T. H. Geballe  
Mater. Sci. Engg. **50**, 149, (1981).
- 6) A. R. WEST. Solid state chemistry and its applications. Ed. Willey (1984).
- 7) J. Gopalakrishnan. Preparative solid state chemistry. Recent developments.  
Proc. Indian Acad. Sci. **93**, 421, (1984).
- 8) A. Wold. The preparation and characterization of materials.  
J. Chem. Ed. **57**, 531, (1980).
- 9) J. M. Honing y Rao C. N. R. (eds). Preparation and characterization of materials. New York: Academic Press. (1981).
- 10) E. Wang, J. M. Tarascon, S. Colson y M. Tsai. Li insertion and ion exchange reactions in the conducting  $\text{Tl}_2(\text{M}, \text{Ti})_8\text{O}_{16}$  phases with hollandite-type structure.  
Journal of the Electrochemical Society. **138**, 1, 166, (1991).

- 11) L. Brewer.  
Journal Chemical Education. **35**, 153, (1958).
- 12) W. A. England, J. B. Goodenough y P. J. Wiseman. Ion exchange reactions on mixed oxides.  
J. Solid State Chemistry. **49**, 289, (1983).
- 13) J. B. Goodenough, H. Y. Hong y J. A. Kafalas.  
Mater. Res. Bull. **11**, 303, (1976).
- 14) W. H. McCarroll, C. Darling y G. Jakubicki. Synthesis of reduced complex oxides of molibdenum by fused salt electrolysis.  
J. Solid State Chemistry. **48**, 189, (1983).
- 15) C. C. Torardi y R. E. McCarley.  
J. Am. Chem. Soc.. **101**, 3963, (1979).
- 16) J. P. Giroult, M. Goreaud, P.H. Labbe y B. Reveau  
Acta Crystallog. **B36**, 2570, (1980).
- 17) D. W. Johnson Jr.  
Am. Ceram. Soc. Bull. **60**, 221, (1981).
- 18) B. Gerand, G. Nowogroki, J. Guenot y M. Figlars.  
Structural study of a new hexagonal form of tungsten trioxide.  
J. Solid State Chemistry **29**, 429, (1979).
- 19) Longo J. M. y Horowitz H. S.  
Preparation and characterization of materials (eds)  
J. M. Honing and C. N. R. Rao. New York: Academic Press (1981).
- 20) D. W. Murphy y P. A. Christian.  
Science **205-651**, (1979).
- 21) M. S. Whittingham y R. R. Chianelli  
J. Chem. Ed. **57**, 569, (1980).
- 22) G. C. Farrington y J. L. Briant  
Mat. Res. Bull. **13**, 763, (1978).

- 23) A. Reisman, F. Holtzberg, M. Berkenblit y M. Barry. Reactions of the group VB pentoxides with alkali oxides and carbonates III. Thermal and X-ray phasediagrams of the system  $K_2O$  or  $K_2CO_3$  with  $Ta_2O_5$ . *J. Inorg. Chem.* **78**, 4514, (1956).
- 24) R. Marchand, L. Brohan y M. Tournoux.  $TiO_2$  (B) a new form of titanium dioxide and the potassium octatitanate  $K_2Ti_8O_{17}$ . *Mat. Res. Bull.* **15**, 1129, (1980).
- 25) A. J. Esteal y D. J. Udy. Unit cell parameters of potassium metatitanate and potassium tetratitanate, and the thermal decomposition of potassium hexafluorotitanate. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **35**, 3956, (1973).
- 26) A. J. Esteal y D. J. Udy. Preparation and properties of potassium titanates. *High Temperature Science.* **4**, 487, (1972).
- 27) K. L. Berry, V. D. Aftandilian, W. W. Bilbert, E. P. H. Meibohm y H. S. Young. Potassium tetra- and hexatitanates. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **14**, 231, (1959).
- 28) O. Schmitz-DuMont y H. Rckhard. Zur Kenntnis der Alkalititanate. *Monatshefte fur Chemie* **90**, 134, (1959).
- 29) A. Reid y A. E. Reingwood. High pressure  $NaAlO_2$  and  $NaFeO_2$  isotype. *J. Inorg. Chem.* **7**, 443, (1978).
- 30) F. S. Pettit, E. H. Randklev y E. J. Fleten. Formation of  $NiAl_2O_4$  by solid state reaction. *J. Am. Ceramic Society.* **49**, 199, (1966).
- 31) K. J. Range y A. Willigallis. Mineralogisches Institute, Freie Universitat, Berlin Germany (1964).
- 32) J. V. Smith y O. F. Tuttle. The nepheline-kalssite system. I. X-Ray data for the crystalline phases. *American Journal of Science* **255**, 282, (1957).



- 33) R. G. Coleman y J. R. Clark. Pyroxenes in the blueschist facies of California. *American Journal of Science*. **266**, 43, (1968).
- 34) E. A. Weaver y C. T. Li. Growth of complex oxide single crystals from fluorite melts. *J. Am. Ceramic Society*. **52**, 335, (1969).
- 35) G. Blasse y L. H. Brikner. *Mat. Res. Bull.* **24**, 363, (1989).
- 36) B. T. Matthias y J. P. Remuka. *Phys. Rev.* **76**, 1886, (1949).
- 37) S. C. Abrahams, J. M. Reddy y J. L. Bernstein. *J. Phys. Chem. Solids*. **27**, 997, (1966).
- 38) V. K. Semenchenko, I. T. Bodar y V. P. Yurimichev. *Opt. Spectroscop (U.R.S.S.)* **54**, 405, (1983).
- 39) V. E. Vasil'ev, B. B. Ped'ko, y V. M. Rudyak. *Sov. Phys. Solid State* **29**, 1474, (1987).
- 40) G. I. Malovichko, V. G. Grachev y S. N. Lukins. *Sov. Phys. Solid State* **28** (4) 553, (1986).
- 41) V. G. Grachev, G. I. Malovichko y V. V. Troitskii. *Sov. Phys Solid State* **29** (2) 349-350, (1987).
- 42) D. F. Baisa y A. V. Boby1. *Sov. Phys Solid State* **27**(2) 313, (1985).
- 43) M. Ahtee y L. Unonius. *Acta Cryst* **A33**, 150, (1977).
- 44) A. Aleksandrowicz y A. K. Wójcik. *Ferroelectrics* **99**, 105, (1989).
- 45) Pant, A. K. y Cricshank, D.W. J. *Acta Cryst* **B24**, 13, (1968).

- 46) F. Libeau.  
Acta Cryst **14**, 389, (1961).
- 47) F. Libeau. Acta Cryst. Structural chemistry of silicates. Structure, Bonding and Classification. Berlin, Heidelberg, New York, Tokio: Springer-Verlag. (1985).
- 48) R. D. Shanon, y C. T. Prewitt.  
Acta Cryst **B25**, 925, (1969).
- 49) A. R. West.  
Nature, **249**, 5454, (1974).
- 50) A.R.West.  
Zeits Krist, **141**, 422, (1975).
- 51) M. Marezio.  
Acta Cryst., **19**, 396, (1965).
- 52) J.P. Kopasz, C. A.Seils y C.E. Johnson.  
J. Nucl. Mat. **191**, 231, (1992).
- 53) H.G. McWhinney y W.D. James.  
J. Nucl. Mat. **203**, 43, (1993).
- 54) J. Jimenez-Becerril, P. Bosch y S. Bulbulian.  
J. of Nucl. Mat., **185**, 3, 304, (1991).
- 55) C.H.Chang y J.L. Margrave.  
J. Am. Chem. Soc. **90**, 2020, (1968).
- 56) G.Saeki y A.Watanabe.  
J. Ceramic Society of Japan, **101**, 5, 593, (1993).
- 57) R.C.Evans. An Introduction to Crystal Chemistry , Second Edition Cambridge University Press.
- 58) A.F.Wells, Structural Inorganic Chemistry, Fourth Edition Clarendon Press, Oxford (1975).

- 59) Acta Cryst , **23**, 434, (1967).
- 60) C.I. Ajuwa, A. Mayer y W. Zednicek.  
J. Mat. Sc. Lett. **12**, 15, 1214, (1993).
- 61) Weaver y Li.  
J. Am. Soc. **5**, 355, (1969).
- 62) J. H. Jolly y R. L. Myklebust.  
Acta. Cryst. **B24**, 460, (1968).
- 63) J.F. White, E.R. Shaw, J. F. Corwin y A. Pabst  
Analytical Chemistry **31**, 2, (1959).
- 64) C. Sussiek-Fornefeld y W. Eysel.  
Mineral Petrograph., Univ. Heidelberg, Germany,  
JCPDS Grant-in-Aid Report, (1987).
- 65) M.D. Volnyanskii y A. Yu. Kudzin.  
Soviet Physics-Solid State, **33**, 6, 1073, (1991).
- 66) M. Dion. J. Inorg. Nucl. Chem., **40**, 917, (1978).
- 67) M. Castellanos y A. R. West.  
J. Mat. Sci. **14**, 450, (1979).

