

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



"SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NUEVOS
SILICATOS COMPLEJOS"

TESIS PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA
OPTAR AL GRADO ACADEMICO DE MAESTRO EN
CIENCIAS POR:

PRESENTA

BLANCA NAJERA MARTINEZ

CD. UNIVERSITARIA

AGOSTO DE 1989

TM

Z5521

FCQ

1989

N3



1020074663

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



"SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NUEVOS
SILICATOS COMPLEJOS"

TESIS PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA
OPTAR AL GRADO ACADEMICO DE MAESTRO EN
CIENCIAS POR:

PRESENTA

BLANCA NAJERA MARTINEZ

CD. UNIVERSITARIA

AGOSTO DE 1989

TM
Z5521
FCQ
1989
N3



161991

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES

ING. EZEQUIEL CASTILLO PRIETO
DIRECTOR DE LA FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS


LA TESIS ELABORADA POR LA Q.I. BLANCA A. NAJERA MARTINEZ
INTITULADA:

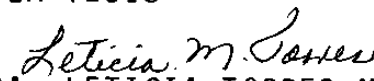
" SINTESIS DE NUEVOS SILICATOS COMPLEJOS "

HA SIDO ACEPTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR AL GRADO
ACADEMICO DE: MAESTRO EN CIENCIAS
ESPECIALIDAD: QUIMICA ANALITICA.

EN VIRTUD DE HABER CUMPLIDO INTEGRAMENTE CON EL REGLAMENTO
DE TESIS VIGENTE.

COMITE DICTAMINADOR DE LA TESIS


DR. ANTHONY R. WEST
Asesor


DRA. LETICIA TORRES M.
Asesor

DR. GABRIEL GOJON ZORRILLA
Sinodal

DR. MARIO H. GUTIERREZ V.
Sinodal

Vo. Bo.


Q.I. ANDRES CERDA ONOFRE

COORDINADOR DE LA MAESTRIA EN CIENCIAS

A:

Mis hijos Alberto Y Gaby con cariño y admiración.

Por comprender que el campo de la investigación requiere de dedicación y tiempo; un - - tiempo que pudo pertenecerles.

PROLOGO

La idea de realizar este trabajo surgió de la necesidad de concluir una etapa de mi preparación profesional como es la de obtener el título de Maestro en Ciencias y de un deseo personal de querer adentrarme al campo de la investigación.

La oportunidad de realizar este trabajo en la Universidad de Aberdeen - Escocia se presentó gracias al apoyo que ésta brinda al equipo de investigación de la Química del Estado Sólido de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, estando al frente del equipo la Dra. Leticia M. Torres de Martínez.

Deseo agradecer a mis asesores Dra. Leticia M. Torres de Martínez - - - (U.A.N.L.) y Dr. Anthony R. West (Universidad de Aberdeen Escocia) por su atinada dirección y la confianza que en todo momento me brindaron.

Asimismo, agradezco al Ing. Ezequiel Castillo Prieto, director de la -- Facultad de Ciencias Químicas, al Q.I. Andrés Cerda Onofre Coordinador de la Carrera de Licenciado en Química Industrial y muy especialmente a mi esposo Ing. Mario A. Quilantán R. por su confianza y apoyo.

También deseo agradecer a la Srita. Ma. del Carmen Flores Carreón por su habilidad y paciencia para realizar este escrito.

INDICE

	PAG.
RESUMEN	1
INTRODUCCION	2
1. EXPERIMENTAL	
1.1 REACTIVOS	7
1.2 PREPARACIONES	8
1.3 TECNICAS	9
1.4 PUNTOS DE FUSION	10
2. ESTUDIOS DEL SISTEMA $Cs_2O-ZnO-SiO_2$.	
2.1 RESUMEN	12
2.2 CONFIRMACION DE LA COMPOSICION DE DOS FASES NUEVAS EN EL SISTEMA $Cs_2O-ZnO-SiO_2$.	14
a. CONFIRMACION DE LA COMPOSICION DE LA FASE I $Cs_2ZnSi_2O_6$.	21
b. CONFIRMACION DE LA COMPOSICION DE LA FASE II $Cs_4ZnSi_3O_9$.	23
2.3 ESTUDIO DEL DIAGRAMA DE FASES EN EL SISTEMA $Cs_2O-ZnO-SiO_2$.	24
a. UNION BINARIA $SiO_2-Cs_2ZnSi_2O_6$	25
b. UNION SEUDOBINARIA " Cs_2SiO_3 " - " $ZnSiO_3$ "	28
2.4 TRIANGULOS DE COMPATIBILIDAD	30

	PAG.
2.5 CRISTALOGRAFIA DE $\text{Cs}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_6$.	35
3. ESTUDIO DE OTROS SISTEMAS.	
3.1 SUSTITUCION EN SISTEMAS HOMOLOGOS.	37
CONCLUSIONES	40
APENDICE	43
BIBLIOGRAFIA	47

RESUMEN

Dos nuevas fases en el sistema $\text{Cs}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$; $\text{Cs}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_6$ (I) y $\text{Cs}_4\text{ZnSi}_3\text{O}_9$ (II), han sido sintetizadas y caracterizadas por *Difracción de Rayos-X en Polvos*. Se hicieron crecer en cristales de I y por cristalografía se determinó que su celda unitaria es ortorrómbica y sus parámetros son $a = 5.4604 \text{ \AA}$, $b = 9.3688 \text{ \AA}$, $c = 9.0221 \text{ \AA}$.

