

00575

Def



**UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**Estudio de Fluoruros Dobles Tipo Perovskita de  
Rubidio y Metales de Transición y Formación  
de la Solución Sólida  $K_xRb_{1-x}CoF_3$**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**MAESTRIA EN QUIMICA INORGANICA**

**( CERAMICA )**

**P R E S E N T A:**

**ANA LETICIA FERNANDEZ OSORIO**

**ASESORA: DRA. CIRA PIÑA PEREZ**

267039



MEXICO. D. F.

1998

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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 esta 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.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

FACULTAD DE QUÍMICA  
DIRECCIÓN

**ING. LEOPOLDO SILVA GUTIÉRREZ**  
Director General de la Administración Escolar  
Presente.

**AT'N: Lic. Antonio Díaz García**  
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado.

Me es grato informarle que la alumna **ANA LETICIA FERNÁNDEZ OSORIO** presentará próximamente su examen para obtener el grado de Maestría en Química Inorgánica (Cerámica) ante el siguiente jurado:

Presidente:	Dr. Liberto de Pablo Galán
Primer Vocal	Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses (IF)
Secretario:	Dra. Ma. Elena Villafuerte Castrejón (IIM)
Primer Suplente:	Dra. Ma. de Lourdes Chávez García
Segundo Suplente:	Dr. José Manuel Saniger Blesa (CI)

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente  
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"  
Ciudad Universitaria, D. F., 3 de agosto de 1998.

El Director

  
Dr. Enrique R. Bazúa Rueda

C.c.p. Integrantes del Jurado  
C.c.p. Coordinador de Área  
C.c.p. Departamento de Control Escolar  
C.c.p. Interesado  
\*ggm.

## **AGRADECIMIENTOS:**

**A LA DRA. CIRA PIÑA:** por todo el apoyo y estímulo transmitido para la realización de este trabajo, por su comprensión, paciencia y amabilidad.

**A LOS SINODALES:** por su valiosa colaboración y sus oportunos comentarios

**A SERGIO, EZEQUIEL y JULIAN:** por sus actitudes solidarias

## INDICE

### Introducción

#### Capítulo I Generalidades

1.1 Estructuras Tipo Perovskitas	1
1.2 Estructuras de Empaquetamiento Compacto	2
1.3 Compuestos Iónicos	4
1.4 Reglas de Pauling	6
1.5 Radios Iónicos	6
1.6 Energía de Red en Cristales Iónicos	8
1.7 Soluciones Sólidas	9

#### Capítulo II Distorsiones en Estructuras Tipo Perovskita

2.1 Factor de Tolerancia de Goldschmidt	12
2.2 Teoría del Campo Cristalino	16
2.3 Distorsiones de Jahn Teller	19
2.4 Espectros de Absorción	21
2.5 Comportamiento Magnético	31

#### Capítulo III Trabajo Experimental

3.1 Síntesis de los Compuestos $RbMFe_3$ $M^{2+} = Mn, Fe, Co, Ni$ y Zn	42
3.2 Síntesis de la Solución Sólida $K_xRb_{1-x}CoF_3$	42
3.3 Obtención de Difractogramas	43
3.4 Medición de la Magnetización en Función de la Temperatura	43

3.5 Obtención de los Espectros de Reflectancia Difusa	43
---	----

#### **Capítulo IV Resultados y Discusión**

4.1 Identificación de Estructuras Cristalinas	44
---	----

4.2 Análisis de los Espectros Electrónicos	46
--	----

4.3 Análisis del Comportamiento Magnético	50
---	----

<b>Conclusiones</b>	<b>60</b>
---------------------	-----------

<b>Referencias Bibliográficas</b>	<b>61</b>
-----------------------------------	-----------

## Introducción

Los compuestos tipo perovskita más ampliamente estudiados son los óxidos de fórmula  $ABO_3$ . Estos compuestos son materiales importantes porque presentan una diversidad de propiedades, tales como ferro, piezo y pyroeléctricidad, superconductividad, magnéticas, catalíticas y efectos electro-ópticos.

Aproximadamente el 90% de los elementos metálicos de la tabla periódica presentan la posibilidad de substituir parcial o totalmente los cationes en las posiciones A y B, obteniéndose perovskitas más complejas e interesantes, tal es el caso relacionado con la estabilidad que adquieren cationes metálicos como el Cu en estados de oxidación poco usuales lo que ha favorecido el desarrollo de las perovskitas superconductoras de alta temperatura crítica.

La fórmula  $ABO_3$  ha servido de modelo en la síntesis de algunos hidruros, carburos, nitruros y haluros, sin embargo solamente unos cuantos cristalizan en esta estructura. La diversidad de propiedades que presentan las perovskitas se atribuye principalmente a los elementos metálicos, la posible substitución del ion oxígeno por otros aniones como el fluoruro que presenta aproximadamente el mismo tamaño y el ampliar la investigación en la obtención de perovskitas de tipo  $ABF_3$  son los objetivos de este trabajo, en el que se presentan las síntesis de compuestos de fórmula  $RbBF_3$  en donde B es un catión divalente de Co, Ni, Fe, Mn y Zn.

En la literatura existen publicaciones que describen la síntesis de estos compuestos en forma policristalina y en monocristal, sin embargo sus propiedades magnéticas y ópticas no se encuentran reportadas.

Los compuestos objeto de este estudio se obtienen en forma policristalina mediante el método de precipitación, a los cuales se les determina su comportamiento magnético y sus espectros electrónicos. Estos compuestos son conocidos como perovskitas de flúor y su comportamiento paramagnético es característico de los compuestos de metales de transición.

Los espectros electrónicos muestran bandas de absorción en la región visible del espectro electromagnético que concuerdan con las transiciones electrónicas de electrones en orbitales  $d$ , de los metales de transición en ambiente hexacoordinado.

Además se realiza la síntesis de la serie de soluciones sólidas del sistema  $K_xRb_{1-x}CoF_3$  para  $0 \leq x \leq 1$  con la finalidad de determinar el límite de solubilidad de la solución sólida así como relacionar la variación del parámetro de red,  $a$ , con la composición. Las propiedades magnéticas y ópticas permanecen inalteradas.

Los compuestos de flúor y metales de transición muestran una variedad de propiedades que hacen necesario el trabajo de caracterización de estos compuestos.

Los objetivos de este trabajo son:

- a).- Sintetizar los compuestos  $RbBF_3$  en forma policristalina así como la serie de soluciones sólidas  $K_xRb_{1-x}CoF_3$  para  $0 \leq x \leq 1$
- b).- Identificar sus estructuras por medio de difracción de rayos X por el método de polvos.
- c).- Determinar su comportamiento magnético.
- d).- Determinar sus espectros electrónicos mediante el método de reflectancia difusa.

## CAPITULO 1 GENERALIDADES

### 1.1 Estructuras tipo perovskita

Las propiedades físicas y químicas que exhiben los compuestos dependen en gran manera de la forma en que están arreglados sus átomos, la gran mayoría de los compuestos inorgánicos sólidos poseen estructuras cristalinas. Los compuestos con estructura tipo perovskita son de interés en la Química de Estado Sólido debido a la gran variedad de propiedades eléctricas y magnéticas que muestran, algunas se pueden usar como pigmentos [Piña,1982] y otras presentan el fenómeno de superconductividad a bajas temperaturas [Bednorz,1986].

Este trabajo inicia con la descripción de la estructura cristalina de los compuestos de  $RbMF_3$ , que son isomorfos con los de  $KMF_3$ , reportados con estructura tipo perovskita [Niholm,1962].

En los compuestos con fórmula general  $ABX_3$ , en donde X es oxígeno, A y B representan cationes, cuya suma de cargas es de +6 para que el compuesto sea eléctricamente neutro, debido a la suma de cargas de los tres oxígenos. X puede ser también un ión haluro donde A y B representan cationes de cargas +1 y +2; este tipo de estructura la presentan aproximadamente 180 compuestos [Wyckoff,1964].

La estructura de perovskita se describe más adecuadamente cuando se parte de los compuestos de fórmula general  $ABO_3$ . En la estructura cúbica ideal, el catión A (el de mayor radio iónico) está rodeado de 12 oxígenos y el catión B (el de menor radio iónico) de 6 oxígenos, se toma el titanato de estroncio,  $SrTiO_3$ , como prototipo de una estructura ideal de perovskita cúbica.

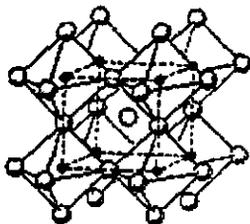


Fig.1.1 Estructura tipo perovskita

En esta estructura, el estroncio (A) ocupa el centro del cuerpo del cubo, el titanio (B) ocupa los vértices del cubo y los oxígenos se encuentran colocados a la mitad de cada una de las aristas del cubo.

De esta manera, el estroncio se encuentra rodeado de 12 oxígenos y el titanio de 6; en cambio cada átomo de oxígeno tiene 2 titanios como vecinos más próximos y 4 estroncios como vecinos catiónicos más lejanos .

El grupo espacial que representa a esta estructura es el  $Pm\bar{3}m$ , en este grupo se presentan 48 posiciones equivalentes y un gran número de posiciones especiales. Las coordenadas de los iones son:

titanio 1 (a), sus coordenadas son (0, 0, 0)

estroncio 1 (b), sus coordenadas son (0.5, 0.5, 0.5)

oxígeno 3 (d), sus coordenadas son (0, 0, 0.5) (0, 0.5, 0) (0.5, 0, 0)

### 1.2 Estructuras de Empaquetamiento Compacto

Son estructuras cristalinas en las cuales los átomos se acomodan de tal manera que ocupan el espacio al máximo, dentro de la celda unitaria ocupan un volumen del 74 %. Estas estructuras se pueden describir mejor cuando se observa la secuencia de capas de átomos que las forman [Smart y Moore, 1992].

La figura 1.2a muestra una estructura de empaquetamiento no compacto, la figura 1.2b muestra una estructura de empaquetamiento compacto.

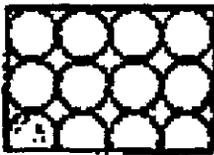


Fig.1.2a

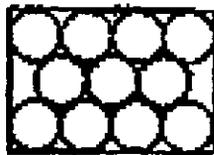


Fig 1.2b

Se pueden obtener dos tipos de estructuras de empaquetamiento compacto, dependiendo de la manera en que se forme el apilamiento de capas, es decir si el arreglo de los átomos en la tercera capa corresponde al arreglo de la primera capa, será un arreglo ABA; si los átomos de la tercera capa descansan sobre los huecos de la segunda capa, será un arreglo ABC.

El arreglo ABA presentará estructura hexagonal, mientras que el arreglo ABC presentará estructura cúbica, ambas con número de coordinación 12.

En estas estructuras se generan dos tipos de huecos o intersticios que se forman entre dos capas en contacto, ellos son: sitios tetraédricos y sitios octaédricos. Dos sitios tetraédricos se asocian con cada átomo empacante, uno arriba y otro abajo; y un sitio octaédrico por átomo empacante; un átomo que ocupe un sitio tetraédrico estará rodeado por 4 átomos empacantes; un átomo que ocupe un sitio octaédrico estará rodeado de 6 átomos empacantes.

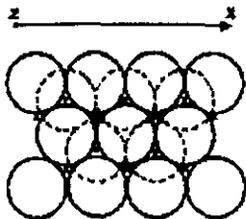


Fig 1.3 Sitios tetraédricos y octaédricos.

En las estructuras tipo perovskita solamente se ocupan los sitios octaédricos y dependiendo de la fracción de éstos ocupados, se generan estructuras en forma de capas. El desarrollo y clasificación de estas estructuras se hace considerando únicamente posibilidades geométricas, que son :

- a).- se pueden formar capas con más de un tipo de átomos
- b).- se pueden colocar átomos pequeños dentro de huecos octaédricos.
- c).- las diferentes fracciones de sitios ocupados darán estructuras diferentes.

En el caso de haluros complejos, de fórmula  $ABX_3$  [Adams,1974] podemos derivar sus estructuras de la siguiente manera:

- a).- dibujar todas las posibles capas de tipo  $AX_3$
- b).- apilarlas en diferentes secuencias
- c).- identificar los intersticios y mostrar cuales están rodeados sólo por A ó por X
- d).- identificar el % de sitios intersticiales ocupados.

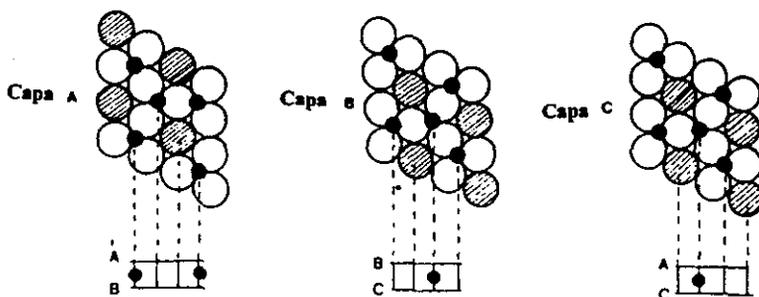


Fig.1.4 Diferentes formas de apilamiento de capas

Tabla 1.1 Estructuras basadas en capas de empaquetamiento compacto del tipo AX<sub>3</sub>

Secuencia de capas	Fracción de sitios octaédricos ocupados por átomos B		
	todos	2/3	1/2
ABA ( hexagonal )	CsNiCl <sub>3</sub>	Cs <sub>3</sub> Tl <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub>	K <sub>2</sub> GeF <sub>6</sub>
ABC ( cúbico )	RbCaF <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	

Desde el punto de vista geométrico, la única diferencia entre estas estructuras está en el porcentaje de ocupación de sitios octaédricos. Los haluros alcalinos forman complejos tridimensionales de extensión infinita, en el caso del CsNiCl<sub>3</sub> los sitios octaédricos están ocupados por átomos de Ni que forman cadenas de octaedros de NiCl<sub>6</sub> compartiendo caras opuestas [Longo y Kafalas, 1969].

### 1.3 Compuestos Iónicos

Las ideas que fundamentan la estabilidad de estructuras iónicas, surgieron desde que empezaron a estudiarse mediante difracción de Rayos X y particularmente con los postulados de Pauling en 1938 y posteriormente por Dunitz y Orgel en 1960.

El enlace iónico se da entre átomos o grupos de átomos ( iones complejos ) cargados eléctricamente, entre los cuales existe una fuerte atracción electrostática. Es el único tipo de enlace que puede ser descrito satisfactoriamente en términos clásicos (no de mecánica cuántica).

La importancia del enlace iónico se debe a que es responsable de la existencia a temperatura ambiente de muchos sólidos estables como son numerosos óxidos metálicos y haluros ( simples y complejos ) así como de un gran número de sulfuros y nitruros, todos con estructuras cristalinas.

El término complejo iónico cristalino se aplica a fases sólidas de 2 tipos, representadas por los compuestos de fórmula general : AB<sub>2</sub>X<sub>4</sub> y ABX<sub>3</sub>, en donde los enlaces son de carácter iónico, los aniones representados por X pueden ser O<sup>2-</sup> y F<sup>1-</sup>.

La estabilidad de las estructuras en los compuestos iónicos simples, tipo MX ( M es el catión y X el anión ) dependen principalmente del tamaño de cationes y aniones [Wells, 1975].

Consideraciones puramente geométricas, muestran que la relación de radios sugiere los números de coordinación y obviamente la estructura. En estructuras iónicas ideales, los números de coordinación de los iones son determinados por consideraciones electrostáticas; cationes rodeados de aniones, maximizan las atracciones electrostáticas entre iones vecinos

de cargas opuestas y esto maximiza la energía de la red del cristal, sin embargo la estructura adoptada depende para un compuesto en particular, del tamaño relativo de los iones. Un catión debe estar en contacto con sus aniones vecinos, esto determina el tamaño del catión que puede ocupar ese sitio, los aniones pueden o no estar en contacto, con estas consideraciones se puede calcular el intervalo de tamaño que debe tener el catión.

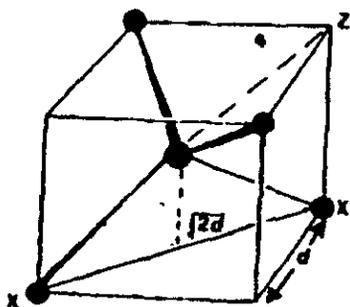


Fig 1.5a Sitio Tetraédrico  $MX_4$

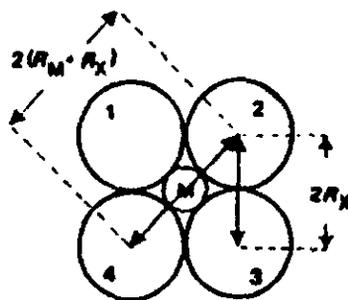


Fig 1.5b Sitio Octaédrico  $MX_6$

Cuando no hay distorsión tenemos, para un sitio tetraédrico:

$$\text{distancia } XX \text{ en caras} = 2 R_X = d (2)^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{distancia diagonal } XZ = 2 (R_M + R_X) = d (3)^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{Así: } R_M / R_X = \sqrt{\frac{2}{3}} - 1 = 0.225$$

Similarmente para un sitio octaédrico :

$$2 (R_M + R_X) = \sqrt{2} (2 R_X)$$

$$\text{Así: } R_M / R_X = \sqrt{2} - 1 = 0.414$$

Para cationes más pequeños donde  $R_M / R_X$  es menor de 0.414 el catión no puede estar en contacto con sus 6 aniones vecinos y por lo tanto tendrá un número de coordinación menor. Para radios mayores donde  $R_M / R_X$  es mayor que 0.414, el catión empuja a los aniones y por lo tanto puede admitir 8 aniones vecinos los cuales estarán en contacto con el catión.

En las estructuras MX, los cationes y aniones tienen el mismo número de coordinación. En compuestos MX<sub>2</sub> el número de coordinación de cationes es el doble que el de los aniones. En los compuestos iónicos ternarios, donde están presentes tres diferentes tipos de átomos, sus tamaños son un factor importante en la estabilidad de su estructura, así por ejemplo el compuesto PbFCl es una estructura de empaquetamiento compacto, donde los iones cloruro forman una capa con modelo cuadrado, arriba de ésta hay otra capa de iones fluoruro también en arreglo cuadrado pero rotada 45° y los iones plomo están localizados en un antiprisma que tiene como vértices 4 iones fluoruro y 4 iones cloruro. Aquí la relación de radios se toma como  $r_F / r_{Cl} = 0.73$

Tabla 1.2 Relaciones de radios para los diferentes tipos de coordinación

Arreglo de coordinación	Número de coordinación	Relación mínima de radios
lineal	2	sin límite
trigonal planar	3	0.155
tetraedral	4	0.225
octaedral	6	0.414
cúbica	8	0.732

#### 1.4 Reglas de Pauling

Los más importantes principios estructurales para cristales iónicos fueron resumidos por L. Pauling [Pauling, 1960] en las siguientes reglas:

Primera regla: un poliedro de coordinación de aniones se forma alrededor de cada catión. Las distancias anión-catión son determinadas por la suma de los radios iónicos y el número de coordinación se obtiene de la relación de radios.

Segunda regla: en una estructura iónica estable, la valencia (carga iónica) de cada anión con signo cambiado es exactamente igual a la suma de las fuerzas de enlace de cationes adyacentes. La fuerza de enlace electrostático es definido como la relación de carga sobre un catión y su número de coordinación, por ejemplo, si el catión tiene carga  $M^{2+}$  en un compuesto MX<sub>2</sub> y con número de coordinación 6, su fuerza de enlace electrostática será de  $2/6 = 1/3$ , la carga correcta para el anión será -1 que puede ser obtenida solamente cuando el anión tiene número de coordinación 3.

Tercera regla: un cristal iónico puede ser descrito por un conjunto de poliedros enlazados esta regla enuncia de qué manera se enlazan los poliedros y como afecta la estabilidad de la estructura.

La presencia de aristas compartidas y especialmente de caras compartidas en una estructura disminuye su estabilidad, este efecto es grande para cationes con cargas eléctricas altas y bajos números de coordinación.

La estabilidad disminuye debido a repulsiones electrostáticas entre los cationes.

Cuarta regla: describe la manera en la que se enlazan los poliedros que tienen diferentes cationes.

En un cristal que contiene diferentes cationes, los que tienen carga más grande y número de coordinación pequeño no compartirán elementos de poliedros, tenderán a mantenerse lo más alejados que les sea posible.

## 1.5 Radios Iónicos

Cuando se calcula la contribución electrostática a la energía de la red de una estructura cristalina, es necesario conocer únicamente las posiciones relativas de los átomos y las distancias entre ellos, ambas son determinadas a partir de datos de difracción de R-X.

Ningún conocimiento del tamaño relativo de los iones se requiere. Si los iones se parecen a esferas incompresibles de varios tamaños teniendo simetría esférica de carga, podemos esperar que sea posible relacionar la forma en que se empaquetan con sus tamaños relativos, esto es relacionar los números de coordinación en diferentes estructuras al radio iónico.

Como únicamente las sumas de los radios son medibles, se requiere fijar un radio iónico como referencia, usualmente el del  $O^{2-}$  [Shannon y Prewitt, 1970].

Una revisión crítica de distancias interatómicas principalmente en cristales iónicos se basan en el valor de 1.40 Å para el  $O^{2-}$  en coordinación 6.

Hay un conjunto alternativo de radios derivados específicamente para haluros alcalinos, sobre las bases de 1.19 Å para el F<sup>-</sup> y 1.26 para el  $O^{2-}$ , este conjunto está basado en mapas de densidades electrónicas [Shannon y Prewitt, 1970].