## APÉNDICE I. ESPECTROS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

### REACTIVOS INICIALES

COMPUESTO	ESPECTRO No.
$\text{KTaO}_3$	1
$\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$	2
$\text{NaAlSiO}_4$	3
$\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	4
$\gamma\text{-NaAlO}_2$	5
$\text{K}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$	6

### PRODUCTOS

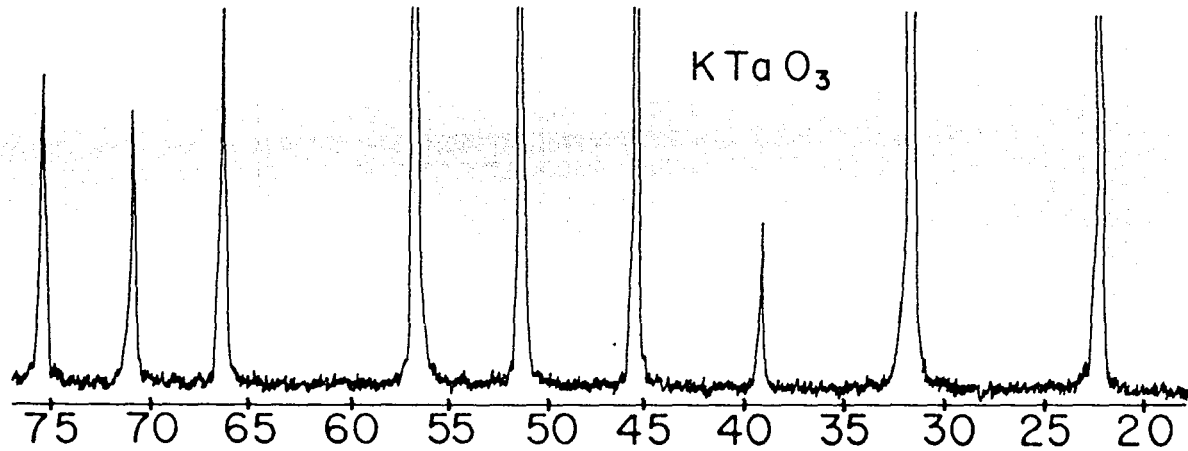
COMPUESTO	ESPECTRO No.
$\text{NaTaO}_3$	7
$\text{LiTaO}_3$	8
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ + mezcla	9
$\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ + mezcla	10
$\text{Li}_2\text{TiO}_3$	11
Sodalita	12

KAlSiO <sub>4</sub>	13
Fase nueva (NaAlSiO <sub>4</sub> +LiCl)	14
Fase nueva (NaAlSiO <sub>4</sub> +LiNO <sub>3</sub> )	15
Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	16
Li <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> fase nueva	17
γ-LiAlO <sub>2</sub>	18
β-LiAlO <sub>2</sub>	19
Na <sub>4</sub> Ge <sub>9</sub> O <sub>20</sub>	20
Na <sub>2</sub> Ge <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	21
Li <sub>2</sub> GeO <sub>3</sub>	22
Li <sub>6</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>19</sub>	23

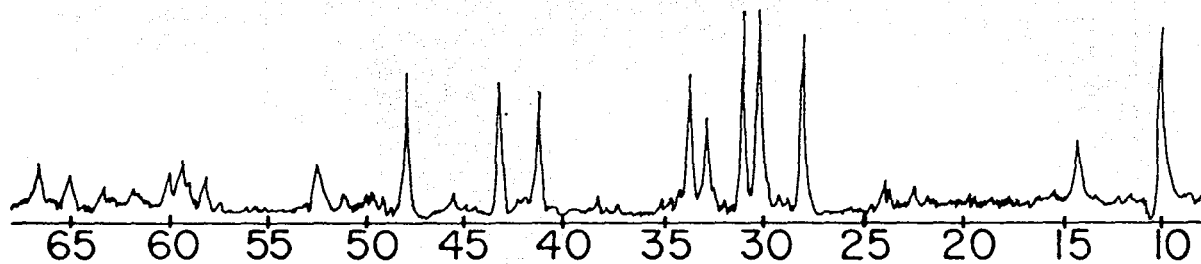
**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