Ambas fases pueden ser preparadas por reacción en estado sólido de Cs_2CO_3 , ZnO y SiO_2 a temperaturas de $800-1100^\circ\text{C}$ para I y $800-900^\circ\text{C}$ para II.

Ambas son termodinámicamente estables pero son algo sensibles a la atmósfera, especialmente II.

Para su síntesis, es necesario tener cuidado con la pérdida de Cs_2O por volatilización a altas temperaturas; los tiempos de calentamiento deben ser tan cortos como la reacción lo permita.

La fase I también puede ser preparada por recristalización de su vidrio: La muestra se llevó a su temperatura de fusión 1300°C y el líquido se enfrió rápidamente formando el vidrio, el cual fué posteriormente cristalizado por calentamiento a $900-1200^\circ\text{C}$ por varias horas.

Se hizo un estudio de varias composiciones en el sistema ternario $\text{Cs}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$, principalmente para ayudar a determinar las composiciones de las nuevas fases I y II.

INTRODUCCION

El silicio elemental es una sustancia cristalina, gris con brillo metálico. Sus elevados punto de fusión, 1410°C y punto de ebullición, 2355°C, confirman la presencia de grandes fuerzas de cohesión dentro del cristal. El silicio posee realmente, la misma estructura cristalina del diamante; sin embargo, el diamante funde a 3500°C. De este dato se puede deducir que los cuatro enlaces que mantienen a cada átomo de silicio en su red cristalina son mucho más débiles que los correspondientes enlaces del diamante. A esto se deben las propiedades intrínsecas semiconductoras del silicio. (1)

Se usa principalmente en la fabricación de artículos tales como diodos, transistores y rectificadores que se usan en los aparatos electrónicos de estado sólido; se usa también en la preparación de productos químicos intermedios; se le encuentra siempre en la cerámica, en el concreto, los ladrillos, el vidrio, los abrasivos y el acero. (1,2).

El silicio se encuentra en la corteza terrestre combinado con el oxígeno en forma de óxidos como el cuarzo y formando silicatos. (3,4).

La investigación de los silicatos por medio de *Rayos X* indica que los minerales pueden clasificarse en grupos bien definidos según las cadenas de SiO_4^{4-} , ejemplo de ello son los Filosilicatos $(\text{Si}_4\text{O}_{10})^{4-}$ cuya-

disposición estructural es en láminas continuas de tetraedros comparti-
tiendo cada uno tres oxígenos como se muestra en la figura 1, donde los
puntos negros representan átomos de silicio y los círculos abiertos -
a los del oxígeno.

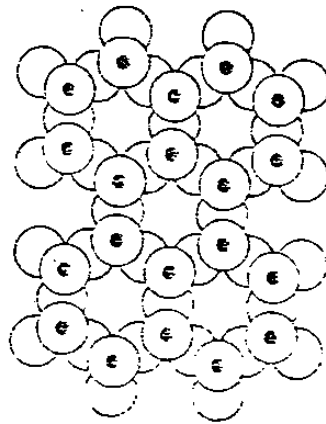


Figura 1

Esta estructura es típica de las micas y otros minerales laminados co-
mo el talco. (5)

El SiO_4^{4-} es la unidad tetraédrica fundamental de todas las estructu-
ras de los silicatos y está constituida por un ión silicio situado en-
el centro y iones oxígeno situados en las cuatro esquinas de un tetra-
edro. Figura 2.

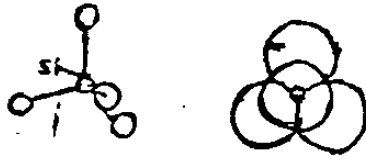


Figura 2.

Cuando todos los oxígenos de un tetraedro son compartidos con otros se forma una estructura tridimensional electricamente neutra como el ejemplo de la figura 1.

En ocasiones, el silicio puede ser substituido por iones de tamaño similar a él cambiando el carácter del mineral. El aluminio es el más común de estos iones resultando aluminosilicatos tales como analcita - $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, polucita, $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ y leucita, KAlSi_2O_6 , los cuales son minerales con estructuras relacionadas que pueden tal vez ser consideradas como miembros del grupo de zeolitas. Dependiendo de la relación $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$ dentro de la estructura, es el tipo de familia formada, - así en las zeolitas antes mencionadas, la relación molar de $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$ es 1:2, en feldspatos ($\text{AlSi}_3\text{O}_8^-$) la relación molar $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$ es 1:3.