Por esta razón se prefieren discutir muchos aspectos de estructuras de cristales iónicos en términos de distancias interatómicas, las cuales son cantidades medibles más que una relación de radios.

No discutiremos las diferencias entre varios conjuntos de radios iónicos que han sido propuestos, pero cabe mencionar que:

a).- un ion positivo es apreciablemente más pequeño que un átomo neutral del mismo elemento debido al exceso de carga nuclear sobre orbitales electrónicos, mientras que el radio de un anión es más grande

Li 1.5 Å      Cl 1.0 Å

Li<sup>+</sup> 0.7      Cl<sup>-</sup> 1.8

b).- en series de iones isoelectrónicos el radio disminuye rápidamente con el incremento de carga positiva.

c).- la mayoría de los iones metálicos son más pequeños que los aniones

d).- hay variaciones irregulares en los radios de los iones 3d de  $M^{2+}$  y  $M^{3+}$  con el número de electrones de los orbitales  $e_g$  y  $t_{2g}$

En compuestos de metales de transición, la mayoría de los electrones d usualmente no toman parte en la formación del enlace, sin embargo ejercen una influencia grande en el entorno de coordinación del átomo metálico y son responsables de propiedades magnéticas.

El radio de metales de transición depende de su configuración electrónica d para iones divalentes coordinados octaédricamente, pues con el incremento del número atómico, algunos radios aumentan, sin embargo otros disminuyen, esto se asocia a una carga nuclear más concentrada.

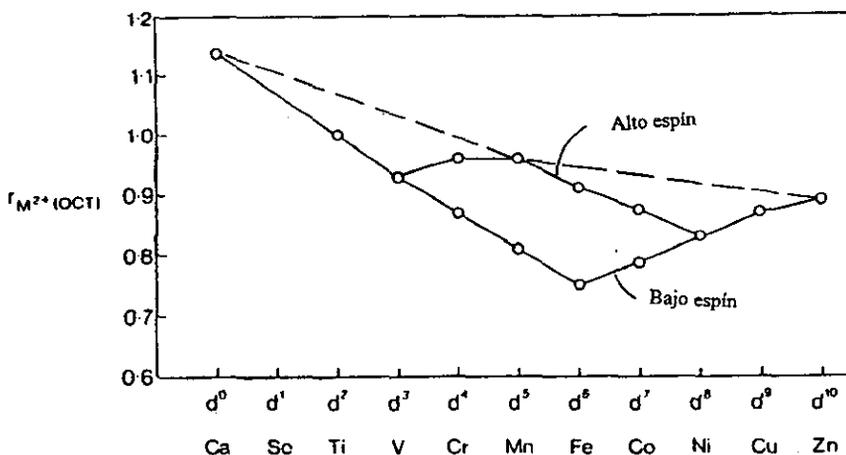


Fig. 1.6 Radios de Metales de Transición

Los datos los proporcionan Shannon y Prewitt quienes hicieron revisiones de las tablas de radios iónicos presentadas anteriormente por Pauling y Goldschmidt. Ellos presentan una tabla corregida de radios iónicos, en base a números de coordinación, a la relación de radios y al estado de oxidación que presentan los iones.

Los factores que ellos afirman son responsables de las desviaciones de sumas de radios son: distorsiones en poliedros, ocupación parcial de sitios catiónicos, covalencia y comportamiento metálico.

La condición de adición, es decir la suma de radios del catión y del anión reproducirá distancias interatómicas válidas, solamente si se considera: número de coordinación, espín electrónico, covalencia, fuerzas repulsivas y distorsión poliedral.

### 1.6 Energía de la Red Cristalina

Los cristales iónicos pueden ser considerados como arreglos regulares tridimensionales de cargas puntuales, en donde las fuerzas que mantienen juntos a los iones son fuerzas electrostáticas que pueden ser calculadas sumando las fuerzas eléctricas de atracción y repulsión dentro del cristal [West, 1984].

La energía de la red,  $U$ , de un cristal, se define como la energía potencial del arreglo de cargas que conforman la estructura, y se puede considerar igual a la energía requerida para romper el arreglo cristalino y convertirlo en una colección de iones en estado gaseoso.

El valor de  $U$  dependerá del tipo de arreglo cristalino, de las cargas de los iones y de las distancias internucleares entre aniones y cationes.

Hay dos fuerzas que determinan las estructuras en cristales iónicos, ellas son :

- a).- fuerzas electrostáticas de atracción y repulsión entre iones.
- b).- fuerzas pequeñas de repulsión , que se generan cuando los iones están muy juntos y sus nubes electrónicas se aproximan a un traslape , a ésta se le llama energía de repulsión de Born.

La expresión para la energía de la red U es :

$$U = -\frac{e^2 Z^+ Z^- NA}{r} + \frac{BN}{r^n}$$

donde A es la constante de Madelung, la cual depende sólo del arreglo geométrico de los iones dentro del cristal.

El segundo término de esta ecuación representa las fuerzas repulsivas de corto alcance, las cuales son importantes cuando las nubes electrónicas de los iones empiezan a traslapar, B es una constante y el exponente de Born, n , adquiere valores en un intervalo entre 5 y 12 . Kapustinskii señaló un incremento empírico en el valor de la constante de Madelung conforme se incrementaba el número de coordinación de los iones, entonces propone una ecuación de la siguiente forma :

$$U = \frac{1200.5VZ^+Z^-}{r_c + r_a} \left(1 - \frac{0.345}{r_c + r_a}\right)$$

donde V es el número de iones por fórmula unidad ,  $r_c$  y  $r_a$  son los radios iónicos del catión y del anión respectivamente.

### 1.7 Soluciones Sólidas

Una solución sólida es básicamente una fase cristalina que puede tener composición variable. Ciertas propiedades eléctricas y magnéticas se modifican cambiando la composición dentro de la solución sólida. Esto permite diseñar nuevos materiales con propiedades específicas.

Las soluciones sólidas simples pueden ser de dos tipos: sustitucionales e intersticiales.

En las primeras, el átomo o ion introducido, reemplaza directamente a un átomo o ion de la misma carga en la estructura del cristal, para que se forme una solución sólida sustitucional existen ciertos requerimientos mínimos que se deben cumplir.

Los iones que son reemplazados, deben tener la misma carga y ser similares en tamaño. Los resultados experimentales permiten afirmar que la diferencia máxima en el radio de los iones reemplazantes que puede tolerarse es del 15 %. En el caso de soluciones entre sistemas no metálicos, la diferencia aceptable en el tamaño es mayor de 15 %.

Utilizando las tablas de radios iónicos de Shannon y Prewitt, basada en un radio de 1.26 Å para el ión  $O^{2-}$  , los iones monovalentes tienen radios de : Li, 0.88Å; Na, 1.16Å; K, 1.52Å; Rb, 1.63Å; Cs, 1.84Å.

La relación de radios K/Rb y Rb/Cs están dentro del 15 % y es muy frecuente encontrar soluciones sólidas entre ellos.

En cambio, los iones potasio son aproximadamente 30% más grandes que el sodio, pueden formar soluciones sólidas, solamente a temperaturas arriba de 600°C.

Los radios de iones divalentes, en coordinación octaédrica de la misma tabla son : Mn, 0.96Å; Fe, 0.91Å; Co, 0.88Å; Ni, 0.84Å; Cu, 0.87Å; Zn, 0.89Å. Estos pueden formar frecuentemente soluciones sólidas en las cuales los iones divalentes de transición se sustituyen unos con otros.

En sistemas en los cuales los dos iones que participan en la sustitución son de tamaño considerablemente diferente, el ion más grande puede ser parcialmente desplazado por el más pequeño pero el proceso inverso es mucho más complicado.

Los aniones también pueden reemplazarse en las soluciones sólidas sustitucionales, pero no son tan comunes como las soluciones sólidas formadas por sustituciones de cationes, probablemente porque no hay pares de aniones que tengan: carga, tamaño y condiciones de coordinación similares.

Los factores que gobiernan la formación de soluciones sólidas, se han entendido sólo cualitativamente.

Para un sistema dado, generalmente no es posible predecir la formación de la solución sólida. En las soluciones sólidas complejas, las cargas de los iones que toman parte, generalmente son diferentes, el balance de carga debe mantenerse sobre todo, pero dentro de esta limitación y de acuerdo a los requerimientos de tamaño de los iones.

En compuestos no estequiométricos, el tamaño de la celda unitaria varía ligeramente con la composición, pero la simetría no cambia, esto se conoce como ley de Vegard.

Cuando se trata de soluciones sólidas que existen bajo condiciones de equilibrio y están representadas en un diagrama de fases apropiado, las soluciones sólidas se formarán solamente si tienen una energía libre más baja que cualquier otra fase de la misma composición, sin embargo, bajo condiciones de no equilibrio, es posible preparar soluciones sólidas usando otras técnicas preparativas.

### **Métodos Experimentales para el estudio de Soluciones Sólidas**

Existen dos maneras en que la difracción de rayos X por el método de polvos puede usarse para estudiar soluciones sólidas, en una se trata de determinar las fases cristalinas presentes de manera cualitativa. En la otra se trata de medir de manera precisa los parámetros de red a partir del difractograma y obtener información sobre la composición de la solución sólida.

Generalmente, la celda unitaria sufre una pequeña contracción o expansión conforme la composición varía a través de una solución sólida.

Al obtener una gráfica de distancias interplanares en contra de la composición, las composiciones de la solución sólida pueden obtenerse a partir de los parámetros de la celda unitaria. Generalmente, la celda unitaria se expande si un ion pequeño es reemplazado por un grande y viceversa. De la ley de Bragg y de la fórmula de espaciamentos interplanares, un incremento en los parámetros de la celda unitaria conduce a un incremento en espaciamentos interplanares en las líneas del patrón de difracción, por lo tanto, el patrón completo se desplaza a valores más bajos de  $2\theta$ . En cristales que no son cúbicos, la expansión ó contracción de la celda unitaria con el cambio en la composición no puede ser la misma para los tres ejes, en algunos casos uno de ellos puede expandirse, mientras los otros se contraen.

De acuerdo a la ley de Vegard, los parámetros de la celda unitaria cambiarán linealmente con la composición.

En la práctica, se cumple con frecuencia esta ley solo aproximadamente y si se hacen medidas precisas pueden observarse desviaciones de la linealidad. La ley de Vegard es realmente una generalización que se aplica a soluciones sólidas formadas por substituciones o distribuciones de iones al azar si se asume que los cambios en los parámetros de red con la composición están gobernados únicamente por los tamaños relativos de los átomos o iones que están activos en el mecanismo de la solución sólida substitucional.

### **Medidas de Densidad**

Algunas veces, el mecanismo de solución sólida puede ser inferido mediante una combinación de las medidas de densidad y de los parámetros de la celda en un intervalo de composiciones. Casi siempre, un mecanismo intersticial conduce a un incremento en la densidad porque se agregan o substituyen átomos o iones a la celda unitaria, mientras que un mecanismo que involucre creación de vacancias catiónicas puede llevar a una densidad menor.

Por supuesto, las medidas de densidad no proporcionan información sobre las vacancias o especies intersticiales involucradas, sino solamente sobre un mecanismo global.

## CAPITULO II Distorsiones en Estructuras tipo Perovskita

### 2.1 Factor de Tolerancia de Goldschmidt

El análisis cristalológico de cristales con estructura de perovskita ha sido estudiado por varios autores sin embargo, hay algunos aspectos que no se han descrito completamente, como son las distorsiones que presentan, y las variaciones en sus diferentes propiedades debidas a éstas.

La estructura cristalina de perovskitas  $ABX_3$  se muestra en la siguiente figura:

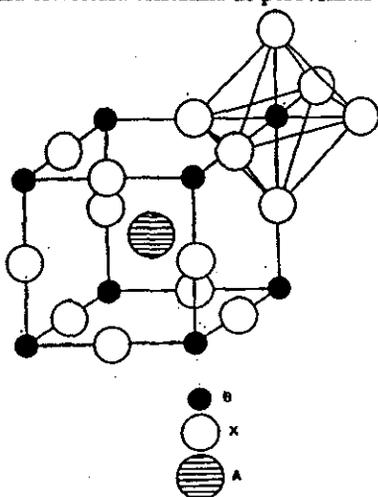


Fig.2.1 Estructura tipo perovskita

En las perovskitas conocidas, A es un ion grande (Ag, Ba, K, Rb, ..); B es un ion pequeño (Zn, Ti, ...) y X es normalmente oxígeno.

En este estudio A es  $Rb^{+1}$ , B es un ion divalente de la primera serie de transición ( $Mn \rightarrow Zn$ ) y X es flúor [Langley,1984].

De acuerdo a la definición del radio iónico cuando todos los iones están en contacto, se forma la estructura de perovskita ideal o perovskita de empaquetamiento compacto, no hay grados de libertad, su entropía vale cero.

Dependiendo de los valores de los radios iónicos, los cristales con esta estructura poseen grados de libertad debido a desplazamientos y oscilaciones de los iones. En la estructura ideal solamente persisten las vibraciones de los iones.

De acuerdo a los diferentes valores de  $R_A$ ,  $R_B$  y  $R_X$ , se presentan diferentes tipos de pérdida de empaquetamiento de iones dentro de la estructura [Kassan-Ogly,1986].

El parámetro  $a$  que define el tamaño de la celda unitaria cúbica se forma por el contacto de los iones A y X y entonces hay posibilidad de movimiento de los iones B y X; en otras

perovskitas con otros valores de radios, el parámetro de red puede estar formado por el contacto de los iones B y X con posibilidades de movimiento para los iones A y X. Es conveniente visualizar el proceso de formación de la estructura como la aproximación de iones los cuales inicialmente estaban muy apartados, para identificar cuales iones se ponen en contacto primero. Se obtienen 3 posibilidades: A - X, B - X y X - X ( los iones B nunca estarán en contacto ya que ellos siempre estarán separados por un ion X ); llamaremos a estos tipos I, II y III.

De consideraciones geométricas simples se pueden escribir las expresiones para el parámetro de red,  $a$ , en los 3 tipos :

$$(I) \quad A - X \quad a_I = a_{AX} = 1.4142(R_A + R_X)$$

$$(II) \quad B - X \quad a_{II} = a_{BX} = 2(R_B + R_X)$$

$$(III) \quad X - X \quad a_{III} = a_{XX} = 2(1.4142)R_X$$

Para la realización del tipo (I) se observa que  $a_I$  es mayor que  $a_{II}$  y  $a_{III}$ , y se obtienen 3 desigualdades:

$$1.4142(R_A + R_X) \geq 2(R_B + R_X)$$

$$1.4142(R_A + R_X) \geq 2R_A$$

$$1.4142(R_A + R_X) \geq 2(1.4142)R_X$$

Resulta conveniente dividir todas las desigualdades entre  $R_X$  y usar sólo los radios relativos  $r_A$  y  $r_B$ . Cada desigualdad genera una línea recta en un espacio bidimensional ( $r_A$  y  $r_B$ ), determinando regiones entre los 3 tipos del (I) al (III), como se ve en la figura 2.2 La figura 2.3 muestra de manera aproximada los radios iónicos entre los tres tipos en los cuales se presenta la pérdida del empaquetamiento compacto y los compara con la perovskita ideal (tipo 0).

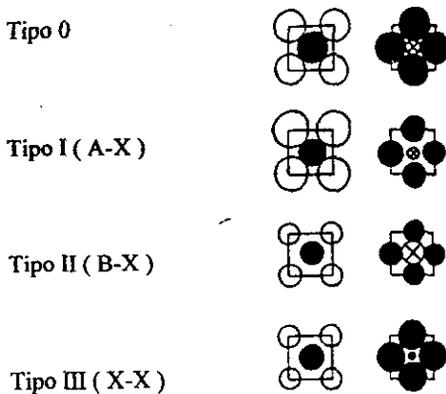


Figura 2.3 Los tres tipos de pérdida de empaquetamiento de perovskitas. La columna izquierda muestra las caras de la celda unitaria, y la columna derecha muestra la sección media de la misma.

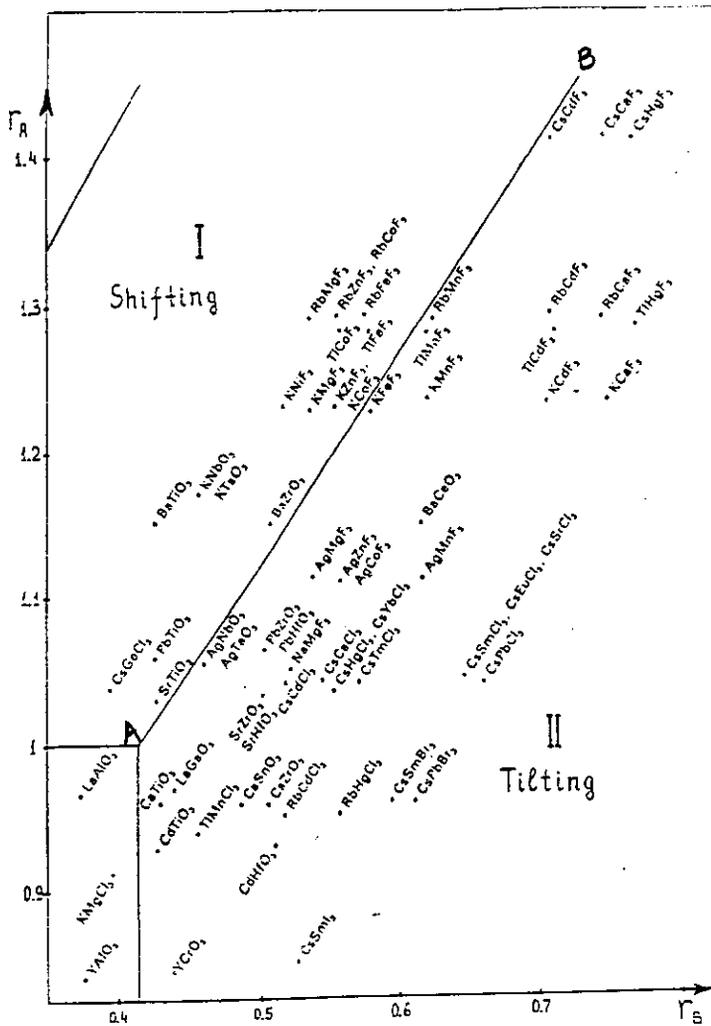


Fig.2.2 Diagrama de los diferentes tipos de perovskitas

Las tres regiones se diferencian por los posibles movimientos de los diferentes iones, rompiendo la estructura de perovskita ideal, en las de tipo I los iones A están en contacto con los iones X en cualquier plano, se pueden mover los iones X y los B, esto implica corrimientos de aniones a lo largo de la dirección de la cadena y a este proceso se le llama "shifting".

Los puntos A y B de la figura 2.2 corresponden a relaciones especiales entre  $R_A$ ,  $R_B$  y  $R_X$  en las cuales el contacto entre todos los iones toma lugar, ellas son las perovskitas de empaquetamiento compacto.

Los tipos I y III se caracterizan por que los iones se pueden mover y romper espontáneamente la estructura de perovskita ideal, o sea la pérdida del empaquetamiento de la estructura.

La región I representa perovskitas de empaquetamiento no compacto, representa corrimientos del anión a lo largo de las direcciones de la cadena y por eso a este proceso se le llama "shifting".

Las del tipo II donde B y X están en contacto se caracterizan por una rotación concertada de todos los octaedros en un plano xy, tal movimiento parece deberse a un cierto modo vibracional de la red de perovskita y es llamado "tilting". A temperaturas altas se dan rotaciones simultáneas e independientes en capas vecinas, y a bajas temperaturas se obtiene la primera transición de fase.

En la discusión de la estabilidad de estas estructuras, surgió el concepto del factor de tolerancia,  $\tau$ , introducido por Goldschmidt en 1926.

$$\tau = R_A + R_X / 1.4142(R_B + R_X)$$

Para la estructura de perovskita ideal,  $\tau = 1$  mientras que las desviaciones permitidas de este valor no coinciden para varios autores.

Goldschmidt expresa la estabilidad de la estructura por la relación empírica  $0.8 < \tau < 1$  Kassan-Ogly extienden este intervalo a  $0.707 < \tau < 1.225$ , donde se muestra que, para perovskitas con  $\tau$  comprendido en un intervalo 0.707 y 1 serán perovskitas distorsionadas debido a rotaciones en octaedros  $MF_6$ ; mientras que para  $\tau$  comprendido dentro en un intervalo entre 1 y 1.225 serán perovskitas distorsionadas debido a desplazamientos de los cationes divalentes del centro de los octaedros.

De las figuras mostradas aquí, podemos resolver el factor de tolerancia como sigue:

para perovskitas de la región "s"  $1 < \tau < 1.5$

para perovskitas de la región "t"  $0.5 < \tau < 1$

Las distorsiones en estructuras octaédricas se deben a la manera en la cual los sitios octaédricos están arreglados; a diferencias en cargas y tamaños de aniones y cationes y a las configuraciones electrónicas de ambos.

Distorsiones especiales se deben a presencia de electrones d, a ordenamientos magnéticos y a efectos ferroeléctricos.

Cuando los aniones forman un empaquetamiento regular, los cationes pequeños están ubicados en el centro de los octaedros, cuando éstos comparten aristas ó caras los átomos metálicos se repelen, estas fuerzas de repulsión generan distorsiones y la simetría de la estructura se reduce, resultando 4 familias estructurales que son:  $Im\bar{3}$  (cúbica);

R3c (romboédrica); I4 /mmm (tetragonal) y Pnma (ortorrómbica) [Hyde,1986].