**TESIS SIN PAGINACION**

**COMPLETA LA INFORMACION**

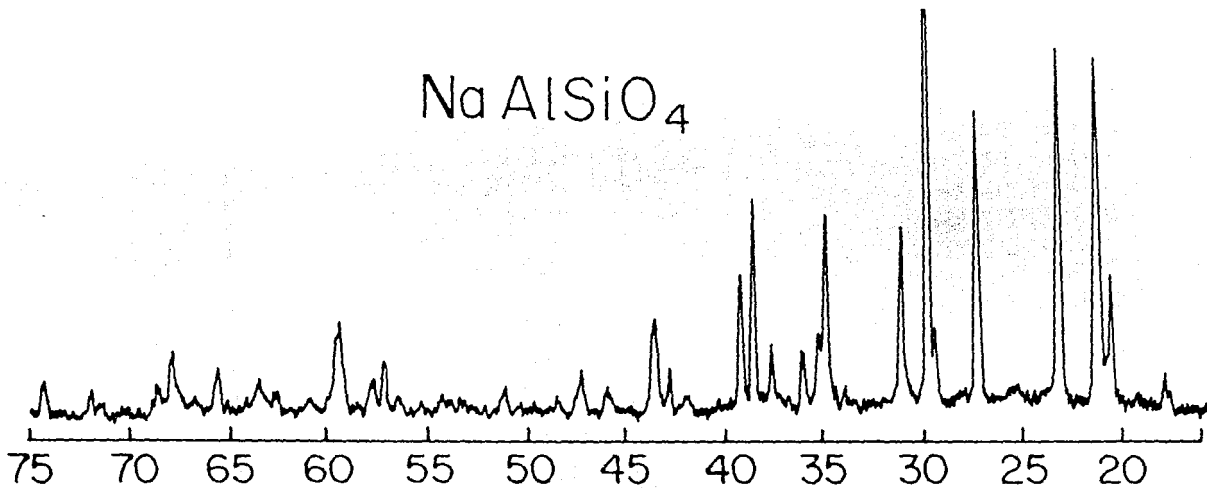


ESPECTRO No.1

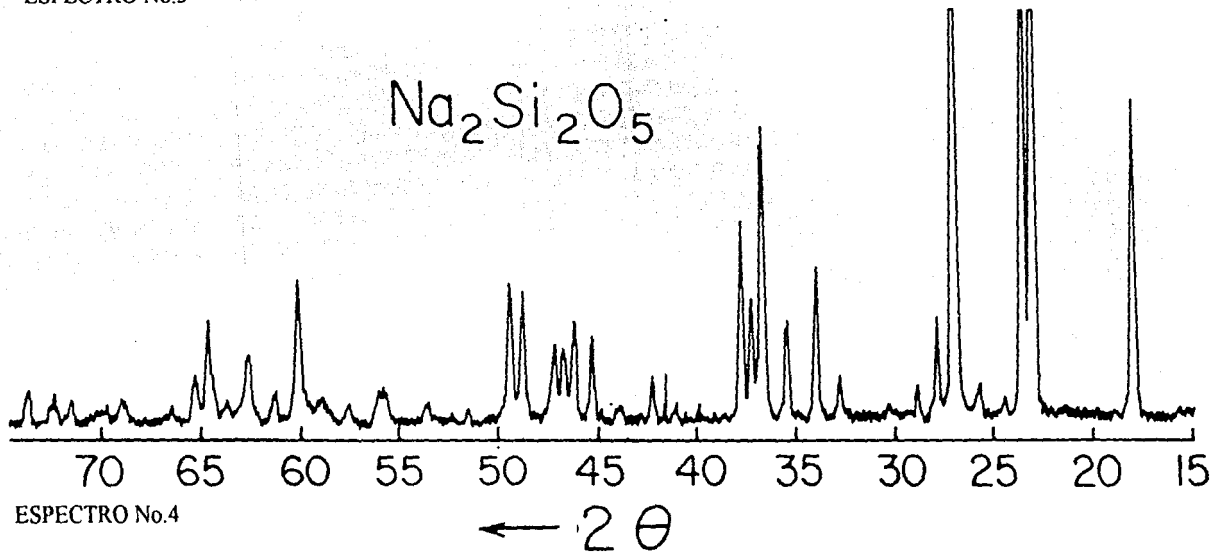


ESPECTRO No.2

←  $2\theta$



ESPECTRO No.3

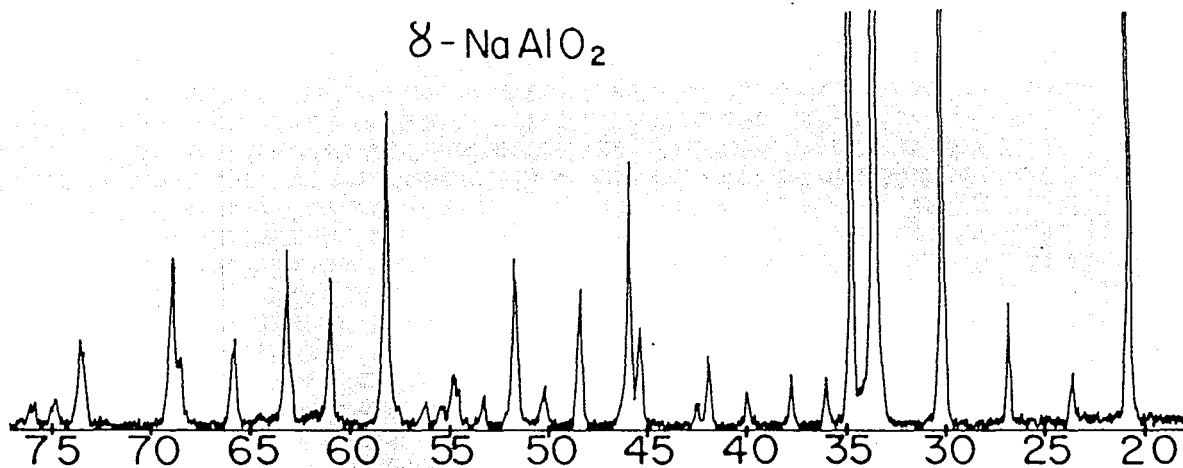


ESPECTRO No.4

←  $2\theta$

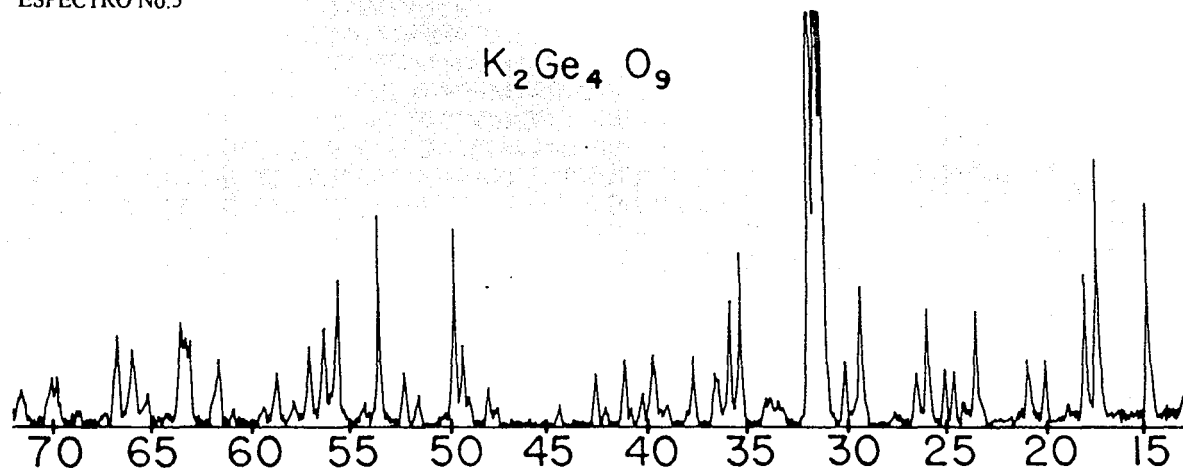


$\gamma$ -NaAlO<sub>2</sub>



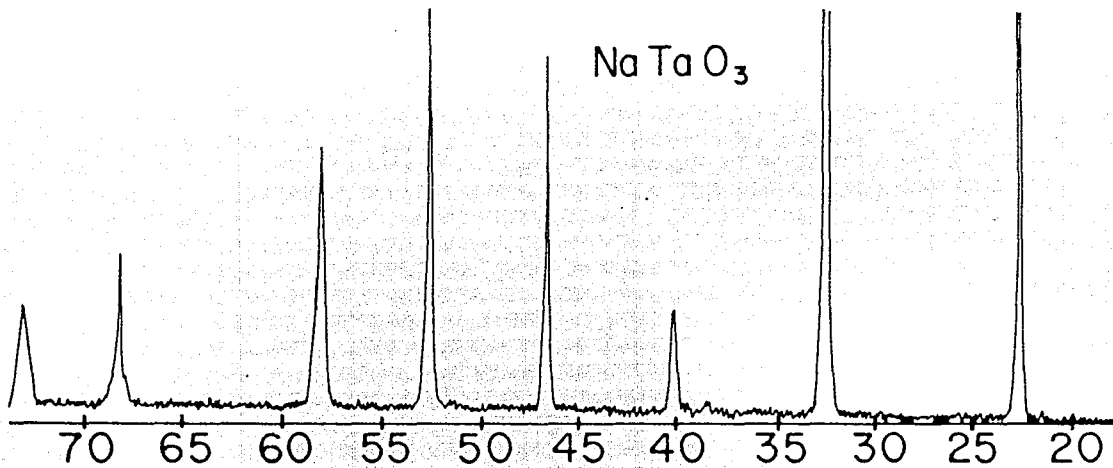
ESPECTRO No.5

K<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>9</sub>

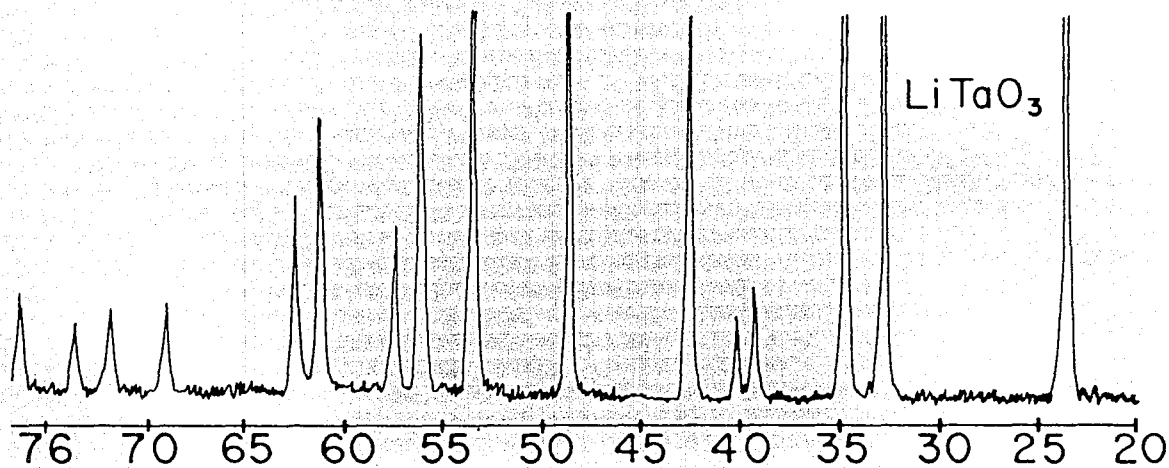


ESPECTRO No.6

← 2θ

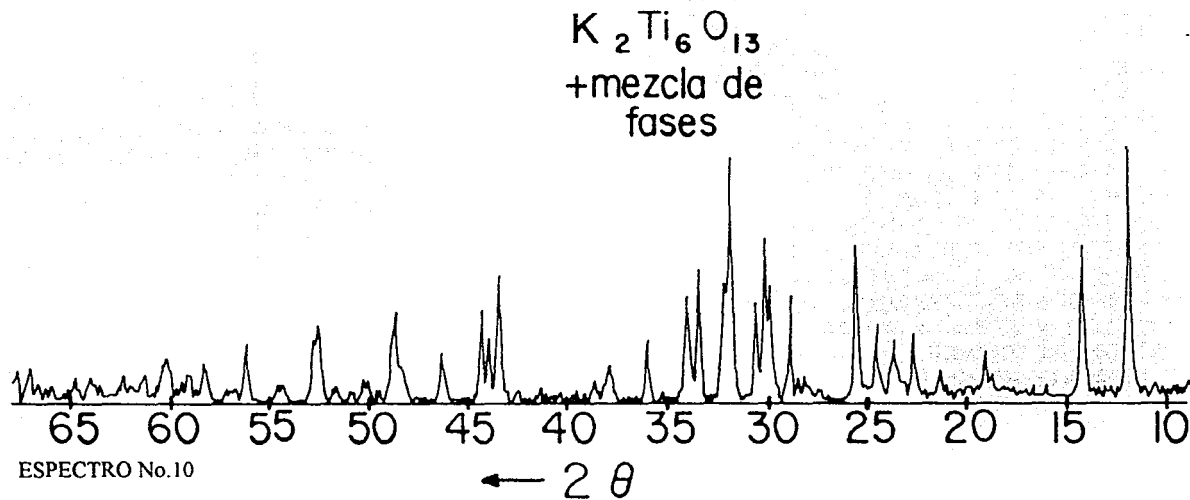
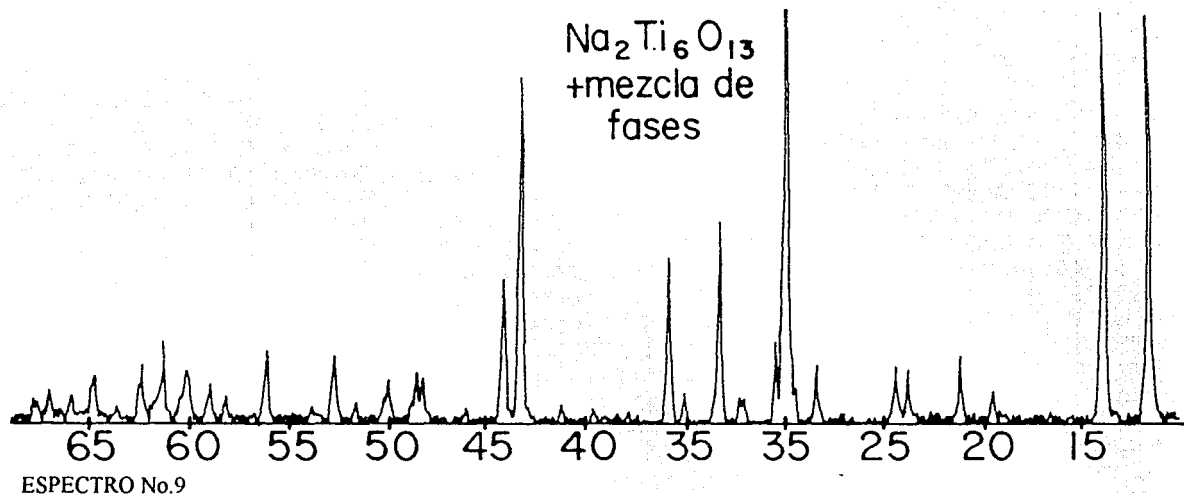


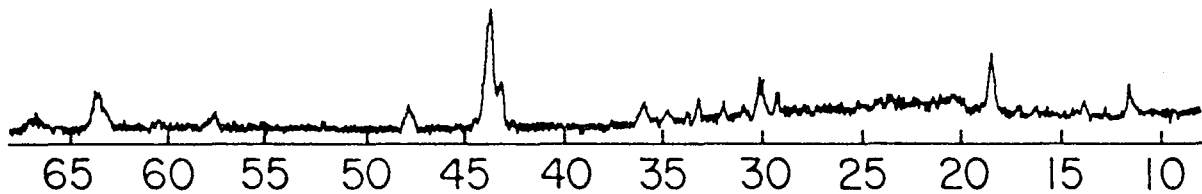
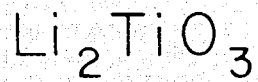
ESPECTRO No.7



ESPECTRO No.8

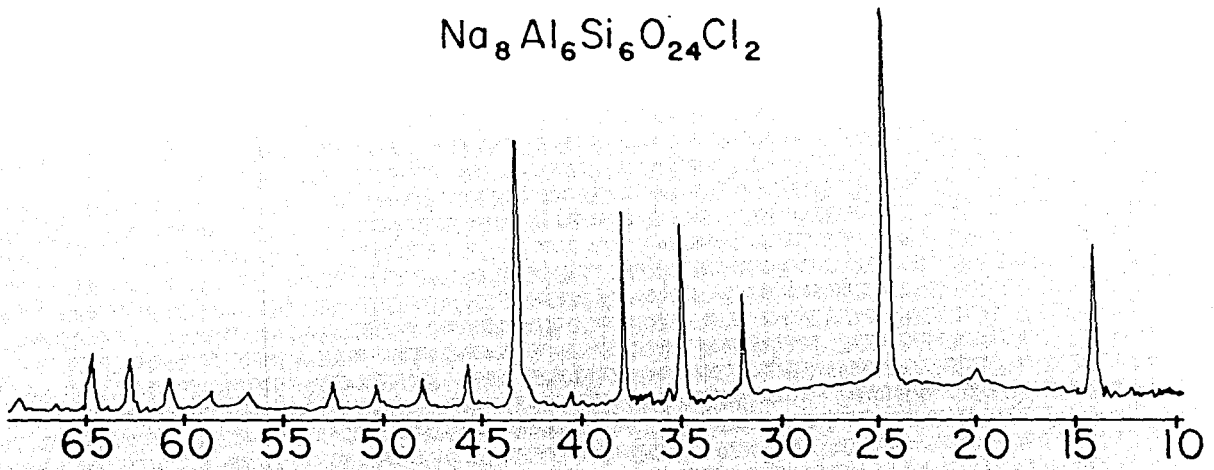
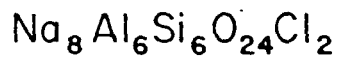
← ? A