## 2.2 Teoría del Campo Cristalino

Es difícil dar una definición de compuesto complejo, pero se puede decir en general que se aplica a aquellos compuestos en que el número de enlaces formados por uno de los átomos es mayor que el que se puede esperar a partir de consideraciones de valencia.

Así, por ejemplo el hierro trivalente forma 6 enlaces en el ion complejo ferrocianuro  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  [Lewis,1960].

La expresión compuesto complejo es mejor que la de compuesto de coordinación porque cubre un intervalo mucho más amplio de compuestos y no implica características especiales en los enlaces.

En general el ion metálico, tenderá a alcanzar un número de coordinación tan alto como le sea posible, los iones de la primera serie de transición son bastante pequeños, el número máximo de ligandos que pueden coordinar es de 6; sin embargo en los iones de la segunda y tercera serie de transición, más grandes, el número máximo de coordinación es de 8; así el ion titanio forma normalmente enlaces con sólo 6 ligandos, mientras que el zirconio frecuentemente enlaza hasta 8 ligandos.

La mayoría de los ligandos tienen átomos con un par de electrones sigma no compartidos, que ceden al ion metálico, si los ligandos son muy voluminosos el número de coordinación disminuye. Es importante señalar que los números de coordinación se asignan solamente a los complejos que están completamente caracterizados en estructura, ya que la composición del complejo puede dar una falsa impresión del número de coordinación.

Tres diferentes teorías se han desarrollado durante los últimos 30 años, para estudiar los enlaces en compuestos complejos. La teoría de enlace valencia desarrollada por Pauling en 1931, la teoría del campo cristalino desarrollada por Bethe y Van Vleck en 1932 y posteriormente la teoría del campo ligando.

La teoría del campo cristalino se desarrolló originalmente para interpretar ciertos efectos magnéticos anómalos en cristales [Knox,1961].

Básicamente la misma teoría ha sido aplicada con éxito a complejos, suponiendo que solamente fuerzas electrostáticas existen entre el ion metálico central y los iones ligando.

A pesar de que el enlace covalente es completamente despreciado, el método da una muy buena interpretación cuantitativa de las propiedades magnéticas y ópticas de los complejos. De otra manera, es posible adoptar la aproximación usada para enlace covalente y tratar a los iones complejos desde el punto de vista de orbital molecular, en la práctica, la aproximación de orbital molecular por sí sola no ha tenido éxito con los complejos, se debe combinar con la teoría del campo cristalino y entonces da como resultado la teoría conocida como teoría del campo ligando.

Como los compuestos complejos, objeto de este estudio, presentan enlaces iónicos, sus estructuras se analizarán de acuerdo a la teoría del campo cristalino.

Para los propósitos de esta teoría, recordamos al ion complejo como compuesto de un ion metálico central rodeado de iones negativos, el enlace se supone exclusivamente electrostático.

En un campo octaédrico, habrá una atracción coulombiana y también una repulsión entre electrones de orbitales d, los ligandos tenderán a incrementar la energía de sus orbitales. Aquellos electrones que se encuentren ubicados en las direcciones del ligando serán repelidos más fuertemente y por tanto alcanzarán más energía que los que están ubicados entre ligandos, y la degeneración de los 5 orbitales d, cambiará; así, tendrán mayor energía pares de orbitales doblemente degenerados: el  $d_{z^2}$  y el  $d_{x^2-y^2}$ ; y los de baja energía serán los 3 triplemente degenerados:  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$ ; a los primeros se les llama orbitales  $e_g$  y a los segundos orbitales  $t_{2g}$  [Cartmell, 1966].

La diferencia de energía entre los orbitales  $e_g$  y  $t_{2g}$  es el desdoblamiento del campo cristalino, simbolizado por  $\Delta$ , el cual depende del ligando así como del ion central. La ecuación derivada de la interacción electrostática es:

$$\Delta = 5qea^4 / 3s^5$$

donde: e.- carga del electrón

q.- carga del ligando

$a^4$ .- promedio de la cuarta potencia del radio de los electrones d

s.- la distancia del núcleo del ión central al núcleo del átomo coordinado de un ligando

La substitución de valores adecuados permite calcular la diferencia en energía; en un complejo octaédrico, los pares de electrones sigma no compartidos de los 6 ligandos que rodean al ion, ejercen un campo electrostático a lo largo de los ejes x, y y z. Como los orbitales  $e_g$  se concentran a lo largo de los ejes, los electrones en estos orbitales serán repelidos por los ligandos con mayor fuerza que los situados en orbitales  $t_{2g}$ . En consecuencia los orbitales  $t_{2g}$  serán más estables que los  $e_g$  y por tanto los 5 niveles d degenerados se separan en un doblete más elevado en energía y un triplete más bajo, siendo  $\Delta$  la diferencia de energía entre ellos, como se ve en la figura 2.4

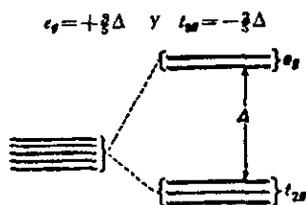


Figura 2.4 Desdoblamiento de los niveles d en campo octaédrico

Es conveniente referir las energías de los orbitales d a un cero de energía tomado del promedio de la energía de los 5 orbitales d degenerados; es decir el cero de energía estará más cerca de los niveles triples que del nivel doble, de esta manera,  $e_g = 3/5 \Delta$  y  $t_{2g} = -2/5 \Delta$ .

El valor  $\Delta$  depende de la carga del ion, ya que una carga iónica grande produce una gran polarización de los electrones del ligando y por tanto aumenta el campo electrostático. El valor de  $\Delta$  aumenta aproximadamente un 30% al pasar de los iones de la primera serie de transición a los de la segunda.

Los factores que determinan el desdoblamiento del campo cristalino son:

- El estado de oxidación del metal: para un metal dado, el más alto estado de oxidación positivo, genera un desdoblamiento mayor.
- La geometría del entorno del metal: la distribución espacial de los ligandos, alrededor del metal, afecta el desdoblamiento de orbitales d.
- La naturaleza del ligando. Para un ión metálico dado, los ligandos se pueden clasificar de acuerdo al incremento de  $\Delta$ , a esta clasificación se le llama serie espectroquímica.



El valor de la energía  $\Delta$  puede ser medida directamente de un espectro de absorción del complejo, en el caso más simple, la frecuencia en el máximo de la primera banda de absorción ( frecuencia más baja ) corresponde a la promoción de un electrón de un orbital  $t_{2g}$  a un orbital  $e_g$ , y se obtiene  $\Delta$  directamente, usualmente medida en  $\text{cm}^{-1}$ .

Para muchos complejos de metales de transición esta banda de absorción descansa en la región visible del espectro y a esto se deben los colores brillantes asociados a compuestos de metales de transición.

El desdoblamiento de los orbitales d por el campo electrostático de los ligandos, proporciona una buena interpretación de las propiedades magnéticas de los complejos, el factor importante es la magnitud de  $\Delta$  comparado con la energía requerida para aparear electrones d.

Las consideraciones del campo cristalino muestran que la degeneración de los orbitales d es también removida en campos tetraedrales y planares.

Del principio de exclusión de Pauli, dos electrones en el mismo orbital deben tener espines antiparalelos, además una de las reglas de Hund requiere que para un conjunto dado de orbitales de configuraciones de espín con energía equivalente, los de más baja energía son los que tienen máxima multiplicidad, o sea que cada orbital estará ocupado por electrones que tienen espines paralelos. Estas reglas gobiernan el llenado de orbitales d, así por ejemplo, si consideramos el campo octaedral para para el caso  $d^3$  y  $d^4$ , los orbitales  $t_{2g}$  se llenarán como se ve en la tabla siguiente:

Tabla 2.1 Configuraciones de espín para electrones d en un campo octaédrico

	Alto Espín		Bajo Espín	
	$t_{2g}$	$e_g$	$t_{2g}$	$e_g$
$d^1$	↑		↑	
$d^2$	↑ ↑		↑ ↑	
$d^3$	↑ ↑ ↑		↑ ↑ ↑	
$d^4$	↑ ↑ ↑	↑	↑ ↓ ↑ ↑	
$d^5$	↑ ↑ ↑	↑ ↑	↑ ↓ ↑ ↓ ↑	
$d^6$	↑ ↓ ↑ ↑	↑ ↑	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓	
$d^7$	↑ ↓ ↑ ↓ ↑	↑ ↑	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓	↑
$d^8$	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓	↑ ↑	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓	↑ ↑
$d^9$	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓	↑ ↓ ↑	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓	↑ ↓ ↑

### 2.3 Distorsiones de Jahn Teller

Hasta ahora hemos supuesto que en un complejo  $MX_6$ , todas las longitudes de enlaces así como los ángulos son iguales y esto es cierto para algunos iones complejos, sin embargo podemos esperar algunas distorsiones [Dunitz y Orgel, 1960].

Se debe considerar un factor muy importante, que es la repulsión entre los electrones de los ligandos y cualquiera de los electrones d del ion metálico central. Hemos visto que se pueden considerar dos tipos de orbitales d; aquellos que están orientados hacia los ligandos ( $e_g$ ) y aquellos que están entre los ligandos ( $t_{2g}$ )

Si los orbitales  $e_g$  están desigualmente llenos, es de esperarse que algunos ligandos sufrarán una mayor repulsión que otros y las longitudes de enlace metal-ligando serán diferentes [Okasaki, 1972].

Por otra parte en los niveles  $t_{2g}$ , habrá un efecto mucho menor y esperaremos distorsiones menores.

#### Complejos de Alto Spín.

No habrá distorsiones en las configuraciones electrónicas  $d^0$ ,  $d^3$ ,  $d^5$ ,  $d^8$ , y  $d^{10}$ , ya que en cada uno de estos casos la densidad de carga presenta simetría esférica, y las configuraciones  $d^1$ ,  $d^2$ ,  $d^6$  y  $d^7$  tampoco darán lugar a distorsiones serias pues la asimetría se produce en los niveles  $t_{2g}$ .

Sin embargo podemos esperar una distorsión seria en los complejos  $d^4$  y  $d^9$  con configuraciones  $(t_{2g})^3(e_g)^1$  y  $(t_{2g})^6(e_g)^3$  respectivamente.

Si para los complejos  $d^4$  consideramos que el electrón  $e_g$  está en el orbital  $d_{z^2}$  entonces podemos esperar que el complejo tenga 4 enlaces cortos y 2 largos (eje z), sistema 4 / 2;

sin embargo si el electrón se ubica en el orbital  $d_{x^2-y^2}$  tendremos 2 enlaces cortos y 4 largos, sistema 2 / 4; no hay ninguna razón para esperar que sea preferido el sistema 4 / 2 o ó el 2 / 4, pero en la práctica es la estructura 4 / 2 la que predomina.

Los complejos fluorados de  $KMF_3$  donde  $M^{2+} = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$  y  $Cu$  todos divalentes presentan una serie interesante porque forman cadenas a través de puentes  $M-F-M$  que dan un entorno hexacoordinado a los átomos metálicos, estos compuestos contienen átomos de metal rodeados de flúor formando octaedros regulares, sin embargo los compuestos de cromo y cobre presentan estructuras tetragonales con 2 distancias  $M-F$  apreciablemente más grandes que las otras 4 [Noburu, 1972].

Estas distorsiones son ejemplos del teorema de Jahn Teller que dice que si una molécula no lineal tiene un estado degenerado, hay al menos una coordenada vibracional a lo largo de la cual se puede producir una distorsión de tal manera que se elimine la degeneración.

Así en una disposición octaédrica, en el plano  $xy$  los 4 ligandos se pueden mover hacia el ion metálico y simultáneamente a lo largo del eje  $z$ , los dos ligandos se alejan, por lo que el orbital  $d_{x^2-y^2}$  se desestabiliza y el  $d_{z^2}$  se estabiliza, esta distorsión continúa hasta que la energía ganada (por colocarse el electrón impar en un orbital de más baja energía, el  $d_{z^2}$ ) esté compensada por la energía necesaria para comprimir y alargar los enlaces.

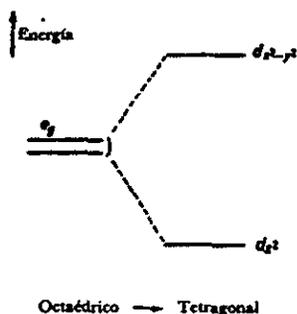


Fig.2.5 Desdoblamiento de orbitales  $e_g$

### Complejos de Bajo Espín.

No habrá distorsión en los complejos  $d^6$  y el efecto será muy pequeño en los complejos  $d^4$  y  $d^5$ ; en los complejos  $d^7$  donde solamente hay un electrón en los niveles  $e_g$  anticiparemos distorsiones análogas a las encontradas en los complejos  $d^4$  de alto espín.

Hasta ahora hemos supuesto que los compuestos  $d^8$  tienen la configuración  $(t_{2g})^6 (e_g)^2$  con un electrón en cada uno de los orbitales  $e_g$ , esto es generalmente verdad, pero recientemente se ha informado acerca de varios complejos  $d^8$  de coordinación 6, diamagnéticos, de  $Ni^{2+}$ ,  $Pt$  y  $Pd$  [O'Keeffe, 1978].

Consideramos que estos electrones están en uno de los niveles  $e_g$  y aplicamos el teorema de Jahn Teller, los niveles  $e_g$  se desdoblan y los dos electrones apareados se sitúan en el nivel más bajo de energía; de acuerdo a esto, se espera para estos compuestos una distorsión apreciable de la configuración octaédrica ideal [Okasaki, 1972].

Tabla 2.2 Distorsiones esperadas para metales de transición divalentes

Ión	Config. Electrónica	Distorsión Observada
Cr <sup>2+</sup>	$(t_{2g})^3 (e_g)^1$	grande
Mn <sup>2+</sup>	$(t_{2g})^3 (e_g)^2$	ninguna
Fe <sup>2+</sup>	$(t_{2g})^4 (e_g)^2$	ninguna
Co <sup>2+</sup>	$(t_{2g})^3 (e_g)^2$	ninguna
Ni <sup>2+</sup>	$(t_{2g})^6 (e_g)^2$	ninguna
Cu <sup>2+</sup>	$(t_{2g})^6 (e_g)^3$	grande
Zn <sup>2+</sup>	$(t_{2g})^6 (e_g)^4$	ninguna

#### 2.4 Espectros de Absorción

Los compuestos de los elementos de transición con electrones d desapareados se caracterizan por ser coloreados y por consiguiente sus espectros de absorción presentan picos de baja intensidad en la región visible e infrarrojo próximo (4000 - 10 000 Å), los complejos generalmente presentan, además de estos picos de pequeña intensidad otros mucho más intensos en la región ultravioleta (2000 - 000 Å). Existe una marcada división en los espectros entre regiones de bandas de baja y alta intensidad en los compuestos con elementos de la primera serie de transición, la división se da entre picos débiles en la región visible y picos mucho más intensos en la región ultravioleta [Jørgensen, 1962].

Los picos débiles se deben a una transición de los electrones d de un nivel a otro y por consiguiente se les designa como transiciones  $d \rightarrow d$ .

Estrictamente hablando estos picos deberían de ser de intensidad cero, porque las transiciones entre dos niveles del mismo número cuántico están prohibidas.

Los espectros que muestran un pico ancho con un máximo entre 12 000 y 15 000  $\text{cm}^{-1}$  son típicos de transiciones  $d \rightarrow d$ , se puede mostrar que el electrón está en el estado fundamental en un orbital  $t_{2g}$  y puede ser excitado a un orbital  $e_g$ , de acuerdo con esto, la transición se designa como  $t_{2g} \rightarrow e_g$  y el máximo de pico representa el desdoblamiento  $\Delta$  de energía.

Cuando se estudian las posiciones de las bandas de absorción en relación con el desdoblamiento de orbitales d es conveniente utilizar el centímetro recíproco y el número de onda, para la unidad de frecuencia en el espectro y para la energía de los orbitales, respectivamente.

Una transición electrónica en la que no existe variación en el valor del número cuántico  $l$  está prohibida bajo el estímulo ordinario del campo eléctrico de la radiación electromagnética.

En el caso de los complejos octaédricos, por ejemplo en el ion  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  un electrón se traslada desde un orbital  $3d$  hasta otro  $3d$ , teniendo ambos  $l = 2$  por tanto la intensidad debería tener intensidad cero, sin embargo la transición da lugar a una banda de intensidad pequeña, esto es debido a que algunas de las vibraciones de los ligandos permiten que los orbitales  $d$  se mezclen en pequeña extensión con algún carácter  $p$ .

Las transiciones del campo cristalino se definen como transiciones electrónicas que son exclusivamente niveles  $d$  perturbados de la misma clase, el electrón se encuentra originalmente localizado sobre el ion central y permanece así en estado excitado. Para poder interpretar los espectros de estos complejos se requiere conocer un método para determinar los microestados y términos de iones libres para configuraciones electrónicas.

Por ejemplo una configuración  $d^2$  da 5 términos de iones libres que son:  $3F$ ,  $3P$ ,  $1G$ ,  $1D$  y  $1S$ . Siendo el término  $3F$  el de más baja energía. Los espectros de absorción de compuestos de coordinación en la mayoría de los casos involucran orbitales  $d$  del metal y su consecuencia importante es conocer los términos de iones libres para las posibles configuraciones  $d$ .

Los términos de iones libres  $F$ ,  $P$ ,  $G$ ,  $D$  y  $S$  representan 5 diferentes estados atómicos que tienen diferentes energías, además estos términos tienen simetría característica tal, que pueden ser reducidos a sus representaciones irreducibles, en los compuestos de  $\text{RbMF}_3$  serán las representaciones irreducibles del grupo puntual  $O_h$  [F.A. Cotton, 1990].

Estos términos tienen la misma simetría que los orbitales atómicos de similar designación, por ejemplo, un término  $P$  tendrá la misma simetría que un orbital atómico  $p$ , un término  $D$  tendrá la misma simetría que un orbital atómico  $d$ , etc.

En la interpretación de espectros de compuestos de coordinación es importante identificar el término de estado fundamental. Las intensidades de las bandas de absorción están gobernadas por una serie de reglas de selección, elaboradas sobre las bases de simetría y multiplicidad de espín de estados electrónicos excitados y fundamental, dos de estas reglas pueden enunciarse de la siguiente manera:

1.- Transiciones entre estados de la misma paridad son prohibidas, esta se conoce como regla de selección de Laporte.

2.- Transiciones entre estados de diferente multiplicidad son prohibidas, por ejemplo transiciones entre  $^4A_2$  y  $^4T_1$  son permitidas, pero transiciones entre  $^4A_2$  y  $^2A_2$  son prohibidas.

Sin embargo en complejos de metales de transición los enlaces no son rígidos sino que presentan vibraciones que los hace cambiar de simetría, en complejos octaédricos la vibración se da de tal manera que el centro de simetría se pierde temporalmente, y esto genera un relajamiento de la primera regla.

El acoplamiento espín-orbital en algunos casos provee un mecanismo de relajación de la segunda regla.

En la discusión de los espectros nos es útil relacionar el espectro electrónico de los complejos con el desdoblamiento del campo cristalino,  $\Delta$ .

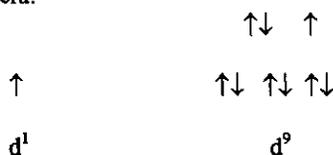
Los diagramas de Tanabe-Sugano son diagramas de correlación especial que son útiles en la interpretación de espectros de compuestos de coordinación. En estos diagramas el estado de

energía más bajo se grafica sobre el eje horizontal, la distancia vertical es una medida de la energía superior al estado fundamental. Por ejemplo para la configuración  $d^2$  el más bajo estado de energía es descrito por la línea horizontal, es nombrada  ${}^3T_1(F)$  parte de  ${}^3F$  sobre el eje vertical. En ligandos de campo octaédrico estos estados presentan inversión y se les designa con el subíndice g,  ${}^3T_{1g}$

Las cantidades graficadas en estos diagramas son: en el eje horizontal  $\Delta/B$ , B es el parámetro de Racah, el cual es una medida de la repulsión entre términos de la misma multiplicidad. En el eje vertical aparece E/B donde E es el valor de la energía superior al estado fundamental, como se ve en la figura 2.9.

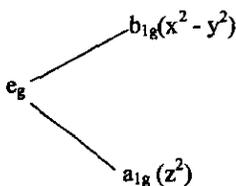
Resulta interesante comparar el número de bandas de absorción en estos espectros con el número de bandas esperadas de los respectivos diagramas de Tanabe-Sugano.

Los espectros de los complejos de configuración  $d^1$  y  $d^9$  poseen una configuración d de la siguiente manera:

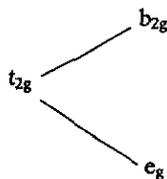


podemos esperar que cada uno de ellos exhiba una banda de absorción correspondiente a la excitación de un electrón de un nivel  $t_{2g}$  a un  $e_g$ , sin embargo no es así, ellos muestran espectros con dos bandas de absorción muy juntas.