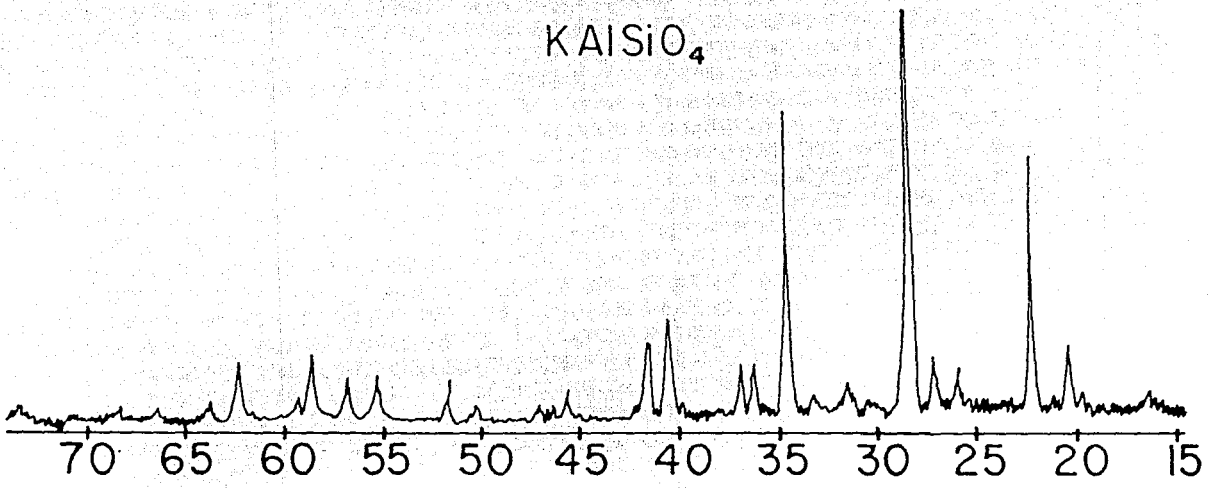


ESPECTRO No.11

←  $2\theta$



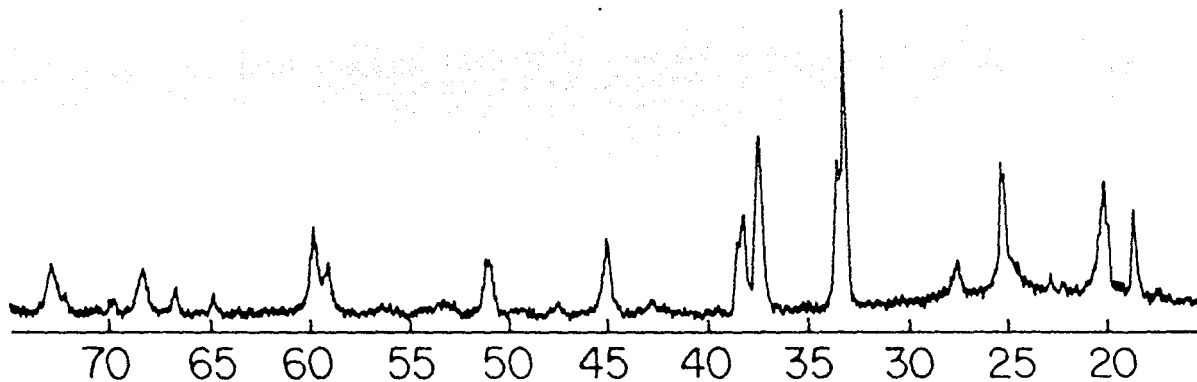
ESPECTRO No. 12



ESPECTRO No. 13

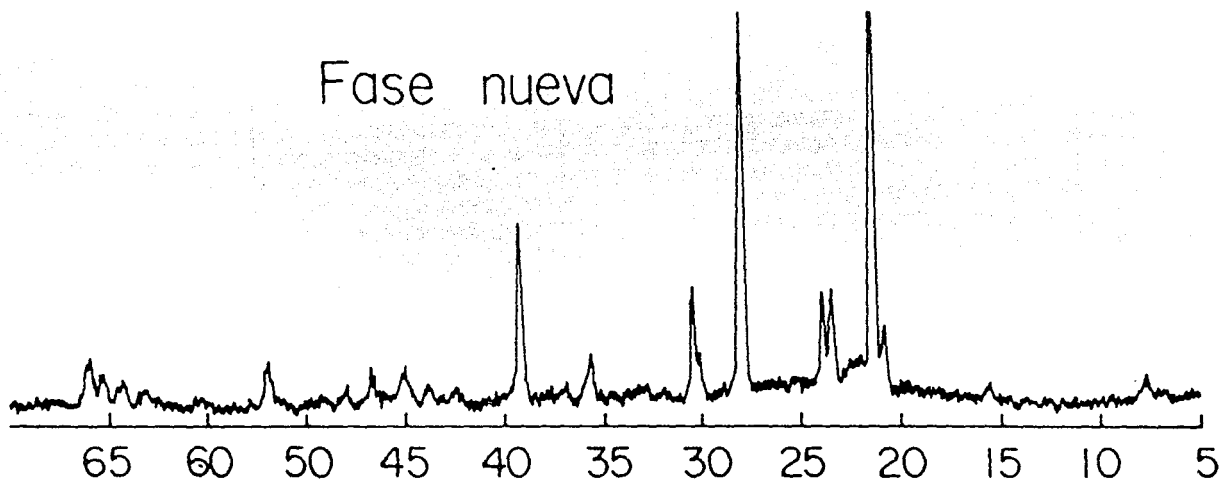
← 2θ

Fase nueva



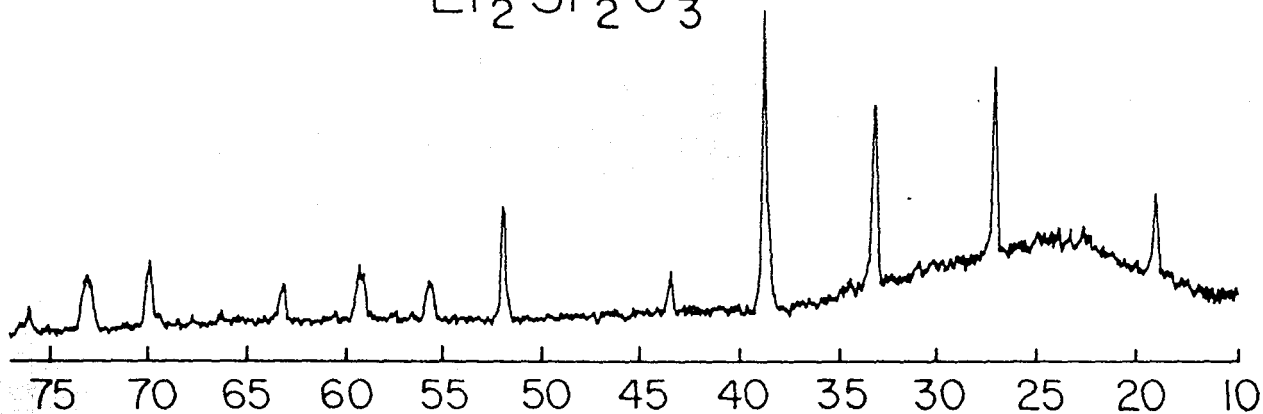
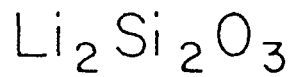
ESPECTRO No.14