Para estudiar el aparente *desdoblamiento de bandas* en estos ejemplos, es necesario considerar un aspecto adicional de configuraciones electrónicas. Un complejo octaédrico  $d^9$  tiene configuración  $t_{2g}^6 e_g^3$  de acuerdo al teorema de Jahn Teller tal complejo debe mostrar una distorsión. Si ésta toma lugar a lo largo del eje z, los orbitales  $t_{2g}$  y  $e_g$  son afectados como sigue:



Distorsión de Jahn Teller



Distorsión de  $O_h$  a  $D_{4h}$

La distorsión de  $O_h$  a  $D_{4h}$  resulta de la estabilización de la molécula: dos electrones  $e_g$  son estabilizados, mientras uno es desestabilizado por la misma cantidad de energía. El desdoblamiento  $t_{2g}$  es mucho menor que el desdoblamiento  $e_g$  porque los orbitales  $t_{2g}$  están colocados entre ligandos, mientras que los  $e_g$  están en la dirección de ligandos.

El efecto de Jahn Teller sobre el espectro de complejos  $d^9$  es la distorsión de  $O_h$  a  $D_{4h}$  en términos de configuraciones electrónicas, los niveles se invierten como se ve en la figura 2.6

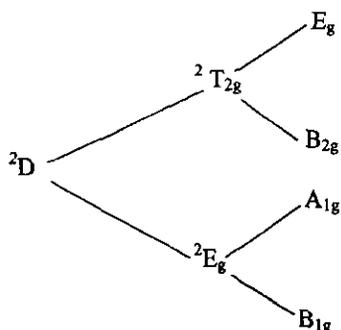


Figura 2.6 Distorsiones de Jahn Teller

El término de ion libre  ${}^2D$  se desdobra en  ${}^2E_g$  y  ${}^2T_{2g}$  por un campo octaédrico y después se desdobra o distorsiona a simetría  $D_{4h}$ . Para la configuración  $d^9$  el estado fundamental en simetría octaédrica es  ${}^2E_g$ , el estado excitado es el  ${}^2T_{2g}$ ; en la distorsión a  $D_{4h}$  estos términos se desdoblan, por lo que esperamos la excitación de estado  ${}^2E_g$  al  ${}^2T_{2g}$  y una sola banda de absorción.

La distorsión del complejo a simetría  $D_{4h}$  se desdobra del nivel  ${}^2T_{2g}$  en dos niveles el  $E_g$  y el  $B_{2g}$ . La excitación puede ocurrir del estado fundamental el  $B_{1g}$  al  $E_g$  o al  $B_{2g}$ , si la distorsión es suficientemente fuerte aparecerán dos bandas de absorción en el espectro.

#### 2.4.1 Espectros Electrónicos de Complejos

La variedad de colores que presentan los diferentes complejos es algo que ha interesado a los observadores.

Por ejemplo el ion  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  presenta coordinación octaédrica en solución acuosa y es de color rosa, y el  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  que presenta coordinación tetraédrica en solución acuosa, es de color azul. La mayoría de los colores de complejos se deben a transiciones electrónicas entre niveles cuyas diferencias de energía corresponden a longitudes de onda en radiación visible (cuando un fotón de luz visible es absorbido, el color complementario es el que observamos). En complejos estas transiciones son frecuentemente referidas como transiciones  $d \rightarrow d$  porque ellas implican orbitales  $d$  del metal (los orbitales  $t_{2g}$  y  $e_g$ , ó  $e_g$  y  $t_{2g}$ ) en complejos octaédricos y tetraédricos, respectivamente. Obviamente, los colores producidos están íntimamente relacionados con la magnitud  $\Delta$  (desdoblamiento del campo cristalino). Este valor dependerá de factores tales como la geometría de complejos, la naturaleza de los ligandos, y del estado de oxidación del ion central metálico. El espectro electrónico de los complejos puede proporcionar información valiosa respecto al enlace y la estructura de complejos.

La inspección detenida de algunos espectros de complejos revela que el número de absorciones varía, la parte más importante en la interpretación del espectro electrónico es preguntarse cuantas absorciones son esperadas para un complejo dado. La respuesta a esta

pregunta requiere de diagramas de niveles de energía para el complejo de interés así como tener familiaridad con las reglas de selección que gobiernan las transiciones electrónicas. En las funciones de onda para S, P, D, F, etc, los términos tienen la misma simetría que las funciones de onda para los correspondientes conjuntos de orbitales s, p, d, f, etc. Esto significa que el término D es desdoblado por un campo octaédrico de la misma manera que un conjunto de orbitales d y que el desdoblamiento para un término F es el mismo que para un conjunto de orbitales f.

Las transformaciones para términos desde S hasta I en un campo octaédrico se muestran en la tabla 2.3

Tabla 2.3 Desdoblamiento de términos $d^n$ en campos octaédricos	
Término	Componentes en campos octaédricos
S	$A_{1g}$
P	$T_{1g}$
D	$E_g + T_{2g}$
F	$A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$
G	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$
H	$E_g + T_{1g} + T_{1g} + T_{2g}$
I	$A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} + T_{2g}$

Las degeneraciones de orbitales asociadas con los términos A, E, T, D, y F son 1, 2, 3, 4, 5, y 7 respectivamente. La suma de degeneraciones de las componentes individuales en un campo octaédrico es igual a la del término original, en otras palabras la degeneración es conservada. La multiplicidad de espín de cada componente será la misma que el término original porque el estado de espín de un electrón no es afectado por la simetría de un campo externo. Entonces, el estado fundamental de término  $3F$  para una configuración  $d^2$  se desdoblará en tres términos en un campo octaédrico:  ${}^3T_{1g}$ ,  ${}^3T_{2g}$ , y  ${}^3A_{2g}$ , como se ve en la figura 2.7

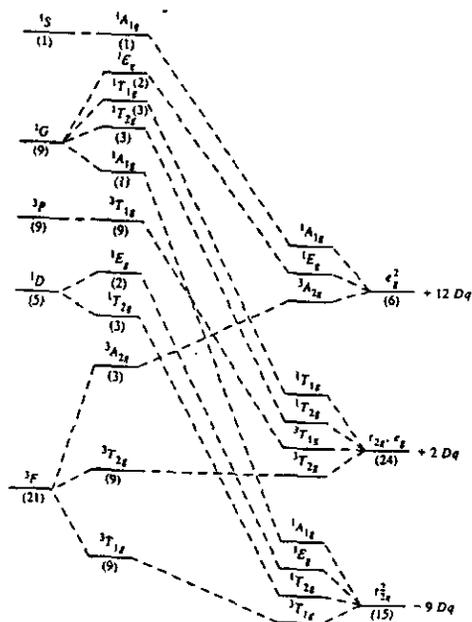
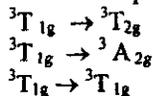


Figura 2.7 Diagramas de correlación para un ion  $d^2$  en campos octaédricos

Para usar los diagramas de correlación es necesario conocer las reglas de selección que gobiernan las transiciones electrónicas, estas reglas reflejan las restricciones sobre cambios de estado de un átomo o molécula. Cualquier transición que viole una regla de selección se dice que es prohibida, pero como se verá habrá transiciones más prohibidas que otras. La primera regla de selección es conocida como regla de Laporte, enuncia que solamente habrá transiciones en donde exista un cambio de paridad: par a impar ( $g \rightarrow u$ ) ó de impar a par ( $u \rightarrow g$ ). Así que todos los orbitales d tienen simetría par en moléculas centrosimétricas, esto significa que las transiciones d-d son formalmente prohibidas. Esto es cierto y puede extrañar que la espectroscopia UV/visible para complejos sea posible. De hecho la espectroscopia óptica no sólo es posible sino que ha sido una fuente importante de soporte experimental para teorías de enlace en complejos. Hay varios mecanismos por los cuales las reglas de selección pueden permitir transiciones que pueden ocurrir sólo si sus

intensidades son bajas. Por ejemplo las vibraciones no simétricas de un complejo octaédrico pueden temporalmente destruir su centro de simetría y permitir transiciones.

La segunda regla de selección enuncia que cualquier transición para la cual  $\Delta S = 0$ , es prohibida; para que sea permitida la transición no debe implicar un cambio en espín. Al observar el diagrama de correlación para configuraciones  $d^2$  en campo octaédrico notamos que el estado fundamental tiene multiplicidad de 3 ( $S=1$ ) y que hay tres estados excitados los cuales tienen la misma multiplicidad:  ${}^3T_{2g}$ ,  ${}^3A_{2g}$ , y  ${}^3T_{1g}$  y podemos esperar 3 transiciones permitidas de espín:



Entonces un complejo octaédrico  $d^2$  deberá dar un espectro electrónico que consistirá de 3 bandas de absorción.

Existe otra manera de representar estados fundamentales y excitados de la misma multiplicidad para una configuración particular, estos son los diagramas de Orgel, como los diagramas de correlación, ellos muestran estados de energía como función de la intensidad del campo, son mucho más simples porque los estados excitados de multiplicidad diferentes al estado fundamental son omitidos y sólo los casos de campo débil son incluidos. Un diagrama de Orgel para  $Co^{2+}$  ( $d^7$ ) en campos octaédricos y tetraédricos se muestra en la figura 2.8.

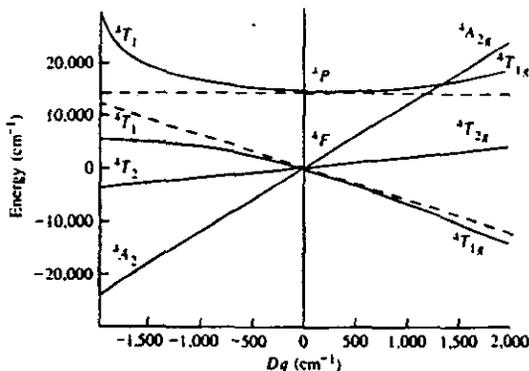


Fig 2.8 Diagrama de Orgel para  $Co^{2+}$  en campos octaédrico y tetraédrico

Los diagramas de Orgel proporcionan una medida conveniente de predecir el número de bandas de absorción permitidas en UV/visible.

Sin embargo para efectuar una interpretación completa de espectros es común usar los diagramas de Tanabe-Sugano los cuales proporcionan un medio alternativo de observar las variaciones de términos de energía con campo fuerte.

Estos diagramas incluyen campos débiles y fuertes y son más comprensivos que los diagramas de Orgel. Son similares a los diagramas de correlación pero son más útiles para extraer información cuantitativa.

Una versión simplificada de los diagramas de Tanabe-Sugano se presenta en la figura 2.9 El estado fundamental siempre va en abscisas. La repulsión interelectrónica es expresada en términos de los parámetros de Racah, B y C.

El parámetro B es suficiente para determinar la diferencia en energía entre estados de la misma multiplicidad de espín, sin embargo ambos parámetros son necesarios para términos de diferente multiplicidad. En campos octaédricos débiles, el estado fundamental para un complejo  $d^6$  es  ${}^5T_{2g}$ , el cual se origina de un ion libre de término  ${}^5D$  ( figura 2.9 ) Entre los términos excitados a un límite de campo débil es un  ${}^1A_{1g}$  (del ion libre  ${}^1I$ ) el cual cae bruscamente en energía con un incremento en  $\Delta$ , eventualmente desplazando  ${}^5T_{2g}$  como término fundamental en  $\Delta/B = 20$ , en este punto el apareamiento de espín toma lugar resultando una discontinuidad en el diagrama marcado por la línea vertical.

El espectro de cualquier complejo octaedral  $d^6$  puede asignarse con la ayuda de la figura 2.7. Para especies de alto espín como  $[CoF_6]^{3-}$ , la única transición permitida de espín es  ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$  y sólo una absorción debe ser observada, el color azul de este complejo resulta de una absorción centrada en  $13\,000\text{ cm}^{-1}$

Los espectros debidos a transiciones  $d \rightarrow d$  representados por bandas de absorción, representan transiciones electrónicas dentro de orbitales d, en el espectro de un complejo dado. La figura 2.10 muestra espectros electrónicos de complejos de metales de transición de fórmula  $[M(H_2O)_6]^{n+}$  [B.N.Figgis,1966].

El número y posición de las bandas depende de:

1.- El estado de oxidación del metal. Los espectros de  $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ ,  $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ ,  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$  son todos muy diferentes: presentan diferentes números de bandas, las bandas tienen diferentes formas y diferentes intensidades.

Los factores que determinan el espectro son:

(a) la configuración electrónica del metal, el número de electrones, y si el complejo es de alto ó bajo espín, es decir diferentes configuraciones electrónicas darán diferentes transiciones.

(b) el estado de oxidación del metal. Si la configuración electrónica es la misma pero el estado de oxidación es diferente ( $Mg^{2+}$ ,  $d^5$  alto espín y  $Fe^{3+}$ , alto espín) el número de bandas será similar, pero el incremento en  $\Delta$  para el estado de oxidación mayor dará bandas a diferentes energías.

2.- Cambio de geometría. El complejo octaédrico  $[Co(H_2O)_6]^{2+}$  es rosa, el complejo tetraédrico  $[CoCl_4]^{2-}$  es azul.

3.- Los ligandos alrededor del metal, lo cual es una manifestación de la serie espectroquímica.

$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$  es azul violeta y el  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$  es verde. La forma de las bandas será similar pero las transiciones ocurrirán a diferentes frecuencias debido a los valores diferentes de  $\Delta$ .

[Lever A.B.P.,1986]

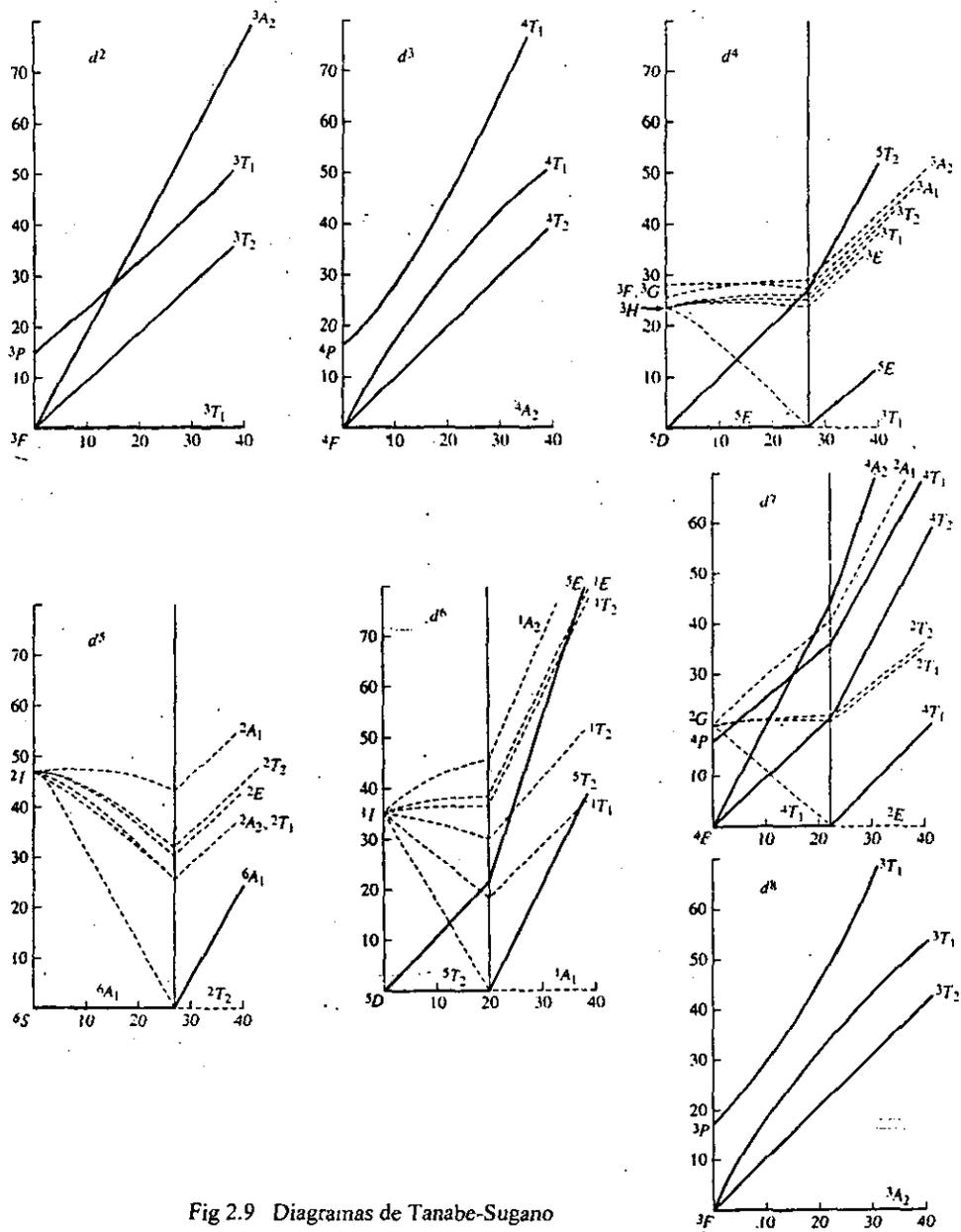


Fig 2.9 Diagramas de Tanabe-Sugano

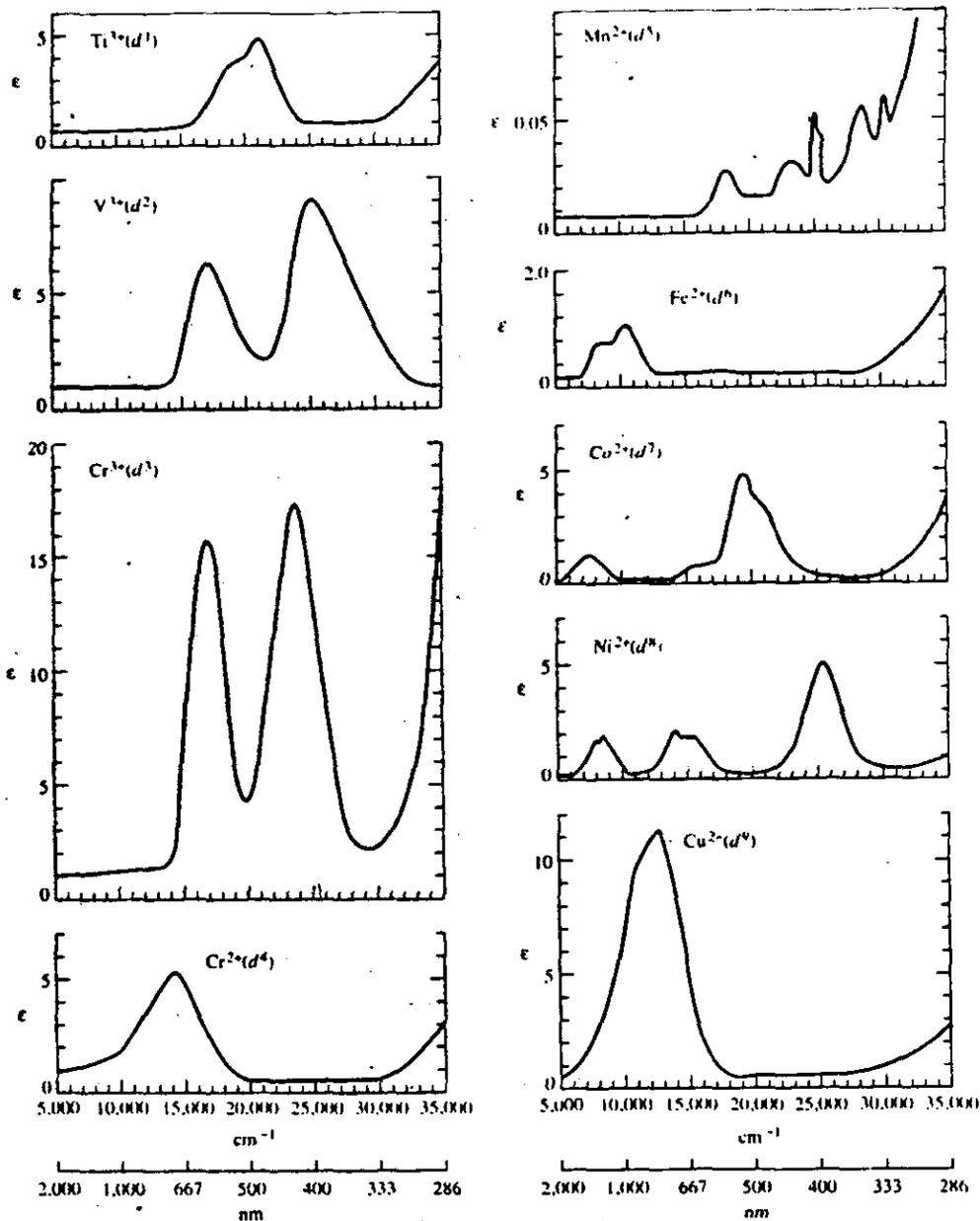


Fig 2.10 Espectros Electrónicos de Compuestos de Coordinación

## 2.5 Comportamiento Magnético

Los sólidos inorgánicos muestran efectos magnéticos diferentes a los que exhiben todas las sustancias y esto se debe a la presencia de electrones d desapareados en su estructura. Estos electrones normalmente se localizan en cationes de metales. El comportamiento magnético estará entonces restringido a compuestos de metales de transición y lantánidos, muchos de ellos poseen electrones d y f desapareados respectivamente.

Los espines de los electrones desapareados pueden estar orientados de manera aleatoria sobre los diferentes átomos, en este caso el material será paramagnético; pueden estar orientados en forma paralela y en este caso el material posee un momento magnético total, entonces el material es ferromagnético [Cotton, 1966].