Fase nueva



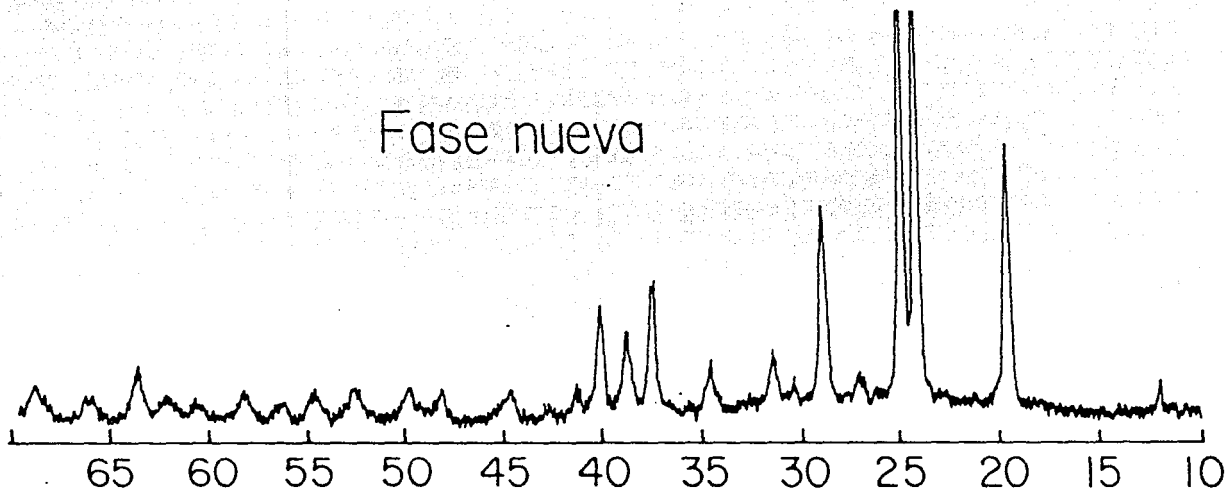
ESPECTRO No.15

←  $2\theta$



ESPECTRO No.16

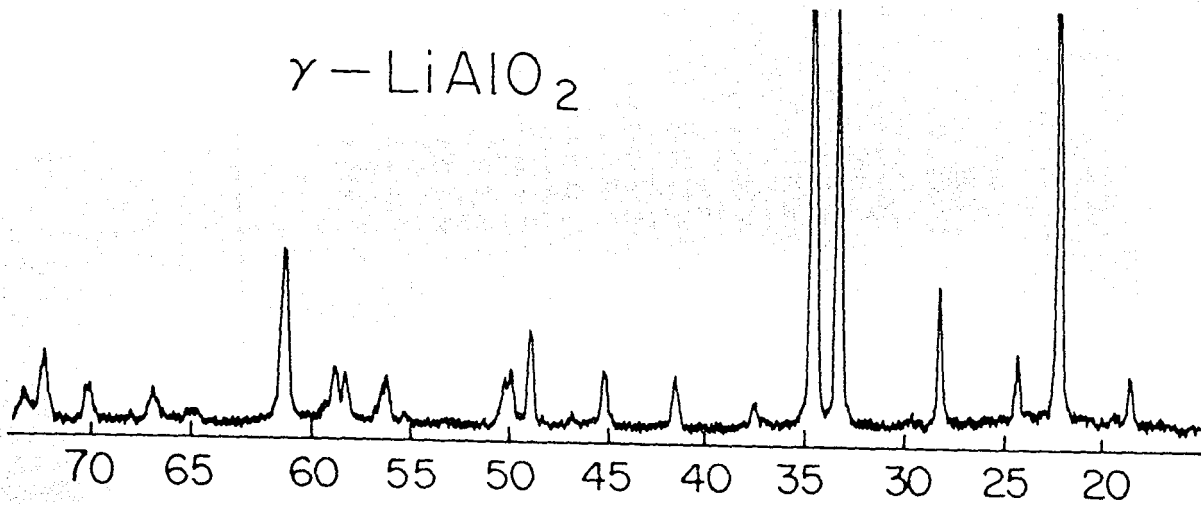
Fase nueva



ESPECTRO No.17

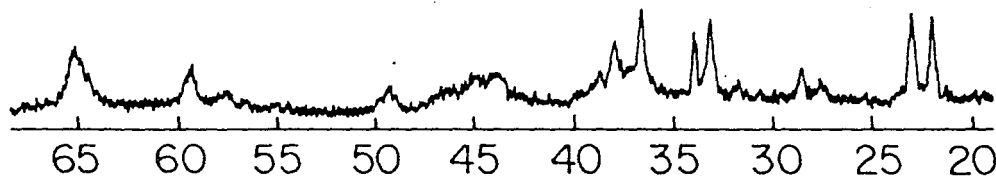
←  $2\theta$

$\gamma\text{-LiAlO}_2$



ESPECTRO No.18

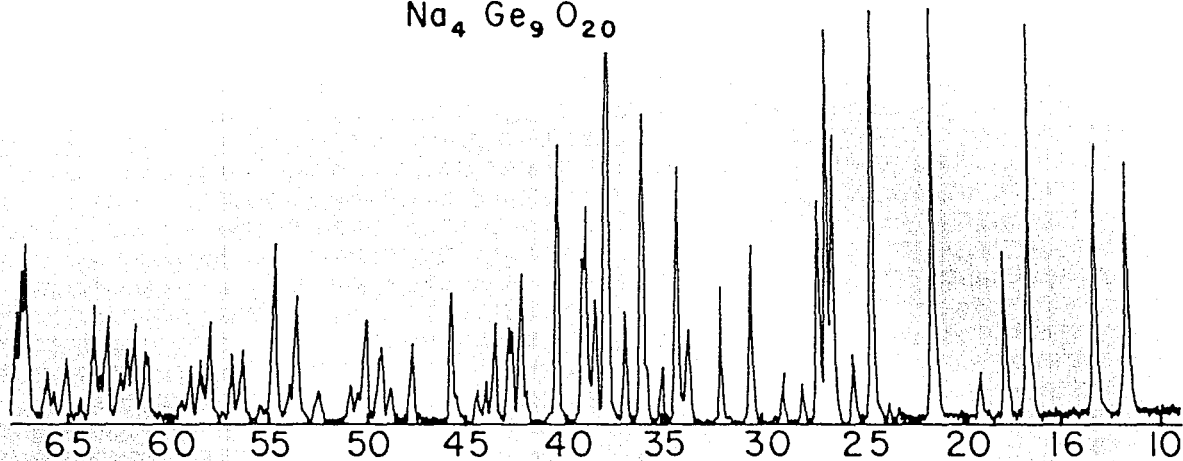
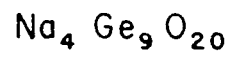
$\beta\text{-LiAlO}_2$



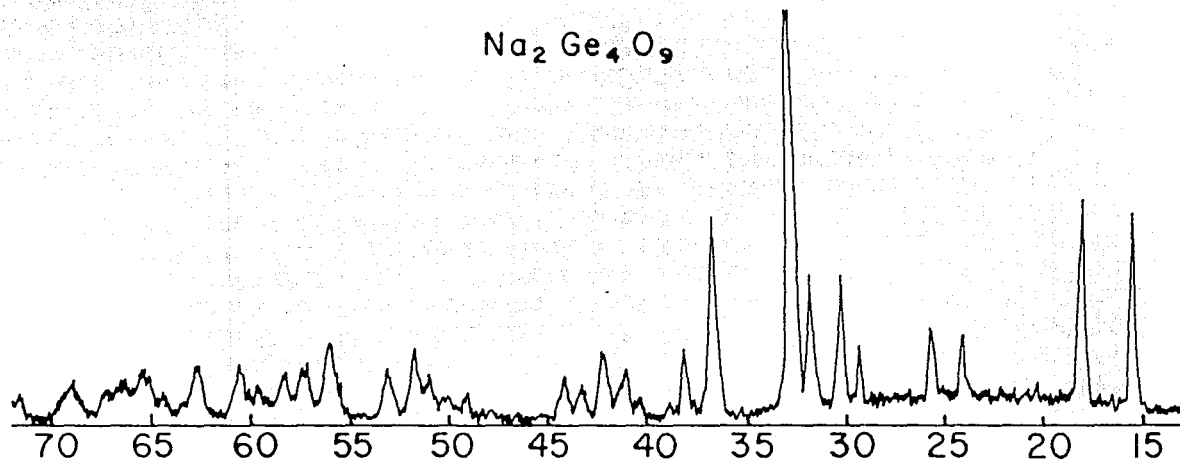
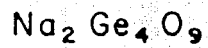
ESPECTRO No.19