Alternativamente, los espines de los electrones pueden estar orientados de forma antiparalela y entonces será antiferromagnético; si el alineamiento de los espines es antiparalelo pero con números desiguales en dos orientaciones, resulta un momento magnético neto, entonces se dice que su comportamiento es ferrimagnético.

### 2.5.1 Comportamiento de sustancias dentro de un campo magnético externo.

Cuando se coloca un material dentro de un campo magnético  $B_0$  el campo magnético  $B$  detectado dentro del material, puede ser menor, mayor o mucho mayor que el campo externo  $B_0$ ; de acuerdo a este comportamiento los materiales se clasifican en:

- diamagnéticos  $B / B_0 < 1$
- paramagnéticos  $B / B_0 > 1$
- Ferromagnéticos  $B / B_0 \gg 1$

En el caso del material diamagnético la densidad de flujo magnético se reduce; en el paramagnético aumenta ligeramente y en el ferromagnético aumenta en un factor grande. La propiedad peculiar de los materiales ferromagnéticos tales como el hierro, el níquel, el cobalto es que la susceptibilidad magnética, la magnetización y la permeabilidad no son constantes, sino que dependen de la temperatura [Kittel, 1975].

Los iones ferromagnéticos tienen espines electrónicos no apareados, estos están acoplados firmemente por una fuerza netamente cuántica, para la que no existe analogía clásica y que se conoce como acoplamiento de intercambio, como consecuencia de ello existen grupos de átomos o dominios magnéticos, en los que los espines están todos orientados para formar un momento magnético bastante grande.

Un tamaño de dominio típico tiene un tamaño aproximadamente  $10^{-7}$  m, en un material ferromagnético no magnetizado hay un gran número de dominios cuyos diversos vectores de magnetización están orientados en forma aleatoria tal que no existe magnetización neta en el material en su conjunto. Cuando se aplica un campo magnético externo, los límites de los dominios cambian, de modo que los dominios cuya magnetización apunta en la dirección del campo externo, aumentan de tamaño a expensas de otros dominios cuya dirección de magnetización era diferente.

La magnetización  $M$  de un material se define como el momento dipolar magnético por unidad de volumen. La intensidad del campo magnético,  $H$ , se relaciona con  $M$  de la siguiente manera :

$$B = \mu_0 (H + M)$$

$$B = \mu H$$

donde :  $\mu_0$  es la permeabilidad magnética del vacío

$\mu$  es la permeabilidad magnética del material

La susceptibilidad magnética  $\chi$  está relacionada con  $M$  y  $H$  de la siguiente manera:

$$\chi = M / H$$

Tabla 2.3 Clasificación del Comportamiento Magnético

Comportamiento	$\chi$	Cambio de $\chi$ con T	Dependencia del Campo
Diamagnetismo	$-1 \times 10^{-6}$	ninguno	no
Paramagnetismo	0 a $10^2$	disminuye	no
Ferromagnetismo	$10^2$ a $10^6$	disminuye	si
Antiferromagnetism	0 a $10^2$	aumenta	si

### 2.5.2 Efectos de Temperatura (Leyes de Curie y de Curie-Weiss)

La mayoría de las sustancias paramagnéticas obedecen la Ley de Curie, especialmente a temperaturas altas. Esta señala que la susceptibilidad magnética es inversamente proporcional a la temperatura :  $\chi = C / T$  donde  $C$  es la constante de Curie.

Sin embargo, frecuentemente para datos experimentales se observa un comportamiento descrito por la Ley de Curie-Weiss:

$$\chi = C / (T + C_1) \quad \text{donde } C_1 \text{ es la constante de Weiss}$$

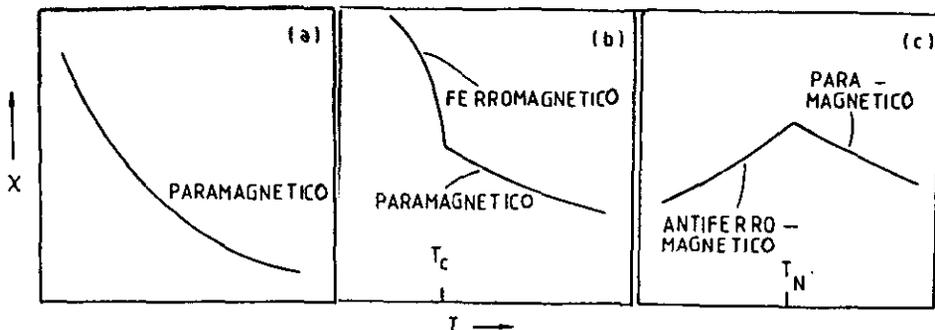


Figura 2.11 Comportamientos de la  $\chi$  con la temperatura

Los materiales ferromagnéticos muestran susceptibilidades muy altas a bajas temperaturas, mismas que disminuyen al incrementar la temperatura, arriba de un cierto valor de ésta ( la temperatura de Curie  $T_c$  ), el material se vuelve paramagnético, donde el comportamiento Curie-Weiss puede observarse.

En los materiales antiferromagnéticos, el valor de la susceptibilidad se incrementa con la temperatura hasta alcanzar una temperatura crítica llamada punto de Néel ( $T_N$ ) arriba de este valor el material se vuelve paramagnético.

En los materiales ferromagnéticos, los espines de los electrones están alineados paralelamente debido a interacciones cooperativas entre espines de electrones de iones vecinos en la estructura cristalina. Los valores grandes de la susceptibilidad magnética representan este alineamiento paralelo de un gran número de espines.

En los materiales antiferromagnéticos, los espines de los electrones están orientados antiparalelamente y tienden a cancelar la magnetización total, de tal manera que sus valores de susceptibilidad son pequeños.

Las propiedades magnéticas de los materiales se expresan también en términos del momento magnético, porque este parámetro se relaciona directamente con el número de electrones desapareados presentes; la relación entre el momento magnético  $\mu$  y la susceptibilidad magnética  $\chi$ , es :

$$\chi = \frac{N b^2 \mu^2}{3 k t}$$

donde : N.- número de Avogadro  
 b.- magnetón de Bohr  
 k.- constante de Boltzman

Substituyendo para N y k,  $\mu = 2.83 (\chi t)^{1/2}$

En los materiales ferromagnéticos y antiferromagnéticos el alineamiento de dipolos magnéticos ocurre espontáneamente, ellos poseen energía positiva de interacción entre espines vecinos lo cual les permite alinearse paralela o antiparalelamente, el origen de este acoplamiento o interacción cooperativa tiene su origen en la mecánica cuántica.

La manera de describir el acoplamiento de espines para dar comportamiento antiferromagnético, es el caso de NiO, el Ni tiene 8 electrones d, en un entorno octaédrico, de estos 8, 2 electrones ocupan orbitales  $e_g$ , el  $d_{x^2}$  y el  $d_{x^2-y^2}$ ; estos orbitales están orientados paralelos a los ejes de la celda unitaria y apuntan directamente a los iones  $O^{2-}$ , los electrones no apareados en los orbitales  $e_g$  del  $Ni^{2+}$  están en posibilidad de acoplarse magnéticamente con electrones de orbitales p de los iones  $O^{2-}$  como se ve en la figura 2.12

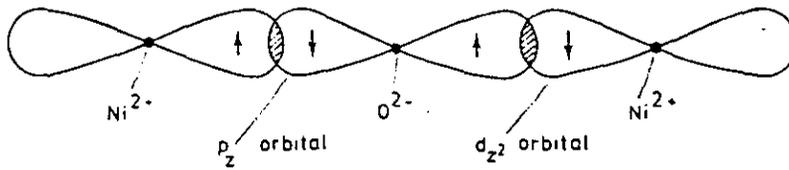


Fig.2.12 Acoplamiento magnético de electrones.

La respuesta de materiales ferromagnéticos a la aplicación de un campo magnético externo es similar al comportamiento de los materiales ferroeléctricos, cuando este campo es muy grande las condiciones de saturación magnética se alcanzan, cuando los espines de todos los dominios son paralelos.

De la misma manera los materiales ferromagnéticos muestran una dirección preferencial de magnetización, esta es paralela a los ejes de una celda cúbica, esto se describe por medio de la anisotropía magnetocristalina, que es la energía requerida para rotar la magnetización de su dirección preferida [Anderson,1970].

Cinco elementos de transición : Cr, Mn, Fe, Co y Ni y la gran mayoría de los lantánidos exhiben ya sea ferro ó antiferromagnetismo; un gran número de aleaciones y compuestos intermetálicos muestran algún tipo de ordenamiento magnético.

Hierro, níquel y cobalto son ferromagnéticos y muestran ordenamientos magnéticos como se ve en la figura 2.13

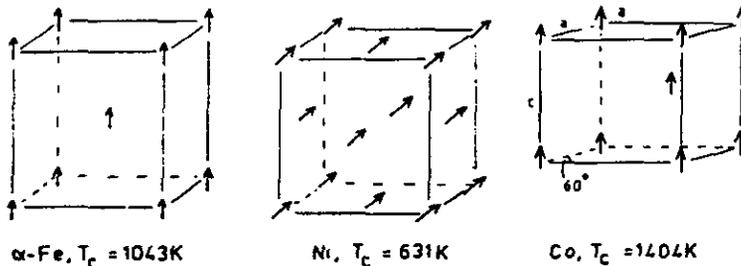


Fig.2.13 Comportamiento ferromagnético de Fe , Co y Ni.

En un cúbico centrado en cuerpo, los espines de electrones apuntan en dirección 1 0 0, mientras que en centrado en caras, apuntan en dirección 1 1 1 paralelos a la diagonal del cubo.

El Co tiene estructura de empaquetamiento compacto hexagonal y los espines están orientados paralelos al eje z de la celda unitaria. Estos ejemplos demuestran claramente que el ferromagnetismo no está asociado con un tipo particular de estructura cristalina, Cr y Mn son ambos antiferromagnéticos a bajas temperaturas.

Arriba de la temperatura de Curie,  $T_c$ , se da la transición de fase de comportamiento ferromagnético a paramagnético en ambos, esto presenta características de transición de fase de segundo orden, es un ejemplo clásico de una transición orden-desorden. El orden es

concebido solamente en el cero absoluto de temperatura, pero a temperaturas reales el desorden está presente y se incrementa rápidamente con la temperatura.

Uno de los misterios del ferromagnetismo tiene que ver con su dependencia sobre la posición de la tabla periódica y en particular sobre la manera en que muchos de los electrones no apareados contribuyen con el comportamiento ferromagnético.

### 2.5.3 Conceptos Fundamentales

Electrones y núcleos en sólidos producen campos magnéticos, porque son cargas en movimiento y por lo tanto tienen asociado un momento dipolar magnético. Los campos producidos por núcleos son mucho más pequeños que los que son producidos por electrones. Los electrones en algunos materiales producen un campo macroscópico solo cuando un campo externo es aplicado. En materiales paramagnéticos el campo inducido está en la misma dirección que el campo aplicado, mientras que para los diamagnéticos está en dirección opuesta. Para otros materiales llamados ferromagnetos y ferrimagnetos un campo macroscópico existe aún en ausencia del campo aplicado.

**Fuentes de campos magnéticos.**

El campo de inducción magnética  $B(r)$  producido por una densidad de corriente  $J(r)$  está dado por la ley de Biot-Savart

$$B(r) = \mu_0 / 4\pi [3(\mu \cdot r)r - \mu r^2 / r^5]$$

donde  $\mu$  es el momento dipolar

Si la distribución de corriente está en la forma de un filamento circular que lleva corriente  $I$  y descansa en un plano, la magnitud del momento dipolar es  $IA$  donde  $A$  es el área de la espira, su dirección es normal al plano y está dada por la regla de mano derecha.

Cuando un electrón viaja con velocidad angular uniforme  $\omega$  alrededor de un círculo de radio  $R$ , el período del movimiento es  $2\pi / \omega$  la magnitud del dipolo será

$$\mu = (e\omega / 2\pi)\pi R^2 = \frac{1}{2} e\omega R^2$$

El momento dipolar de una carga circulante es proporcional a su momento angular ( $L$ ), un electrón en movimiento circular uniforme tendrá un momento angular de magnitud

$$L = m\omega R^2, \quad \mu \text{ y } L \text{ estarán en direcciones opuestas y } \mu = (-e/2m)L$$

La energía de un dipolo en un campo  $B$  está dada por  $E = -\mu \cdot B$

Un electrón tiene un momento dipolar magnético intrínseco, asociado con su momento angular de espín ( $S$ ) el cual se define como:

$$\mu = -g_s (e/2m)S$$

donde  $g_s = 2.0023$

**Magnetización y campo magnético**

La magnetización  $M(r)$  en cualquier punto  $r$  de una muestra está definida como el momento dipolar magnético por unidad de volumen de una región macroscópica alrededor de  $r$ . Para un cristal la magnetización es el momento dipolar total de una celda unitaria dividido por el volumen de la celda.

**Susceptibilidad magnética y permitividad.**

Por razones históricas la relación está descrita en términos de campo magnético definido por  $H(r) = (1/\mu_0)B - M(r)$

$M(r) = \chi H(r)$  donde la constante de proporcionalidad  $\chi$  es llamada susceptibilidad magnética de la muestra.

Para encontrar la relación entre M y B, se substituye  $H = M / \chi$  en  $H = (1/\mu_0)B - M$  y se resuelve para M, el resultado es:

$$M = \chi B / \mu_0 (1 + \chi)$$

La cantidad  $\mu_0 (1 + \chi)$  es llamada permeabilidad de la muestra.

Como en las susceptibilidades eléctricas, las susceptibilidades magnéticas pueden ser positivas o negativas. Un sólido diamagnético tendrá susceptibilidad magnética negativa: M y H están en direcciones opuestas y la permeabilidad es menor que  $\mu_0$ .

Un sólido paramagnético tendrá susceptibilidades positivas: M y H están en la misma dirección y la permeabilidad es mayor que  $\mu_0$ .

Los elementos de transición y tierras raras con niveles d y f parcialmente llenos son fuertemente paramagnéticos. Cada uno de estos átomos tiene un momento angular neto, en ausencia de un campo aplicado los magnetos son distribuidos aleatoriamente, pero tienden a alinearse en un campo aplicado.

Clásicamente el momento dipolar de un electrón es

$$\mu = -e/2m (L + 2S) - (e^2 R^2 / 4m)B$$

La prescripción de la mecánica cuántica para calcular el momento dipolar de un electrón es con la función de onda  $\psi$ , cada componente de L y S es reemplazada por un valor promedio correspondiente para el estado del electrón y  $R^2$  es reemplazada por el promedio del cuadrado de las proyecciones del vector de posición del electrón sobre un plano perpendicular a B. Si B está en la dirección z, por ejemplo la componente z de  $\mu$  es:

$$\mu_z = -e/2m (L_z + 2S_z) - e^2 / 4m (x^2 + y^2)B$$

Un operador es asociado con cada componente de momento angular:

$$L_{z\text{op}} \psi = -\hbar (x \psi / y - y \psi / x) \text{ entonces el valor promedio está dado por}$$

$$L_z = \int \psi^* L_{z\text{op}} \psi \, d\tau \text{ y la integral es sobre todo el espacio.}$$

Para la componente z de espín  $S_{z\text{op}} \psi = \pm \frac{1}{2} \hbar \psi$  entonces  $S_z$  es  $+1/2 \hbar$  para algunos electrones y  $-1/2 \hbar$  para otros. Finalmente,

$$(x^2 + y^2) = \int \psi^* (x^2 + y^2) \psi \, d\tau$$

Las funciones de onda para calcular  $L_z$ ,  $S_z$  y  $(x^2 + y^2)$  son soluciones de la ecuación de Schrodinger que incluye la interacción de un electrón con el campo magnético. El término de interacción espín-órbita también debe ser incluido. El electrón en movimiento produce un campo magnético, este campo es proporcional al momento angular orbital del electrón y ejerce una torca sobre el espín del electrón.

La magnetización en un punto r se encuentra sumando los momentos dipolares de todos los electrones en una región macroscópica alrededor de r, y dividiendo por el volumen de dicha región. En muchos casos podemos asociar momentos dipolares con átomos individuales. Si todos los átomos son idénticos y cada uno tiene momento dipolar  $\mu$  entonces

$$M(r) = n(r)\mu \text{ donde } r \text{ es la concentración atómica.}$$

#### Paramagnetismo

Si  $L_z$  y  $S_z$  no son despreciables para un átomo, el átomo tendrá un momento dipolar magnético permanente y será paramagnético. El ejemplo mas sencillo para entender esto son las sales formadas por elementos de tierras raras ó elementos de transición en combinación con iones de elementos ubicados a la derecha de la tabla periódica, estos iones magnéticos tienen orbitales con niveles parcialmente llenos y no traslapan apreciablemente, cada ion magnético tiene un momento magnético localizado.

Supongamos que un ion tiene momento angular orbital total  $L$ , un momento total angular de espín  $S$ , el momento angular total será:  $J = L + S$

Las interacciones espín-órbita no alteran las magnitudes de  $L$  y  $S$ , así:

$$(L + 2S) = (L + 2S) \cdot JJ / J^2$$

y podemos escribir:

$$\mu = (-g \mu_B) J / h$$

donde  $g$  es el factor de Landé dado por  $(L + 2S) \cdot J / J^2$

y  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr dado por  $eh / 2m = 9.27 \times 10^{-24} \text{ J/T}$

Las magnitudes de  $L$ ,  $S$ , y  $J$  están cuantizadas.

## 2.5.4 Propiedades Magnéticas de Complejos de Metales de Transición

Las propiedades magnéticas de complejos de metales de transición pueden ser entendidas en términos de la teoría del campo cristalino.

Los iones de metales de transición tienen orbitales  $d$  parcialmente llenos. Si estos orbitales son degenerados, la regla de Hund predice que electrones desapareados estarán presentes. Por ejemplo un ion metálico que contenga tres electrones  $d$  (llamado sistema  $d^3$ ) debe tener 3 electrones desapareados ( $\uparrow \uparrow \uparrow$ ); un ion metálico  $d^8$  deberá tener dos electrones desapareados y tres pares de electrones ( $\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \uparrow$ ).

Materiales que contienen electrones desapareados son atraídos por un imán y se dice que son paramagnéticos (esta atracción es mucho más débil que la que exhiben los materiales ferromagnéticos).

La magnitud de la atracción de un material por un imán es una medida del número de electrones desapareados presentes.

El ion  $\text{Co}^{3+}$ , un sistema  $d^6$ , tiene 5 orbitales  $d$  degenerados y se espera que tenga 4 electrones desapareados. Sin embargo algunos complejos como el  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  no es atraído por un imán (presenta diamagnetismo). Complejos en los cuales algunos de los electrones desapareados son forzados a aparearse son llamados complejos de bajo espín; el ion  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  es paramagnético y contiene 4 electrones desapareados, es un ejemplo de complejo de alto espín.

La distribución electrónica para estos dos complejos puede ser representada como:



y  $\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$  respectivamente.

Es necesario tratar de entender por qué en algunos sistemas de orbitales  $d$  los electrones se distribuyen de manera diferente. Se deben reconocer al menos dos efectos que determinan la distribución de electrones. Primero, la tendencia normal es para que los electrones permanezcan desapareados. Por lo que se requiere energía para vencer fuerzas electrostáticas de repulsión y formar pares de electrones. Segundo, en presencia de un campo cristalino, los electrones de orbitales  $d$  tenderán a ocupar los orbitales de más baja energía y evitar en lo posible la interacción repulsiva con ligandos. Si la estabilidad ganada ( $\Delta$ ) es suficientemente grande, para superar la pérdida en estabilidad debida al apareamiento de electrones entonces los electrones forman pares y da como resultado un complejo de bajo espín ó de ligando de campo fuerte. Cuando el desdoblamiento del campo cristalino ( $\Delta$ ) no es suficiente, los electrones permanecen desapareados y el complejo es de alto espín ó de ligando de campo débil.

El valor de  $\Delta$  para  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  es más pequeño que para  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ .

Los complejos en los cuales  $\Delta$  es grande generalmente serán de bajo espín, la magnitud del desdoblamiento del campo cristalino determinará el apareamiento de los electrones en orbitales d.

La magnitud de  $\Delta$  dependerá de algunos factores como la naturaleza de los grupos ligando que proveen el campo cristalino. Desde el punto de vista electrostático, ligandos con carga negativa grande y que se aproximan mucho al metal (pequeños iones) proveen un grande desdoblamiento de campo cristalino.

El desdoblamiento del campo cristalino es fuertemente influenciado por el estado de oxidación del ion metálico y del tipo de electrones d presentes, en general a mayor estado de oxidación del metal mayor será el desdoblamiento.

El complejo  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  es diamagnético, es un complejo de bajo espín, mientras que el  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  es paramagnético, es un complejo de alto espín.

De la misma manera el desdoblamiento del campo cristalino en  $\text{Co(III)}$  es el doble que en  $\text{Co(II)}$ .

*El comportamiento paramagnético es producido por electrones desapareados en un cierto material. Los espines y movimientos de orbitales de estos electrones dan como resultado momentos magnéticos que tienden a orientarse cuando se les aplica un campo magnético externo. El paramagnetismo es observado solamente bajo la presencia de un campo externo, cuando este no existe, los momentos magnéticos se orientan aleatoriamente por movimientos térmicos y el material no presentará momento magnético total. Cuando un campo está presente, existe una competencia entre la tendencia térmica a orientarse aleatoriamente y la capacidad del campo a forzar a un alineamiento magnético.*

Consecuentemente, los efectos paramagnéticos disminuyen en magnitud conforme la temperatura se incrementa.

Existen algunos métodos para efectuar mediciones de susceptibilidad magnética en el laboratorio, dos de ellos son muy utilizados y parecidos entre ellos: el método de Gouy y el de Faraday. Ambos se basan en la determinación de la fuerza ejercida sobre una muestra por un campo magnético, midiendo el peso de la substancia en presencia y ausencia del campo. El método de Faraday requiere de solo unos miligramos de muestra, mientras que el de Gouy requiere aproximadamente de 1 gramo. El método de Faraday proporciona valores de susceptibilidad específica directamente, el de Gouy da valores de susceptibilidad volumétrica, la cual debe ser convertida a susceptibilidad específica. Esta conversión puede ser problemática porque se requiere de un valor preciso de la densidad, el cual puede ser difícil de obtener porque el valor varía de acuerdo a la manera en que fue empacado dentro de la cápsula.

Una vez que han sido obtenidos valores experimentales de la susceptibilidad magnética ( $\chi$ ) se pueden utilizar para determinar el número de electrones desapareados por molécula ó ion, de la teoría clásica, la susceptibilidad molar es relacionada con el momento magnético ( $\mu$ ) por:

$$\chi_m = N^2 \mu^2 / 3RT$$

donde N es el número de Avogadro y  $\mu$  está expresado en magnetones de Bohr.

Al resolver esta expresión para el momento magnético da:

$$\mu = [3RT\chi_m / N^2]^{1/2} = 2.84 (\chi_m T)^{1/2}$$

Este momento magnético se origina en los espines y movimientos orbitales de electrones desapareados en la muestra. Existen tres posibles modos de acoplamiento entre estas

componentes: espín-espín, orbital-orbital, y espín-orbital. El momento paramagnético teórico para complejos estará dado por:

$$\mu = g [ J ( J + 1 ) ]^{1/2}$$

donde J es el número cuántico del momento angular total y g es el factor de Landé para el electrón, definido como  $g = 1 + J(J+1) + S(S+1) - L(L+1) / 2J(J+1)$

El valor de J depende del número cuántico del momento angular total L, y del número cuántico del momento angular del espín S.

Para complejos en los cuales el acoplamiento espín-orbital no existe ó es despreciable, y las contribuciones de espín y orbital son muy significativas, la expresión para  $\mu$  es:

$$\mu = [ 4 S ( S + 1 ) + L ( L + 1 ) ]^{1/2}$$

Esta ecuación describe una condición que nunca se realiza por completo en complejos porque la contribución de orbital es siempre menor que el valor ideal. Esto ocurre porque el momento angular orbital es reducido en el ion metálico central por la presencia de los ligandos. Esta es la situación general en complejos, entonces cuando un complejo de la primera serie de transición, si su término fundamental es T, la contribución orbital será ignorada. Para  $L = 0$  la ecuación anterior se reduce a:

$$\mu = [ 4 S ( S + 1 ) ]^{1/2}$$

la cual es conocida como momento magnético solamente de espín. Como S estará relacionado al número de electrones desapareados (n) por  $S = n / 2$  la expresión anterior puede simplificarse a:

$$\mu = [ n ( n + 2 ) ]^{1/2}$$

Como los iones de metales de transición pueden formar complejos de alto y bajo espín, las mediciones de susceptibilidad magnética nos permiten experimentalmente distinguir entre uno y otro.

Existen valores experimentales y calculados de momentos magnéticos para complejos de metales de la primera serie de transición, que se dan en la tabla 2.5 en donde se muestra que la fórmula solamente de espín proporciona resultados que son razonablemente buenos [Burger,K.1973].

**Tabla 2.5 Propiedades Magnéticas de Complejos de Metales de Transición**

Ion central	Complejos de Alto Espín			Complejos de Bajo Espín			
	No.de electrones	No.de electrones desapareados	$\mu(\text{exp})$ BM	$\mu(\text{calc})$ BM	No.de electrones desapareados	$\mu(\text{exp})$ BM	$\mu(\text{calc})$ BM
Ti <sup>3+</sup>	1	1	1.73	1.73			
V <sup>4+</sup>	1	1	1.68-1.78	1.73			
V <sup>3+</sup>	2	2	2.75-2.85	2.83			
V <sup>2+</sup>	3	3	3.80-3.90	3.88			
Cr <sup>3+</sup>	3	3	3.70-3.90	3.88			
Mn <sup>4+</sup>	3	3	3.8-3.4	3.88			
Cr <sup>2+</sup>	4	4	4.75-4.90	4.90	2	3.20-3.30	2.83
Mn <sup>3+</sup>	4	4	4.90-5.00	4.90	2	3.18	2.83
Mn <sup>2+</sup>	5	5	5.65-6.10	5.92	1	1.80-2.10	1.73
Fe <sup>3+</sup>	5	5	5.70-6.0	5.92	1	2.0-2.5	1.73
Fe <sup>2+</sup>	6	4	5.10-5.70	4.90	0		
Co <sup>3+</sup>	6	4		4.90	0		
Co <sup>2+</sup>	7	3	4.30-5.20	3.88	1	1.8	1.73
Ni <sup>3+</sup>	7	3		3.88	1	1.8-2.0	1.73
Ni <sup>2+</sup>	8	2		2.80	2.83		
Cu <sup>2+</sup>	9	1	1.70-2.20	1.73			

Dentro de la teoría del campo ligando estas dos configuraciones de espín en complejos octaédricos puede ser explicada en términos de magnitudes de  $\Delta_o$  y energía de apareamiento P: se asocian complejos de alto espín con la condición  $\Delta_o < P$  y complejos de bajo espín con  $\Delta_o > P$ .

La dependencia de la temperatura de propiedades magnéticas nos proporciona información importante.

Pierre Curie estableció en 1895 que la susceptibilidad paramagnética es inversamente proporcional a la temperatura absoluta  $\chi = C / T$

esta expresión es conocida como ley de Curie, esta ley se cumple para sustancias paramagnéticas que son magnéticamente diluidas, aquellas en las cuales los centros paramagnéticos están separados uno de otro por átomos diamagnéticos. En materiales que no son magnéticamente diluidos los espines desapareados ó átomos vecinos pueden acoplarse uno con otro y generar un intercambio magnético, estos materiales obedecen la ley de Curie-Weiss.

La magnitud del momento magnético está relacionada con el número de electrones de espines no apareados que existen en él, y si despreciamos la contribución azimutal del momento magnético, se deduce una expresión para el espín:

$$\mu = [n(n+2)]^{1/2}$$

donde  $n$  es el número de electrones con espines no apareados.

Si consideramos complejos octaédricos para los iones metálicos de configuraciones  $d^n$  ( $n = 1, 2, 3 \dots 10$ ) los  $n$  electrones se distribuyen entre los orbitales disponibles y formarán complejos de alto o bajo espín.

Se observa en general que los ligandos más electronegativos, tales como el oxígeno o el flúor tienden a formar complejos de alto espín, en cambio los complejos de bajo espín se forman con ligandos de baja electronegatividad.

## CAPITULO III TRABAJO EXPERIMENTAL

### 3.1 Preparación de Compuestos

Los compuestos  $\text{RbMF}_3$  donde  $M^{2+} = \text{Ni, Co, Mn, Zn y Fe}$ , se prepararon en forma policristalina por el método de precipitación en solución acuosa.

Los reactivos utilizados fueron:  $\text{RbF}$  y  $\text{KF}$  marca Sigma-Aldrich, 99.98% de pureza;  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  y  $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  marca J.T. Baker, 99.80% de pureza.

Para ello, se disolvieron 0.12 moles de  $\text{RbF}$  en 50 ml de agua destilada que contenía 2 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado. La solución del metal divalente se preparó disolviendo 0.04 moles del cloruro de metal en 20 ml de agua destilada.

La solución de  $\text{RbF}$  se calentó, cuando estaba a punto de ebullición se le agregó gota a gota la solución de cloruro, se retiró del calor y se le agregaron 30 ml de agua destilada, se dejó reposar por 20 minutos. Posteriormente se lavó el precipitado, primero con agua destilada y después con una mezcla de alcohol y acetona.

Los diferentes precipitados se secaron durante 4 hrs a  $90^\circ\text{C}$ .

La reacción general es:



La síntesis de la serie de soluciones sólidas  $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CoF}_3$  se llevó a cabo para  $x = 1, 0.9, 0.8, 0.7, 0.6, 0.5, 0.4, 0.2, 0$ .

Para  $x = 1$  el compuesto obtenido es  $\text{KCoF}_3$  el cual se preparó de la misma manera que se describió anteriormente, utilizando  $\text{KF}$  en lugar de  $\text{RbF}$ .

Para los demás puntos comprendidos entre 0.9 y 0.2, se prepararon soluciones de fluoruro que contenían  $\text{RbF}$  y  $\text{KF}$  en las cantidades estequiométricas requeridas.

La solución de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  se preparó disolviendo 0.04 moles de este compuesto en 20 ml de agua destilada.

Las diferentes soluciones de  $\text{KF}$  y  $\text{RbF}$  se llevaron a ebullición y se les agregó gota a gota la solución de cloruro de cobalto. Los precipitados formados se lavaron con agua destilada y una mezcla de alcohol y acetona, posteriormente se secaron durante 4 horas a  $90^\circ\text{C}$ .

### 3.2 Medición de la densidad en la serie de soluciones sólidas

La densidad se midió utilizando una técnica simple, el volumen de unos cuantos gramos de material puede ser medido por desplazamiento de un líquido de gravedad específica conocida cuyo volumen es medido con precisión, de la diferencia en peso del picnómetro lleno con desplazamiento líquido y del picnómetro que contiene la muestra sólida con líquido, el volumen del sólido puede ser calculado si la densidad del líquido es conocida, en este caso se utilizó  $\text{CCl}_4$  grado espectroscópico.

### 3.3 Obtención de Difractogramas

Para la identificación de las fases cristalinas de los compuestos obtenidos, se utilizó la difracción de rayos X por el método de polvos, los precipitados obtenidos se secaron durante 4 horas a 100°C, posteriormente se molieron en mortero de ágata y se colocaron en el portamuestras del difractómetro (marca Siemens modelo D5000) con radiación  $K_{\alpha}$  de Cu,  $\lambda = 1.54050 \text{ \AA}$  y monocromador de grafito. Los difractogramas se obtuvieron para un intervalo de  $2\theta$  comprendido entre 2.5 - 70 grados, un tamaño de paso de 0.02 en intervalos de tiempo de 0.4 seg. Las condiciones de operación del equipo fueron de 30kV y 20 mA.

### 3.4 Mediciones de la Magnetización en función de la Temperatura

Existen varios métodos en el laboratorio para medir susceptibilidades magnéticas, entre estos los dos más conocidos son el método de Gouy y el de Faraday. Ambos están basados en la determinación de una fuerza ejercida sobre una muestra por un campo magnético y en los dos implica la medición del peso de una sustancia en presencia y ausencia de un campo magnético. El método de Faraday presenta dos ventajas sobre el otro, la primera se refiere al tamaño de la muestra. El método de Faraday requiere algunos miligramos de material mientras que la técnica de Gouy requiere de aproximadamente un gramo; la otra ventaja es que en el método de Faraday se obtienen directamente mediciones de susceptibilidad específica, en el método de Gouy se obtienen susceptibilidades volumétricas las cuales deben convertirse a susceptibilidades específicas.

En este trabajo se utilizó el método de Faraday por disponer de poca cantidad de material. La fuerza que ejerce el campo sobre la muestra, puede determinarse pesando la muestra dentro y fuera del campo magnético, la diferencia entre los dos pesos es igual a  $f$ . Normalmente el experimento se simplifica determinando la fuerza ejercida sobre una muestra estándar de susceptibilidad conocida, tal como el  $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$  cuya  $\chi = 16.44 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 / \text{mol}$ . Si el mismo campo se aplica sobre la muestra estándar (s) y sobre la muestra (u) la susceptibilidad de la muestra queda determinada por:

$$\chi_u = f_u m_s \chi_s / f_s m_u$$

Estas mediciones se obtuvieron en un equipo criogénico marca Janis que utiliza helio líquido. Las mediciones se llevaron a cabo para un intervalo de temperatura comprendido entre 20 - 300°K, dentro de un campo de 20 gauss.

### 3.5 Obtención de los Espectros de Absorción

Se obtuvieron de un espectrómetro Cary 5E UV-Visible-IR próximo, marca Varian, y se utilizó el método de reflectancia difusa para un intervalo de  $k$  comprendido entre 4000 - 40 000  $\text{cm}^{-1}$ .

## CAPITULO IV RESULTADOS Y DISCUSION

Los compuestos sintetizados por el método de precipitación acuosa correspondientes al Mn, Co, Ni y Zn son isomorfos, presentan estructura perovskita como puede apreciarse en los difractogramas de la figura 4.1. Los índices de Miller y los resultados de las principales distancias interplanares (angstroms) de estos compuestos se muestran en la tabla 4.1

**Tabla 4.1 Índices de Miller y distancias interplanares (Å) de las perovskitas RbMF<sub>3</sub>**

h k l	RbMnF <sub>3</sub>	RbCoF <sub>3</sub>	RbNiF <sub>3</sub>	RbZnF <sub>3</sub>
1 0 0	4.235		4.080	
1 1 0	2.998	2.922	2.881	2.914
1 1 1	2.447	2.387	2.352	2.380
2 0 0	2.119	2.067	2.036	2.062
2 1 0	1.895		1.822	
2 1 1	1.731	1.687	1.662	1.682
2 2 0	1.499	1.460	1.440	1.457
3 1 0				1.303

Todos corresponden al grupo espacial Pm $\bar{3}$ m correspondiente a perovskitas cúbicas. Las características principales de estos compuestos como son sus parámetros de red  $a_0$ , radios iónicos (Shannon y Prewitt) se dan en angstroms, densidad teórica y experimental, color, configuración  $d^n$  y comportamiento magnético se muestran en la tabla 4.2

**Tabla 4.2 Características de los compuestos RbMF<sub>3</sub>**

propiedad	RbMnF <sub>3</sub>	RbCoF <sub>3</sub>	RbNiF <sub>3</sub>	RbZnF <sub>3</sub>
$\rho_{teórica}$ (g/cm <sup>3</sup> )	4.300	4.737	4.874	4.929
$\rho_{exp}$ (g/cm <sup>3</sup> )	4.145	4.601	4.799	4.865
$a_0$ (Å)	4.240	4.1331	4.013	4.1215
color	rosa pálido	rosa	verde	blanco
$f_{e^{2+}}$ alto espín	0.96	0.88	0.84	0.89
$d^n$	$d^5$	$d^7$	$d^8$	$d^{10}$
comportamiento magnético	paramagnético	paramagnético	paramagnético	diamagnético

Se puede afirmar que los cuatro compuestos se obtuvieron en fases únicas debido a que todas sus reflexiones coinciden con las de los difractogramas de estos compuestos registrados dentro del banco de datos (Powder File Diffraction). El compuesto RbMnF<sub>3</sub> presenta tres reflexiones de mínima intensidad, no identificadas, probablemente de impurezas.

Intensidad

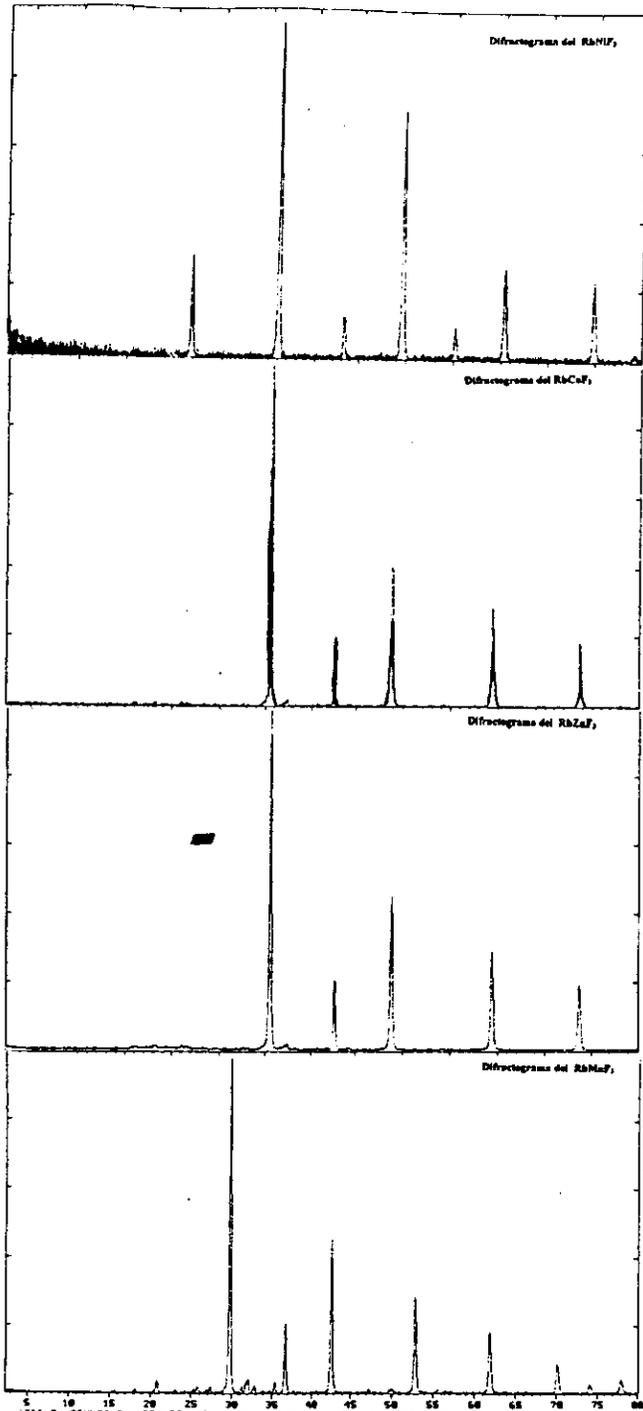


Fig 4.1 Difractogramas de  $\text{RbNiF}_3$ ,  $\text{RbCoF}_3$ ,  $\text{RbZnF}_3$  y  $\text{RbMnF}_3$

## Comportamiento Magnético

Las gráficas del comportamiento magnético en función de la temperatura para los compuestos  $\text{RbMnF}_3$ ,  $\text{RbCoF}_3$  y  $\text{RbNiF}_3$  se muestran en la figura 4.2.

Se observa un comportamiento paramagnético a partir de los 3 °K.

Este comportamiento lo muestran sustancias que contienen electrones desapareados.

Estos compuestos se caracterizan por ser sustancias magnéticamente diluidas es decir que no hay acoplamiento entre sus momentos magnéticos, sus centros paramagnéticos están separados uno de otro por átomos diamagnéticos.

Ellos obedecen la Ley de Curie, donde la magnetización  $M$  está dada por:

$$M = N \mu^2 B / 3kT = (C/T) B$$

donde  $N$  es el número de átomos por unidad de volumen, cada uno con un momento magnético  $\mu$ .

El comportamiento paramagnético lo muestran átomos que tienen un estado fundamental  $(2J + L)$  veces degenerado, esta degeneración desaparece bajo la influencia de un campo magnético externo.

En estos iones, los divalentes:  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Mn}$  y el  $\text{Fe}^{3+}$ , la capa  $3d$  es la responsable del paramagnetismo por estar parcialmente llena. Esta capa se encuentra sometida a la acción de un campo eléctrico local intenso debido a los ligandos que en estos compuestos son iones fluoruro, a este campo no homogéneo se le llama campo cristalino.

Así por ejemplo el  $\text{Mn}^{2+}$  tiene 5 electrones en la capa  $3d$ , hay 5 orbitales diferentes disponibles caracterizados por los números cuánticos orbitales  $m_l = 2, 1, 0, -1, -2$ , cada uno será ocupado por un electrón.

En el caso del  $\text{Ni}^{2+}$  cuya configuración electrónica es  $(t_{2g})^6 (e_g)^2$  presenta coordinación 6 el término fundamental de ion libre  $d^8$  es  ${}^3F$ , los complejos octaédricos no tienen momento angular orbital asociado con el término fundamental, entonces el complejo octaédrico tendrá un término fundamental  ${}^3A_{2g}$  que mostrará ser independiente de la temperatura y tendrá un momento magnético cercano al valor dado por la fórmula sólo de espín para dos electrones desapareados.

Los momentos magnéticos para estos compuestos son muy parecidos, en el caso del  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  hay 5 electrones desapareados y en el  $\text{Co}^{2+}$  hay 3 electrones desapareados. Es por eso que sus gráficas de magnetización en función de temperatura son muy similares.

La interacción de los iones paramagnéticos con el campo cristalino genera dos efectos principales:

a).- se rompe el acoplamiento de los vectores  $L$  y  $S$  por lo que dejan de ser caracterizados por valores de  $J$ .

b).- Los  $2L + 1$  subniveles pertenecientes a un  $L$  dado, que están degenerados en el ion libre, pueden ahora separarse por la acción del campo cristalino, esto hace disminuir la contribución del momento orbital al momento magnético total.