←  $2\theta$



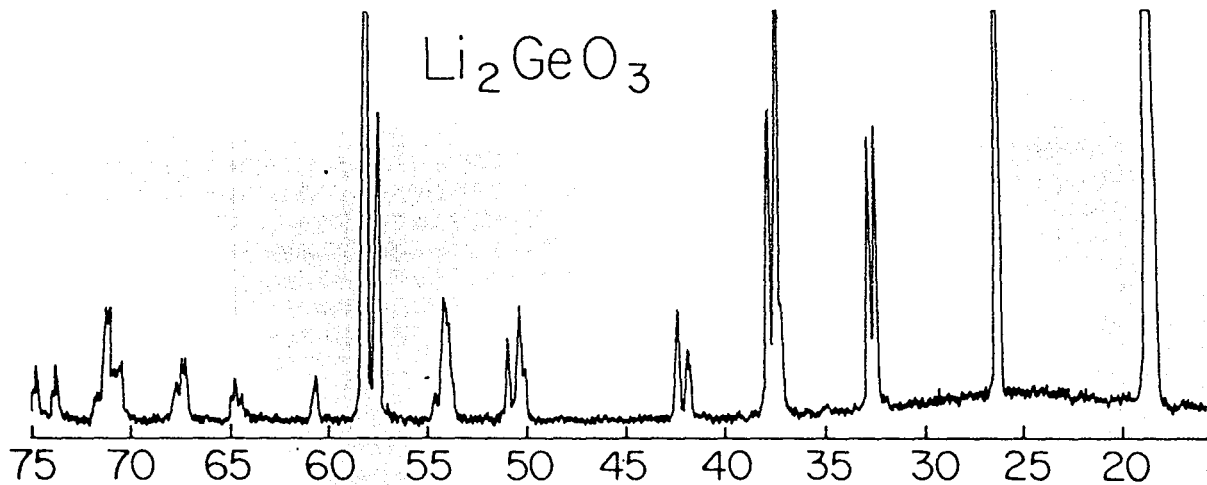


ESPECTRO No.20

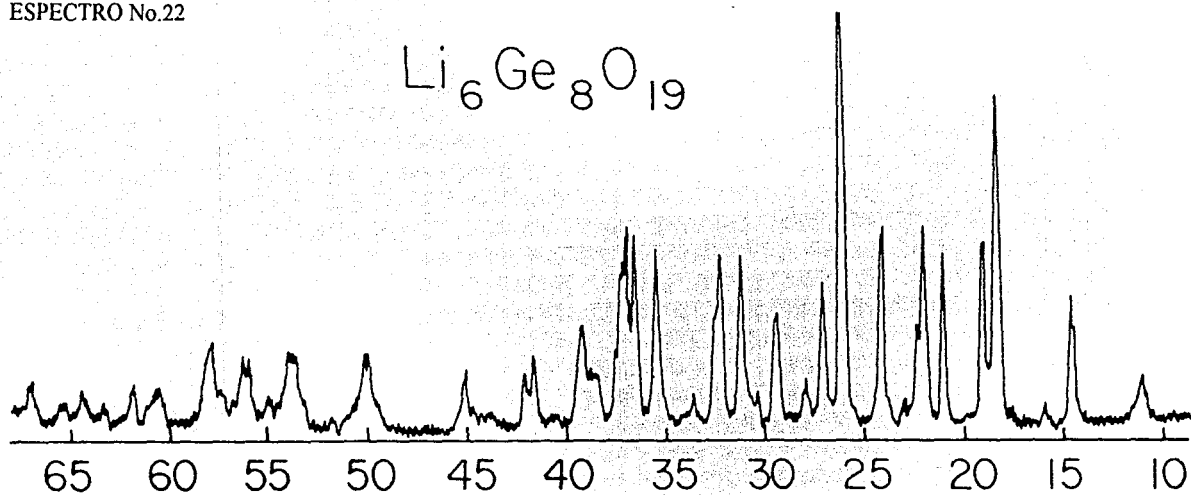


ESPECTRO No.21

2θ



ESPECTRO No.22



ESPECTRO No.23

← ? A

Table 3. Selected bond lengths (Å) and angles (°) with *e.s.d.*'s in parentheses

H <sub>2</sub> O I	
O(1)—H(1)	2.0998 (3)
H(1)—O(1)—H(1)	102.0 (2)
O(3)—O(1)—O(3)	90.7 (1)
H <sub>2</sub> O II	
O(2)—H(21)	1.007 (3)
O(2)—H(22)	1.007 (2)
H(21)—O(2)—H(22)	107.6 (2)
O(3)—O(2)—O(3)	115.8 (1)
OH <sup>-</sup>	
O(3)—H(3)	0.948 (3)
H(3)—O(2)	2.275 (3)
Hydrogen bonding	
H(1)—O(3)	2.1696 (2)
O(1)—O(3)	2.2686 (2)
O(1)—H(1)—O(3)	2.171.0 (2)
H(21)—O(3)	1.667 (3)
O(2)—O(3)	2.668 (2)
O(2)—H(21)—O(3)	172.3 (2)
H(22)—O(3)	1.672 (2)
O(3)—O(3)	2.674 (2)
O(3)—H(22)—O(3)	173.3 (2)

## References

- BALTER, O. (1903). *Z. Anorg. Chem.* 47, 401–420; *Z. Angew. Chem.* 16, 341–350.
- BUCHMEIER, W. & LUTZ, H. D. (1986). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 538, 131–142.
- CHIARI, G. & FERRARIS, G. (1982). *Acta Cryst.* B38, 2331–2341.
- CHIDAMBARAM, R., SEQUEIRA, A. & SIKKA, S. K. (1964). *J. Chem. Phys.* 41, 3616–3622.
- KUSKE, P., ENGELN, B., HENNING, J., LUTZ, H. D., FUESS, H. & GREGSON, D. (1988). *Z. Kristallogr.* 183, 319–325.
- LEHMANN, M. S. & LARSEN, F. K. (1974). *Acta Cryst.* A30, 580–584.
- LUTZ, H. D. (1983). *Struct. Bonding (Berlin)*, 69, 97–125.
- LUTZ, H. D., ECKERS, W., SCHNEIDER, G. & HAEUSELER, H. (1981). *Spectrochim. Acta Part A*, 37, 561–567.
- LUTZ, H. D., HENNING, J. & HAEUSELER, H. (1987). *J. Mol. Struct.* 156, 143–145.
- LUTZ, H. D., KUSKE, P. & HENNING, J. (1988). *J. Mol. Struct.* 176, 149–157.
- LUTZ, H. D. & LANGE, N. (1989). To be published.
- SEARS, V. F. (1986). *Neutron Scattering Lengths and Cross Sections. In Neutron Scattering. Methods of Experimental Physics*, Vol. 23A, edited by K. SKÖLD & D. L. PRICE, pp. 521–550. New York: Academic Press.
- SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.

*Acta Cryst.* (1990). C46, 363–365

## The Structure of Metastable Lithium Disilicate, Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

BY R. I. SMITH, R. A. HOWIE AND A. R. WEST

*University of Aberdeen, Department of Chemistry, Meston Walk, Old Aberdeen AB9 2UE, Scotland*

AND A. ARAGÓN-PIÑA AND M. E. VILLAFUERTE-CASTREJÓN

*Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70–360, México 04510 DF*

(Received 15 February 1989; accepted 21 June 1989)

**Abstract.** Metastable lithium disilicate, Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, *M*<sub>r</sub> = 150.05, orthorhombic, *Pbcn*, *a* = 5.683 (4), *b* = 4.784 (5), *c* = 14.648 (13) Å, *V* = 398.2 (6) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, *D<sub>r</sub>* = 2.503 Mg m<sup>-3</sup>, λ(Mo Kα) = 0.71069 Å, μ = 0.77 mm<sup>-1</sup>, *F*(000) = 296, *T* = 298 K, *R* = 0.063, *wR* = 0.071 for 366 independent reflections. The structure is similar to that of α-Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and consists of infinite silicate sheets, composed of corner-sharing SiO<sub>4</sub> tetrahedra, with the Li atoms situated in tetrahedral sites between the sheets.

**Introduction.** Ion exchange reactions potentially provide a *chimie douce* or convenient low-temperature route to new materials. The stable form of Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> is well known (Liebau, 1961). We have prepared a

new metastable form by ion exchange of Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Its indexed powder pattern showed clearly that its unit cell and space group differed from that of stable Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and a full structural investigation was therefore undertaken. Metastable Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> retains the silicate sheet configuration of the parent Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Pant & Cruickshank, 1968) and is different from that in stable Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**Experimental.** Crystals of Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> were prepared by crystallizing glass of the same composition at 1073 K for 14 h. Lumps of crystallized material were immersed in molten LiNO<sub>3</sub> at 573 K for 3 d after which they were removed, washed in water and dried in an oven at 473 K. From these fragments a plate-

Table 1. Atomic parameters for metastable  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 

E.s.d.'s are in parentheses. Positional parameters and  $B_{ij}$  are  $\times 10^4$

	$x$	$y$	$z$	$B_{11}$ or $B_{22}$ ( $\text{\AA}^2$ )
Li	3/4(0)	3038 (21)	4492 (6)	1.59 (13)
Si	3/4(0)	944 (3)	3663 (21)	1.51 (13)
O(1)	4/6(0)	2438 (10)	2500	1.66
O(2)	8/6(0)	2127 (7)	4314 (2)	1.31
O(3)	8/6(0)	3466 (7)	3608 (2)	1.31

	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
Si	139 (3)	48 (4)	10 (1)	-4 (3)	-12 (3)	-4 (8)
O(1)	270 (20)	74 (19)	10 (2)	0	-28 (10)	0
O(2)	162 (12)	100 (13)	11 (1)	16 (7)	18 (7)	-3 (23)
O(3)	180 (11)	33 (10)	15 (1)	10 (7)	-25 (7)	21 (18)

\*  $B_{11} = (4/3)\Sigma_j \Sigma_k B_{j,k} a_j a_k$ , where the correction for anisotropic thermal vibration is of the form  $\exp[-(h^2 B_{11} + k^2 B_{22} + l^2 B_{33} + hk B_{12} + hl B_{13} + kl B_{23})]$ .

Table 2. Selected bond lengths ( $\text{\AA}$ ) and angles ( $^\circ$ ) for metastable  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 

Si coordination		Li coordination	
Si—O(1)	1.605 (2)	Li—O(2)	1.971 (11)
—O(2)	1.583 (4)	—O(2 <sup>m</sup> )	1.894 (12)
—O(3)	1.638 (14)	—O(3)	2.026 (10)
—O(3 <sup>m</sup> )	1.654 (3)	—O(3 <sup>m</sup> )	2.104 (11)
O(1)—Si—O(2)	115.4 (2)	O(2)—Li—O(2 <sup>m</sup> )	107.1 (5)
—O(3)	106.4 (2)	—O(2 <sup>m</sup> )	96.6 (5)
—O(3 <sup>m</sup> )	109.1 (2)	—O(3)	103.0 (5)
O(2)—Si—O(3)	109.6 (2)	O(2 <sup>m</sup> )—Li—O(3)	126.3 (6)
—O(3 <sup>m</sup> )	109.6 (2)	—O(3)	119.9 (5)
O(3)—Si—O(3 <sup>m</sup> )	106.2 (2)	O(2 <sup>m</sup> )—Li—O(3)	99.5 (5)
O(1) coordination		O(2) coordination	
Si—O(1)	1.605 (2) * 2	O(2)—Si	1.583 (4)
Si—O(1)—Si*	153.6 (2)	—O(2 <sup>m</sup> )	1.894 (12)
		—Li <sup>m</sup>	2.026 (10)
		—Li <sup>m</sup>	1.971 (11)
O(3) coordination		Si—O(3)—Li*	128.4 (4)
O(3)—Li	2.104 (11)	—Li*	110.3 (4)
—Si	1.638 (14)	—Li*	115.4 (4)
—Si <sup>m</sup>	1.654 (3)	Li*—O(2)—Li <sup>m</sup>	112.1 (5)
Li—O(3)—Si	119.1 (3)	—Li <sup>m</sup>	97.6 (5)
—Si <sup>m</sup>	105.7 (3)	Li <sup>m</sup> —O(2)—Li <sup>m</sup>	83.3 (4)
Si—O(3)—Si <sup>m</sup>	129.4 (2)		