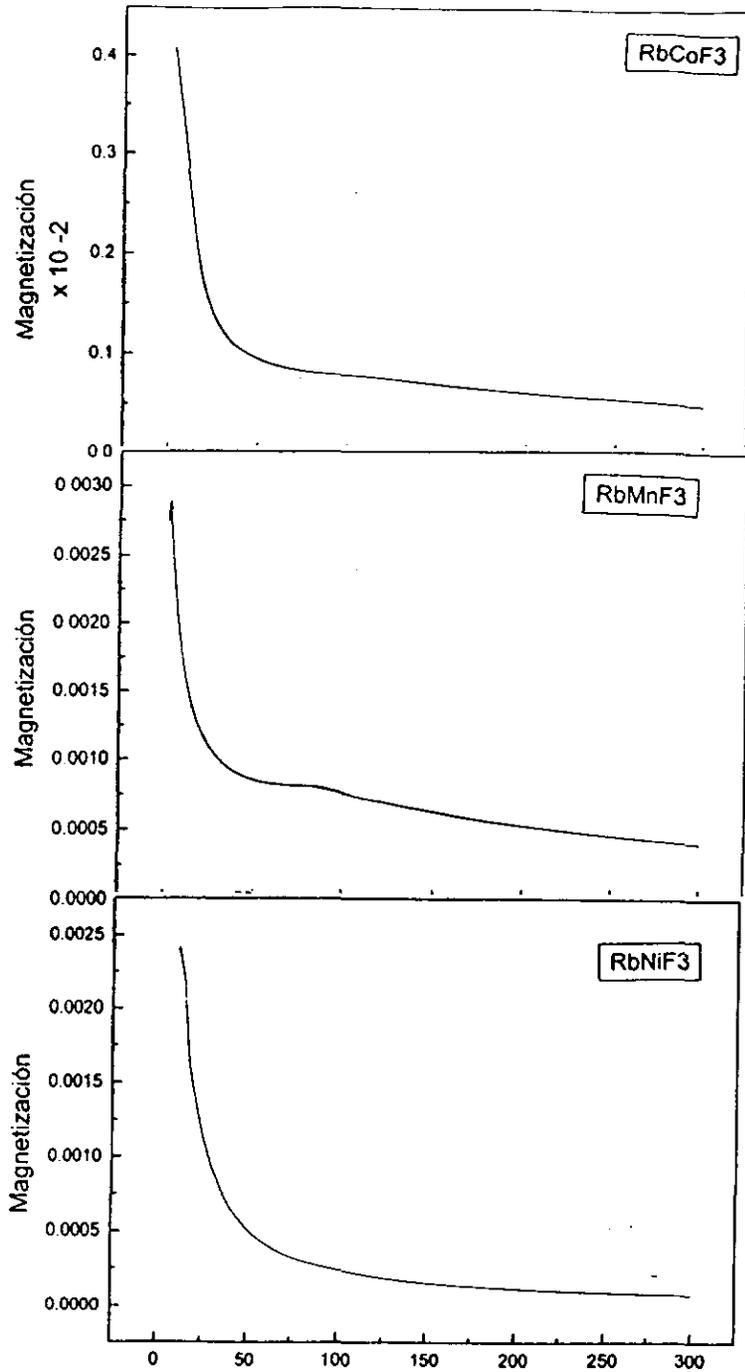


Fig 4.2 Magnetización vs Temperatura de RbCoF<sub>3</sub> , RbMnF<sub>3</sub> y RbNiF<sub>3</sub>

Los espectros de reflectancia difusa para los compuestos de  $\text{RCoF}_3$ ,  $\text{RbNiF}_3$  y  $\text{RbMnF}_3$  se muestran en la figura 4.3.

Para el compuesto  $\text{RbCoF}_3$ , el  $\text{Co}^{2+}$  de acuerdo al diagrama de energía (figura 2.6) y al diagrama de Tanabe-Sugano (figura 2.9) para este ion en coordinación octaédrica, se esperan las siguientes transiciones electrónicas:

	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$\text{KCoF}_3$	$\text{RbCoF}_3$
${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$	8100 $\text{cm}^{-1}$	7150 $\text{cm}^{-1}$	6583 $\text{cm}^{-1}$
$\rightarrow {}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$	16 000	15 200	16 200
$\rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$	19 400	19 200	18 587

Los valores de las absorciones para  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  y para  $\text{KCoF}_3$  son datos obtenidos de [A.B.P.Lever,1984]. Se reportan por primera vez los valores de las absorciones para  $\text{RbCoF}_3$  obtenidas de este trabajo.

En el espectro del  $\text{RbNiF}_3$  de acuerdo al diagrama de energía del  $\text{Ni}^{2+}$  ( $d^8$ ), se observa que se desdobra en 4 términos, hay tres transiciones permitidas de espín y se esperan 4 bandas de absorción.

Las transiciones electrónicas que presentan estos complejos son:

	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$\text{KNiF}_3$	$\text{RbNiF}_3$
${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$	7000-8000 $\text{cm}^{-1}$	7250 $\text{cm}^{-1}$	8 187 $\text{cm}^{-1}$
$\rightarrow {}^1\text{E}_g$	15 200	5 440	3 200
$\rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$	14000-15000	12 530	13 630
$\rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$	24000-25000	23 810	24 570

Los datos para  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  y para  $\text{KNiF}_3$  son de [Lever,1984]. Los valores de las bandas de absorción para  $\text{RbNiF}_3$  se reportan por primera vez en este trabajo.

El espectro del  $\text{RbMnF}_3$ , lo producen los iones  $\text{Mn}^{2+}$  ( $d^5$ ), muestra propiedades únicas, son todas de alto espín, en campos octaédricos esta configuración presenta transiciones prohibidas de espín así como transiciones prohibidas de paridad, ellas son:

	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$\text{RbMnF}_3$
${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$	18 700 $\text{cm}^{-1}$	19 048
$\rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$	23 120	
$\rightarrow {}^4\text{A}_{1g}$	24 960	25 100
$\rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{D})$	27 980	
$\rightarrow {}^4\text{E}_g$	29 750	
$\rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$	32 960	
$\rightarrow {}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$	40 820	
$\rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$		

En este espectro el efecto de ligandos es muy marcado, dos de las bandas de absorción corresponden a  ${}^4A_{1g}$  y  ${}^4E_g$  ( este par de transiciones es degenerado para simetría octaédrica como en el caso de  $\text{RbMnF}_3$  ). Las variaciones en bandas de energía son función del ligando, en general se puede afirmar que los valores obtenidos de las bandas de absorción para estos tres compuestos son muy cercanas a las reportadas para el caso de ligandos de campo débil como el  $\text{H}_2\text{O}$  e isomorfos como el  $\text{KCoF}_3$  en donde el  $\text{Co}^{2+}$  se encuentra en ccordinación octaédrica.

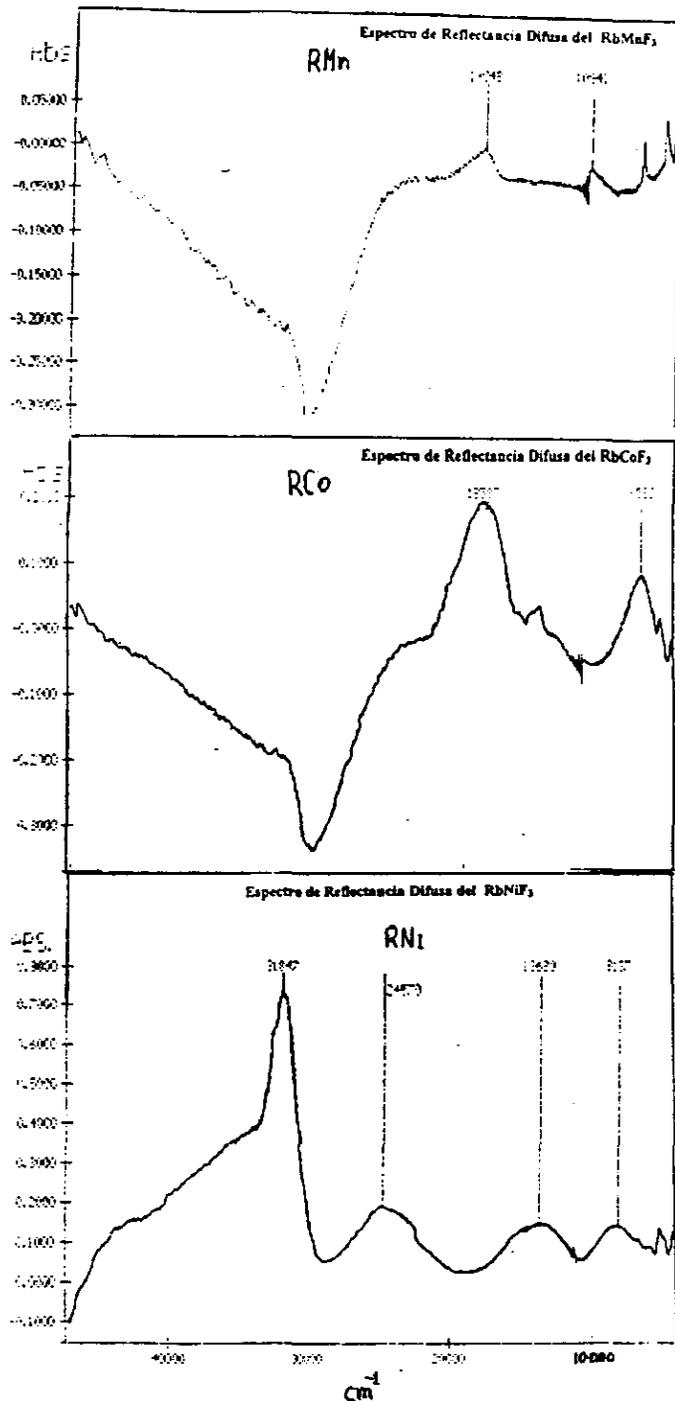


Fig 4.3 Espectros de reflectancia difusa de  $\text{RbMnF}_3$ ,  $\text{RbCoF}_3$  y  $\text{RbNiF}_3$

En el caso del  $\text{Fe}^{2+}$  el método de síntesis por coprecipitación acuosa no fue apropiado, debido a que el  $\text{Fe}^{2+}$  se oxidó a  $\text{Fe}^{3+}$  por lo que no se obtuvo la perovskita cúbica  $\text{RbFeF}_3$ , sino el compuesto  $\text{Rb}_2\text{FeF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

En este compuesto el Fe exhibe estado de oxidación  $3+$ , quiere decir que el  $\text{Fe}^{2+}$  del  $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en solución se oxida muy fácilmente a  $\text{Fe}^{3+}$



La figura 4.4 muestra el difractograma, su comportamiento magnético y el espectro de reflectancia difusa.

El difractograma corresponde al compuesto  $\text{Rb}_2\text{FeF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  obtenido en fase única, debido a que coinciden todas las reflexiones con el compuesto mencionado.

El espectro de reflectancia difusa para este compuesto se debe a las transiciones electrónicas que presenta el  $\text{Fe}^{3+}$  ( $d^5$ ), ellas son:

	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$(\text{FeF}_6)^{3-}$	$\text{Rb}_2\text{FeF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$	12 600 $\text{cm}^{-1}$	14 200 $\text{cm}^{-1}$	11 561 $\text{cm}^{-1}$
$\rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$	18 500	19 700	20 921
$\rightarrow {}^4\text{A}_{1g}$	24 300	25 400	24 450
$\rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{D})$		28 800	28 100
$\rightarrow {}^4\text{E}_g(\text{D})$			
$\rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$		30 200	31 546
$\rightarrow {}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$			
$\rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$	42 000		
$\rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$			

Las absorciones obtenidas experimentalmente para el  $\text{Rb}_2\text{FeF}_5$  son muy similares a las del  $(\text{FeF}_6)^{3-}$  lo cual confirma que se tiene  $\text{Fe}^{3+}$  en coordinación octaédrica en este compuesto. Su gráfica de magnetización en función de la temperatura, muestra que el compuesto exhibe comportamiento paramagnético desde los  $3^\circ\text{K}$ , comportamiento muy similar al que exhiben los compuestos  $\text{RbMF}_3$  de este trabajo.

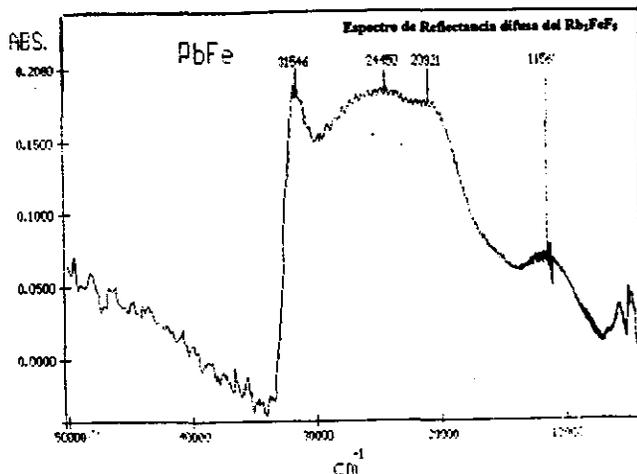
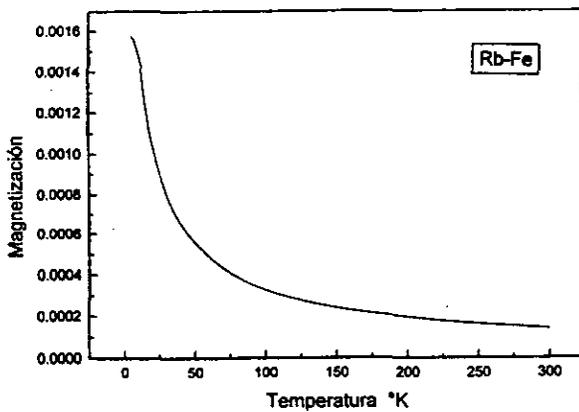
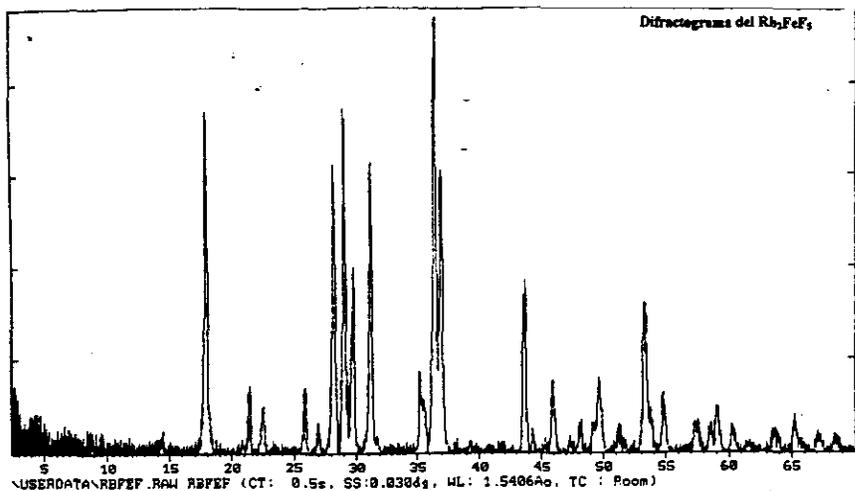


Fig 4.4 Difractograma, Magnetización vs Temperatura, Espectro de reflectancia difusa de  $\text{Rb}_2\text{FeF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$

### Solución Sólida $K_xRb_{1-x}CoF_3$

La serie de soluciones sólidas se preparó para los siguientes valores de x:

a).- Para  $x = 1$  se obtiene  $KCoF_3$ , este compuesto se sintetizó mediante la reacción:



El precipitado obtenido es de color rosa.

Los difractogramas de los compuestos de la solución sólida se muestran en las figuras 4.5, 4.6 y 4.7. Para  $x = 1$  el compuesto que se forma es el  $KCoF_3$  resultó ser fase única, los datos obtenidos de su difractograma son:

d(A)	h k l	$2\theta$
4.071	1 0 0	21.80
2.879	1 1 0	31.00
2.349	1 1 1	38.20
2.0351	2 0 0	44.40
1.8202	2 1 0	50.07
1.6623	2 1 1	55.21
1.4393	2 2 0	64.70

Este difractograma coincide con el de la tarjeta número 18-1006,  $KCoF_3$ , le corresponde el grupo espacial  $Pm\bar{3}m$ , con parámetro de red  $a = 4.0708 \text{ \AA}$

Sin embargo al efectuar el refinamiento de la estructura por el método de Rietveld se obtiene un parámetro de red  $a = 4.0680 \text{ \AA}$ .

La densidad experimental para esta solución sólida tuvo un valor de  $3.71 \text{ g/cm}^3$

b).-  $x = 0.9$   $K_{0.9}Rb_{0.1}CoF_3$

Se preparó de la misma manera que en los casos anteriores, solamente que ahora se preparó la solución de  $KF + RbF$  en las proporciones estequiométricas requeridas.

Al efectuar el refinamiento se obtiene un parámetro de red  $a = 4.0712 \text{ \AA}$ , y los números de ocupación de Rb y K son  $K_{0.93}Rb_{0.07}CoF_3$ .

El difractograma mostró ser fase única, la densidad experimental para esta solución fue de  $3.84 \text{ g/cm}^3$

c).-  $x = 0.8$   $K_{0.8}Rb_{0.2}CoF_3$

No se observan cambios en el difractograma. El refinamiento muestra un parámetro de red  $a = 4.0758 \text{ \AA}$  y números de ocupación de Rb y K :  $K_{0.83}Rb_{0.17}CoF_3$

Resultó ser fase única, la densidad medida para esta solución fue de  $3.90 \text{ g/cm}^3$

d).-  $x = 0.7$   $K_{0.7}Rb_{0.3}CoF_3$

No se observan cambios apreciables en el difractograma. El refinamiento de la estructura muestra un parámetro de red  $a = 4.0801 \text{ \AA}$  y números de ocupación para Rb y K de:

$K_{0.65}Rb_{0.35}CoF_3$  La densidad medida para esta solución fue de  $3.95 \text{ g/cm}^3$  y el difractograma muestra fase única.

e).-  $x = 0.6$   $K_{0.6}Rb_{0.4}CoF_3$

El refinamiento da un parámetro de red  $a = 4.0846$  Å y números de ocupación para Rb y K de:  $K_{0.6}Rb_{0.4}CoF_3$ .

El difractograma muestra una fase única, la densidad experimental obtenida para esta solución es de  $4.03 \text{ g/cm}^3$

f).-  $x = 0.5$   $K_{0.5}Rb_{0.5}CoF_3$

El refinamiento proporciona un parámetro de red  $a = 4.0874$  Å y números de ocupación de Rb y K de:  $K_{0.55}Rb_{0.45}CoF_3$

El difractograma muestra una fase única y la densidad experimental obtenida para esta solución fue de  $4.11 \text{ g/cm}^3$

g).-  $x = 0.4$   $K_{0.4}Rb_{0.6}CoF_3$

En el difractograma se aprecia una fase única, se aprecia una reflexión de mínima intensidad junto a la reflexión ubicada en  $2\theta = 37.7$ , sin embargo es debido a esto que se puede afirmar que para una  $x > 0.4$  se tendrá una mezcla de fases.

El refinamiento muestra un valor de  $a = 4.0897$  Å y números de ocupación de Rb y K de:  $K_{0.42}Rb_{0.58}CoF_3$ .