Symmetry operations: (i)  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z$ ; (ii)  $-x, y, \frac{1}{2} - z$ ; (iii)  $1 + x, y, z$ ; (iv)  $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z$ ; (v)  $-1 + x, y, z$ ; (vi)  $-1 + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z$ ; (vii)  $\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, z$ .

shaped crystal ( $0.5 \times 0.3 \times 0.15$  mm) was selected for a single-crystal study. Nicolet P3 diffractometer. Graphite monochromator. Systematic absences:  $0kl$ ,  $k = 2n + 1$ ;  $h0l$ ,  $l = 2n + 1$ ;  $hko$ ,  $h + k = 2n + 1$ . 14 reflections ( $17 < 2\theta < 18^\circ$ ) for refining unit-cell dimensions.  $\omega$ - $2\theta$  scan. 574 reflections measured ( $0 < 2\theta < 60^\circ$ ).  $hkl$ ,  $h_{\max} = 8$ ,  $k_{\max} = 6$ ,  $l_{\max} = 20$ . Scan width 2.4–2.8° in  $2\theta$ , scan speed 5.33–58.6°  $2\theta \text{ min}^{-1}$ . Two intensity reference reflections; no significant variation. Lorentz and polarization corrections applied in usual way, no absorption correction.

Crystal structure solved by Patterson function and successive Fourier syntheses; anisotropic block-diagonal least-squares refinement (on  $F$ ) for non-Li atoms, isotropic form Li atoms.  $w = 1/(1 + [(F_o - 50)/20]^2)$ . Final  $R = 0.063$ ,  $wR = 0.071$  for 366

reflections ( $I > 3\sigma(I)$ ). Maximum shift/e.s.d in final least-squares cycle = 0.012 (for Li  $B_{33}$ ). Maximum and minimum peak heights in final difference synthesis: 1.42 and  $-0.97 \text{ e \AA}^{-3}$ . Scattering factors for neutral atoms from *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). NRC crystallographic programs (Ahmed, Hall, Pippy & Huber, 1966) used for all calculations. STRUPL082 (Fischer, 1982) used for plotting all figures. Computer used: Honeywell DPS8/70 of the Computing Centre of the University of Aberdeen.

**Discussion.** Tables 1 and 2 report final atomic coordinates, bond distances and bond angles of the crystal structure.\*

Fig. 1(a) presents a projection of the silicate sheets in metastable  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  viewed along the  $b$  axis and shows clearly the corrugated sheets of  $\text{SiO}_4$  tetrahedra running parallel to the  $a$  direction. The corners of the tetrahedra represent the O atoms of the  $\text{SiO}_4$  tetrahedra; the Si atoms are not shown. The circles represent Li atoms. The tetrahedra lie with one face, containing three O atoms, approximately parallel to the  $xz$  plane, the fourth O atom being situated either above or below this plane. Where all four corners of the tetrahedron are shown, the fourth O atom is situated above the plane of the other three, otherwise it is situated below this plane.

The configurations of adjacent sheets in the  $c$  direction differ and are related by a  $c$ -glide plane perpendicular to  $b$ ; hence the  $\text{SiO}_4$  tetrahedra in

\* Lists of structure factors have been deposited with the British Library Document Supply Centre as Supplementary Publication No. SUP 52367 (5 pp.). Copies may be obtained through The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 3HU, England.

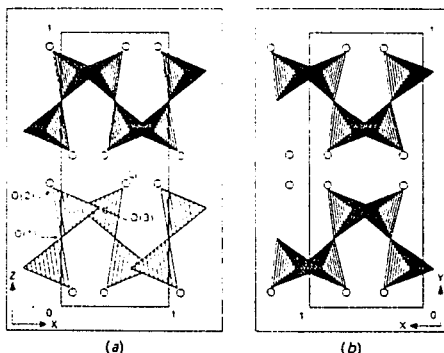


Fig. 1. (a) Projection of the structure of metastable  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  along  $[010]$ . (b) Projection of the structure of  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  along  $[001]$ .

adjacent sheets have the fourth O atom alternately above and below the plane of the other three and the tetrahedra in adjacent sheets appear to 'point' in opposite directions, Fig. 1(a). Li atoms are located between the sheets and are coordinated to three O atoms of one sheet and one O atom of the other. Bond distances and angles are reasonable for tetrahedrally coordinated Li and Si (Liebau, 1985; Shannon & Prewitt, 1969).

Comparison of this structure and cell dimensions with that of the parent  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ( $a = 6.409$  (2),  $b = 15.422$  (4),  $c = 4.896$  (2) Å (Pant & Cruickshank, 1968)) shows that whereas  $b$  and  $c$  are only a few per cent less,  $a$  is approximately 15% less in the metastable  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  structure. The structural consequences are that the silicate sheets exhibit tighter corrugation in the  $a$  direction. This causes the Li coordination to be tetrahedral whereas the Na in  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  is closer to five coordinate (Pant & Cruickshank, 1968).

It should also be noted that each of the three crystallographically independent O atoms has its own unique coordination with the Li and Si atoms. The bridging O atoms, O(1) and O(3), are linearly and planar trigonally coordinated respectively, whereas the terminal O atom, O(2), is tetrahedrally coordinated, Table 2.

The silicate sheet configuration in metastable  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , Fig. 1(a), differs from that in stable  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , Fig. 1(b), (Liebau, 1961). In the latter the tetrahedra lie, as in the metastable form, with one face containing three O atoms approximately parallel to the  $xy$  plane. The difference, however, lies in the position of

the fourth O atom, which is always situated above the plane of the other three. Thus the tetrahedra 'point' in the same direction; the silicate sheets are in the same orientation and are simply related by C-centring.

This significant difference in the geometry of the silicate sheets in the stable and metastable forms of  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  is reflected in the kinetic stability of the metastable form which shows no evidence of decomposition or transformation to the stable form at temperatures below 673 K.

Thanks are due to SERC for a research studentship (RIS), the British Council for travel grants and the Royal Society of Edinburgh for a support fellowship (ARW).

#### References

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). *NRC Crystallographic Programs for the IBM 360 System*. National Research Council of Canada, Ottawa, Canada.
- FISCHER, R. X. (1982). *STRU'PLOS2. A Fortran Program for the Graphical Display of Crystal Structures*. Univ. of Mainz, Federal Republic of Germany.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV, 2nd ed., pp. 202–203. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- LIEBAU, F. (1961). *Acta Cryst.* 14, 389–395.
- LIEBAU, F. (1985). *Structural Chemistry of Silicates. Structure, Bonding and Classification*. Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo: Springer-Verlag.
- PANT, A. K. & CRUICKSHANK, D. W. J. (1968). *Acta Cryst.* B24, 13–19.
- SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* B25, 925–943.

*Acta Cryst.* (1990). C46, 365–368

## Structure du Sulfure de Thulium et de Zinc $\text{ZnTm}_2\text{S}_4$

PAR P. LEMOINE, A. TOMAS, T. VOVAN ET M. GUITTARD

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale, Unité Associée au CNRS n° 200,  
Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris V, 4 Avenue de l'Observatoire,  
75270 Paris CEDEX 06, France

(Reçu le 9 mars 1989, accepté le 3 juillet 1989)

**Abstract.**  $M_r = 531.49$ , orthorhombic,  $Pnma$ ,  $a = 13.308$  (5),  $b = 7.769$  (3),  $c = 6.285$  (2) Å,  $V = 649.8$  (7) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_m$  (293 K) = 5.3 (1),  $D_x = 5.42$  (3) Mg m<sup>-3</sup>,  $\text{Mo K}\alpha$ ,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $\mu = 32.9$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 232$ ,  $T = 293$  K,  $R = 0.0393$  for 573 observed reflections.  $\text{ZnTm}_2\text{S}_4$  has the olivine structure. The  $\text{Tm}^{\text{III}}$  atoms have an octahedral coordination (Tm—S: 2.671 to 2.744 Å) and the Zn<sup>II</sup>

atoms a tetrahedral coordination (Zn—S: 2.294 to 2.388 Å). Distortions of the coordination octahedra and tetrahedra are discussed.

**Introduction.** Les composés de formule  $\text{ZnB}_2\text{S}_4$  présentent une structure de type spinelle direct pour  $B = \text{Cr}^{3+}$  ou  $\text{Sc}^{3+}$  (Raccach, Bouchard & Wold, 1966; Tressler, Hummel & Stubican, 1968), et une structure

0108-2701/90/030365-04\$03.00

© 1990 International Union of Crystallography