La densidad obtenida para esta solución fue de  $4.26 \text{ g/cm}^3$

h).-  $x = 0.2$   $K_{0.2}Rb_{0.8}CoF_3$

La reflexión ubicada en  $2\theta = 50.07^\circ$  prácticamente desaparece, así como la de  $2\theta = 21.8^\circ$  disminuye mucho en intensidad. En este difractograma aparecen reflexiones tanto de  $RbCoF_3$  como de  $KCoF_3$ , se presenta claramente una mezcla de fases.

i).-  $x = 0$  Se obtiene el compuesto  $RbCoF_3$ . Los datos obtenidos de su difractograma son:

d(Å)	h k l	$2\theta$
2.922	1 1 0	30.56
2.387	1 1 1	37.70
2.067	2 0 0	43.80
1.687	2 1 1	54.40
1.460	2 2 0	63.70

En general se puede afirmar que se forma una solución sólida sustitucional, en donde el  $K^+$  cuyo radio es de 1.52 Å substituye al  $Rb^+$  cuyo radio es de 1.63 Å (Shannon y Prewitt), para el intervalo  $0.4 \leq x \leq 1$

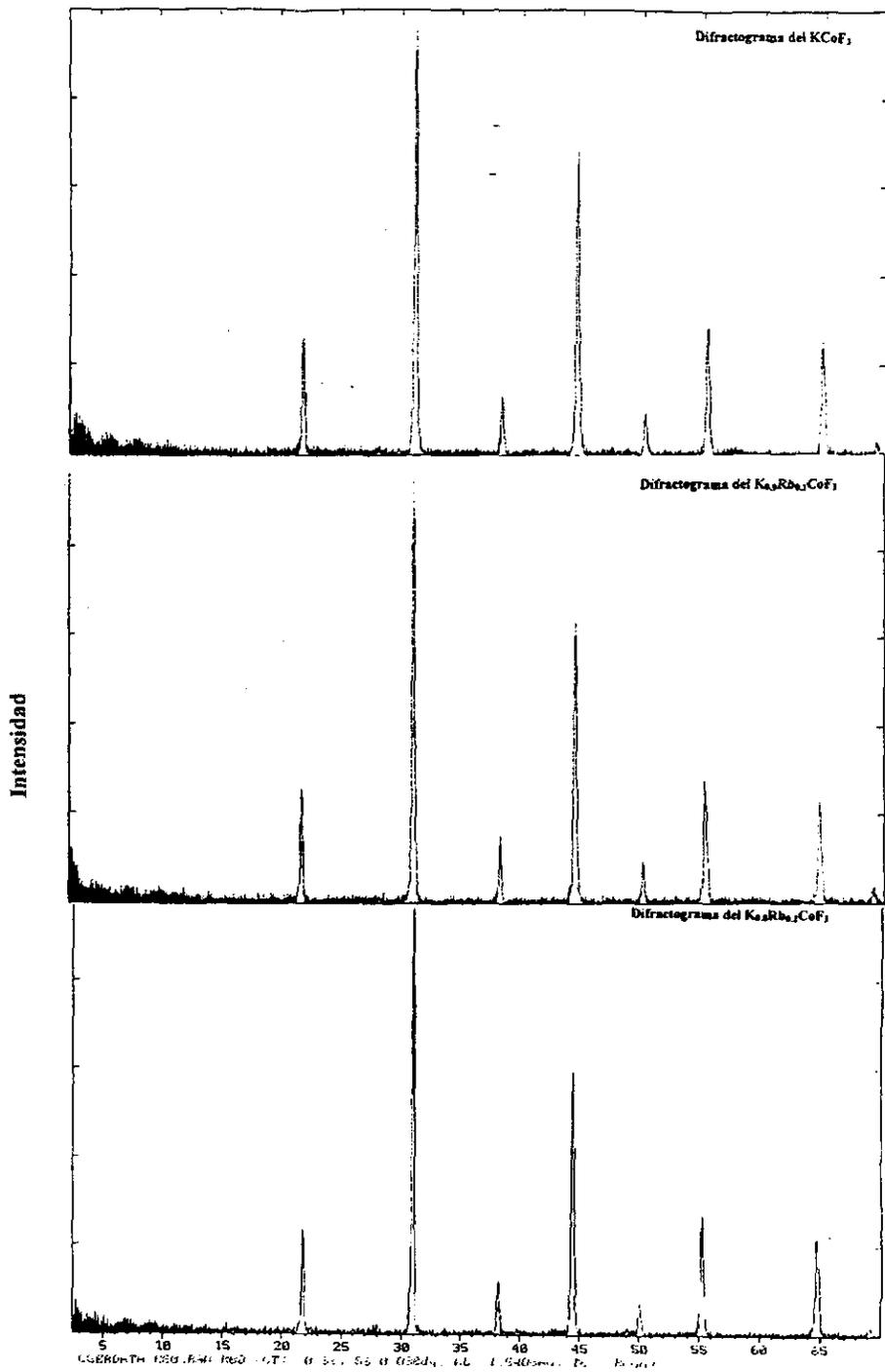
La tabla 4.3 muestra valores de las densidades teóricas y experimentales, así como los parámetros de red para la serie de soluciones sólidas, comprendidas en el intervalo mencionado.

**Tabla 4.3 Propiedades de la solución sólida  $K_xRb_{1-x}CoF_3$**

Solución Sólida $K_xRb_{1-x}CoF_3$	x	parámetro de red $a_0$ (angstroms)	densidad teórica $g/cm^3$	densidad exp. $g/cm^3$
$KCoF_3$	1	4.0680	3.68	3.70
$K_{0.9}Rb_{0.1}CoF_3$	0.9	4.0712	3.76	3.79
$K_{0.8}Rb_{0.2}CoF_3$	0.8	4.0758	3.83	3.87
$K_{0.7}Rb_{0.3}CoF_3$	0.7	4.0801	3.92	3.95
$K_{0.6}Rb_{0.4}CoF_3$	0.6	4.0846	3.99	4.03
$K_{0.5}Rb_{0.5}CoF_3$	0.5	4.0874	4.08	4.11
$K_{0.4}Rb_{0.6}CoF_3$	0.4	4.0897	4.16	4.21

La figura 4.8 a muestra la variación del parámetro de red en función de la concentración expresada en % en mol de  $RbCoF_3$ .

La figura 4.8b muestra la variación de las densidades (teórica y experimental) en función de la concentración expresada en % en mol de  $RbCoF_3$ .



**Fig 4.5** Difractogramas de  $\text{KCoF}_3$ ,  $\text{K}_{0.9}\text{Rb}_{0.1}\text{CoF}_3$  y  $\text{K}_{0.8}\text{Rb}_{0.2}\text{CoF}_3$

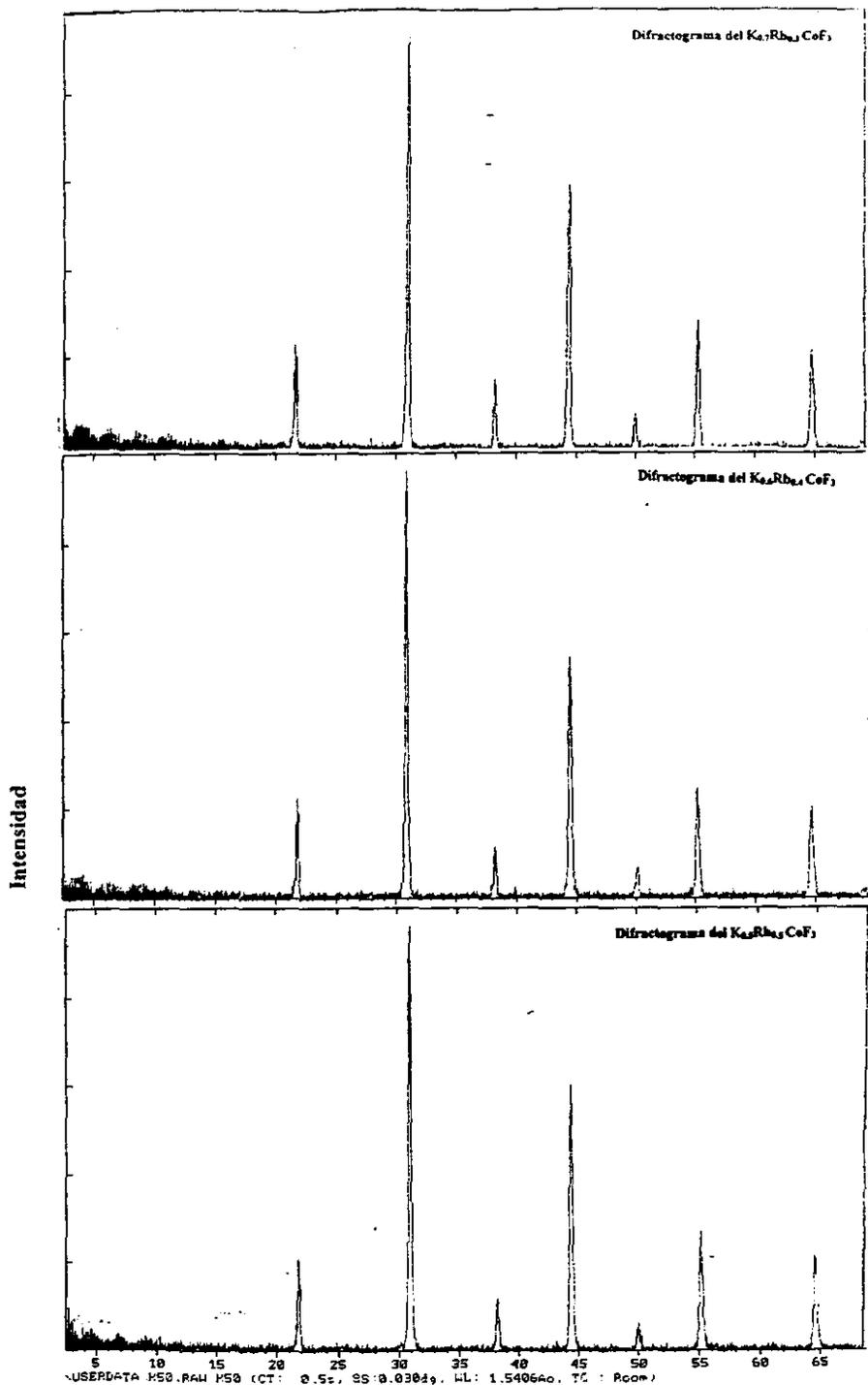


Fig 4.6 Difractogramas de  $K_{0.7}Rb_{0.3}CoF_3$ ,  $K_{0.6}Rb_{0.4}CoF_3$  y  $K_{0.5}Rb_{0.5}CoF_3$

Intensidad

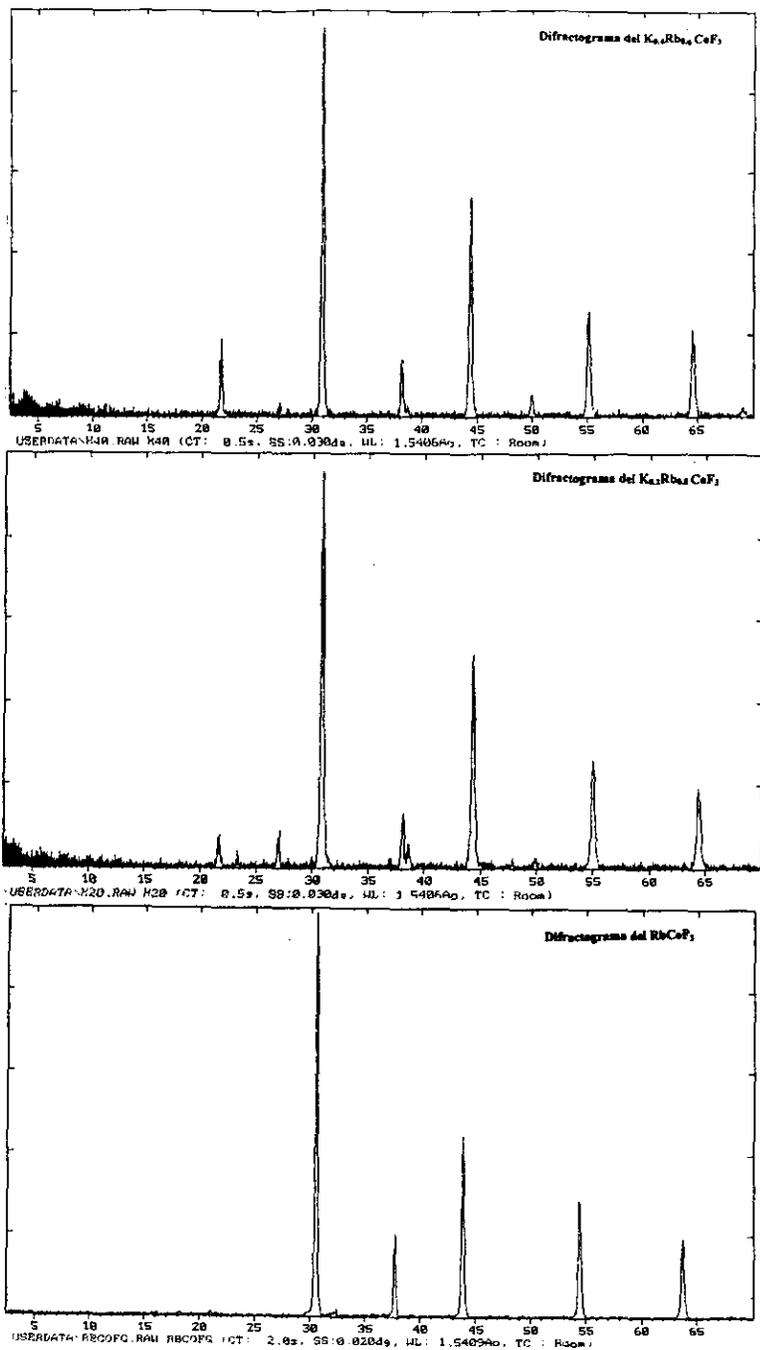


Fig 4.7 Difractogramas de  $K_{0.4}Rb_{0.6}CoF_3$ ,  $K_{0.2}Rb_{0.8}CoF_3$  y  $RbCoF_3$

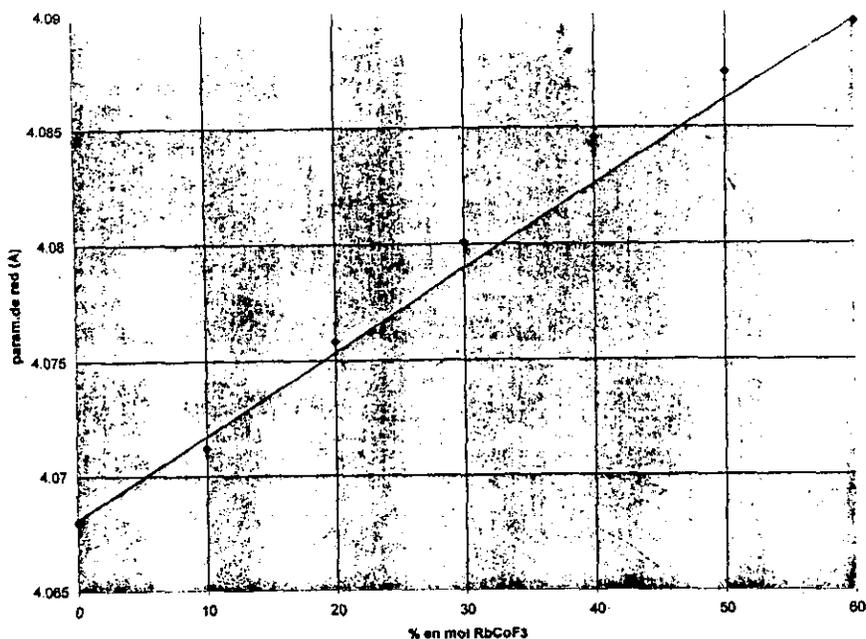


Fig 4.8 a Variación del parámetro de red,  $a_0$  (Å) en función de la concentración (% en mol de  $\text{RbCoF}_3$ ) de la solución sólida  $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CoF}_3$  para  $0.4 \leq x \leq 1$

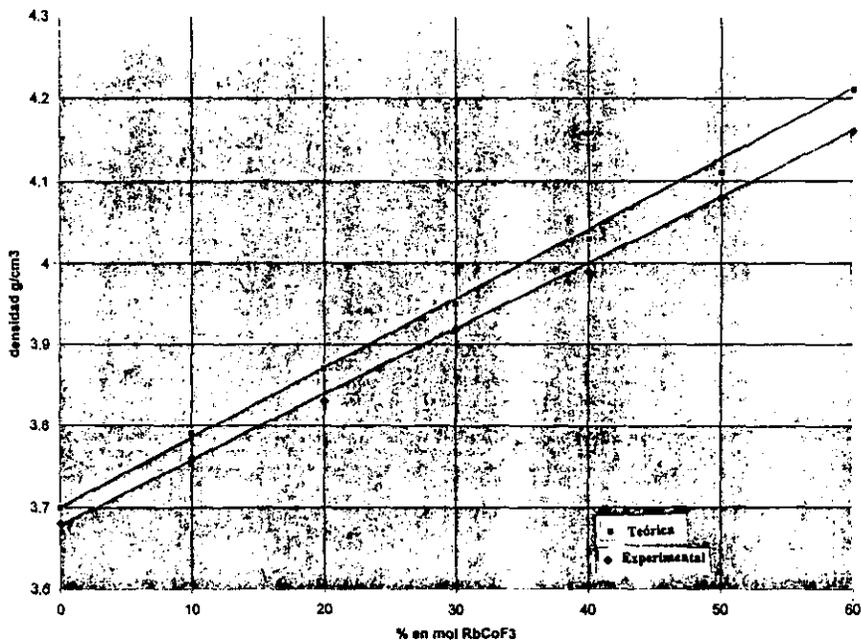


Fig 4.8b Variación de la densidad (teórica y experimental) en función de la concentración (% en mol de  $\text{RbCoF}_3$ ) de la solución sólida  $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CoF}_3$  para  $0.4 \leq x \leq 1$

## Conclusiones

- ◆ Se sintetizaron en forma policristalina los compuestos:  $\text{RbCoF}_3$ ,  $\text{RbMnF}_3$ ,  $\text{RbNiF}_3$ ,  $\text{RbZnF}_3$  y  $\text{KCoF}_3$  por el método de precipitación en solución acuosa. En el caso del  $\text{Fe}^{2+}$  se presentó una oxidación a  $\text{Fe}^{3+}$  obteniéndose el compuesto  $\text{RbFeF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Se identificaron sus estructuras por difracción de rayos X (método de polvos), obteniéndose estructuras isomorfas de perovskitas cúbicas con grupo espacial  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  a excepción del compuesto de Fe cuya identificación corresponde al compuesto  $\text{Rb}_2\text{FeF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .
- ◆ Se determinó el comportamiento paramagnético de estos compuestos para un intervalo de temperatura comprendido entre 3 - 300°K, todos los compuestos mostraron ser paramagnéticos a excepción del  $\text{RbZnF}_3$  que es diamagnético.
- ◆ Se reportan por primera vez los resultados de los espectros electrónicos en la región visible del espectro electromagnético, en donde se corrobora el entorno octaédrico de los metales de transición, lo que concuerda con las estructuras obtenidas.
- ◆ Se obtuvo la serie de soluciones sólidas del sistema  $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CoF}_3$  para  $0 \leq x \leq 1$ , el mecanismo propuesto de solución sólida substitucional se pudo comprobar con medidas de densidad así como con los respectivos difractogramas, obteniéndose el límite de la solución sólida en  $0.4 \leq x \leq 1$ .

## Referencias Bibliográficas

- 1.- Adams D.M.  
*Inorganic Solids. Cap.3* Wiley, 1974
- 2.- Anderson P.W.  
*Phys.Rev.(1959)* 115-121
- 3.- Bersuker, I.B.  
*Electronic structure and properties of transition metal compounds*  
John Wiley & Sons, Inc, 1996
- 4.- Basolo Fred  
*Coordination Chemistry*  
Science Reviews, British Library. 1986
- 5.- Burger K.  
*Coordination Chemistry, Experimental Methods*  
Butterworth, London 1973
- 6.- Cartmell y Fowles  
*Valencia y estructura molecular*  
Ed.Reverté, 1974
- 7.- Cotton F.A. y G.Wilkinson. 1966  
*Advanced Inorganic Chemistry*
- 8.- Cotton F.A.  
*Chemical Applications of Group Theory*  
Tercera Edición. Wiley-Interscience ,1990
- 9.- Daniel P.H. y J.Y. Gesland  
*Physical Review B52. No.13* 1995
- 10.-Dunitz J.D. y L.E.Orgel  
*J.Phys.Chem.Solids* 3(3) 1957
- 11.- Ferguson J.  
*Inorganic Chem.* , 14(1975)

- 12.- Figgis B.N.  
Introduction to Ligand Fields  
Wiley-Interscience, N.Y. 1966
- 13.-Gossard A.C.  
Journal of Applied Physics  
Vol.40 No.3 1969
- 14.- Huheey J.E.  
Inorganic Chemistry, Tercera edición.  
Harper International SI edition, Cambridge, MA , 1983.
- 15.- Hyde B.G y S.Anderson  
Inorganic Crystal Structures  
Wiley-Interscience Pub.1989
- 16.-Jørgensen C.K.  
Absortion Spectra and Chemical Bonding in Complexes  
London: Pergamon 1962
- 17.- Jørgensen C.K.  
Modern aspect of ligand field theory  
North-Holland, Amsterdam, 1971
- 18.- Kassan-Ogly y V.E. Naish  
Acta Cryst.B 1986 307-309
- 19.- Kittel Charles  
Introducción a la Física de Estado Sólido  
ed.Reverté, 1975 Cap.4
- 20.- Knox Kerro  
Acta Cryst.N14 1961
- 21.- Langley R. y K. Schmitz  
Journal of Chemical Education  
Vol 61 N7 ,1984
- 22.- Lever A.B.P.  
Inorganic Electronic Spectroscopy  
Elsevier, 1984 Cap.9

- 23.- Lewis J. R.G. Wilkins  
Modern Coordination Chemistry  
New York.Interscience, 1960
- 24.- Longo J.M. y J.A. Kafalas  
J.Appl.Phys. 40 (3) 1969
- 25.- Machin D.J. y R.S. Nyholm  
Journal Chem.Soc. 1490, 1963
- 26.- McGuire T.R. y M.W. Shafer  
Journal Applied Phys. 39, 1968
- 27.- Noburu Tsukuda  
Journal of the Phys.Soc of Japan  
Vol.33, Núm.4, 1972
- 28.- Orgel L.E.  
An introduction to transition metal chemistry  
Wiley, New York, 1960
- 29.- O.Keeffe M. y B.J. Hyde  
Acta Cryst. B33, 1977
- 30.- Okazaki A.  
Journal of the Physical Soc.of Japan  
Vol.27, No.6, 1969
- 31.- Piña Pérez Cira  
Cuadernos del Posgrado N5, Fac. De Química.UNAM
- 32.- Smart L. y E. Moore  
Solid State Chemistry  
Chapman & Hall. 1992
- 33.- Shannon R.D. y C.T. Prewitt  
Acta Cryst. B25 1969

34.- Sakthivel A. y Young R.A.  
Program DBWS-9006Pc for Rietveld Analysis of X-ray and Neutrons Powder  
Georgia Institute of Technology,Atlanta. 1995

35.- Wells A.F.  
Structural Inorganic Chemistry  
Cap.2 y 7 Oxford, 1988

36.- Weidenborner J.E. y A.L. Bednowitz  
Acta Cryst. B26, 1970

37.- West A.R.  
Solid state chemistry  
John Wiley & sons, LTD, New York, 1984

38.- Wyckoff R.W.G.  
Crystal Structures Vol 3  
Wiley, New York, 1965

39.- Zachariasen W.H.  
Acta Cryst. B 23 1967