Es menos usual encontrar silicatos conteniendo cationes divalentes substituyendo al silicio dentro de la estructura. Tampoco se encuentra en la literatura mucha información sobre silicatos complejos de rubidio y cesio; aunque está reportado un estudio sobre el sistema $\text{A}_2\text{O}-\text{BeO}-\text{SiO}_2$ (A= Rb,Cs) encontrándose nuevos ortosilicatos con estructura ortorrómbica (6,7).

Recientemente se ha reportado una familia de silicatos conteniendo ca-

tiones divalentes con estructura cúbica de las polucitas. (8-15)

El presente trabajo trata del estudio termodinámico del sistema - $\text{Cs}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$ así como la síntesis de nuevos silicatos. También trata del estudio de sistemas relacionados con él, sustituyendo - a los cationes mono y divalentes por otros similares.

1. EXPERIMENTAL

1.1 REACTIVOS :

Los reactivos usados fueron :

SiO_2	(Cristales de cuarzo Aldrich 99.9%)
GeO_2	(Grado electrónico) ó Aldrich 99.9%
K_2CO_3	(M B Lab. Chemicals)
Cs_2CO_3	(Aldrich 99% puros)
Rb_2CO_3	(Aldrich 98% puros)
ZnO	(Hopkin and Williams, Analar)
MgO	(Hopkin and Williams, Analar)
CdO	(B.D.H. grado reactivo)
CuO	(B.D.H. Lab. Chemical Division)
CaCO_3	(B.D.H. Lab. Chemical Division)
NiO	(B.D.H. Lab. Chemical Division)
CoO	(B.D.H. Lab. Chemical Division)

La mayoría fueron secados antes de usarse a una temperatura adecuada. K_2CO_3 , Cs_2CO_3 y Rb_2CO_3 fueron secados a 300°C por un día, ZnO , MgO , CdO , CuO , NiO , CoO fueron secados a $800\text{-}1200^\circ\text{C}$ por 2 ó 3 horas usando crisoles de sílice SiO_2 , GeO_2 y CaCO_3 se usaron tamandolos directamente del frasco.

Se obtuvo un patrón para cada reactivo por *Difracción de Rayos-X en Polvos* usando una Cámara Hågg Guinier Philips con radiación $\text{CuK}\alpha_1$.

Estos patrones fueron conservados como estándares.

1.2 PREPARACIONES

El sistema ternario base del estudio en la presente investigación - está formado por dos óxidos, ZnO y SiO_2 que reaccionan solo a altas temperaturas y un óxido volátil, Cs_2O .

Las preparaciones inicialmente fueron hechas en lotes de 3 a 5 g - mezclando los reactivos en las proporciones adecuadas en crisoles de ágata con acetona para ayudar a una buena homogenización.

El mezclado de reactivos fué continuo por espacio de 20 minutos, suficientes para que toda la acetona se evaporara. Las mezclas se colocaron en crisoles de oro y/o platino y fueron calentadas en muflas eléctricas de 300 a 800°C, subiendo la temperatura lentamente en un lapso de 6 horas para liberar el CO_2 .

Durante la síntesis de las nuevas fases se presentó el problema de la volatilización del Cs_2O .

Para reducir a un mínimo la volatilización del óxido, se prepararon - muestras más grandes (10-15 g) en crisoles tapados determinando la -- pérdida en peso después de cada calentamiento. Se intentó además - - preparar pastillas que fueron cubiertas con polvo de la misma composi ción para evitar la volatilización. Se varió también la temperatura-

y el tiempo hasta lograr las condiciones óptimas de reacción. Es decir, conviene utilizar muestras grandes en crisoles tapados y los - - tiempos de calentamiento deben ser tan cortos como la reacción lo permita.

1.3 TECNICAS

Los productos obtenidos así como las nuevas fases fueron identificados y/o caracterizados por *Difracción de Rayos-X en polvos*.

Para obtener los valores precisos de los parámetros de las celdas unitarias de las nuevas fases se utilizó el Método de Estándar Interno.

Se mezclaron las fases con KCl y las mediciones sobre las películas - fueron realizadas usando un *Microscopio de Transporte*.

Se hicieron crecer cristales de una de las fases por recristalización del vidrio a una temperatura menor que la de su punto de fusión. Se seleccionó uno de tamaño apropiado ($\approx 100 \mu\text{m}$) utilizando un *Microscopio* Optico.

La celda unitaria y el grupo espacial de una de las fases fué determinado por *Difracción de Rayos-X en Cristal Unico*.

De esta manera fueron obtenidos los valores de los parámetros de la - celda.

1.4 PUNTOS DE FUSION

Los puntos de fusión de las nuevas fases se determinaron colocando pequeñas muestras en crisoles de platino calentándolos por tiempos cortos, aproximadamente de 20 minutos, seguidos de un enfriamiento rápido. Se observa visualmente su aspecto físico, comprobándose su fusión por *Microscopía Óptica* y por *Diifracción de Rayos-X en Polvos*. Así se determinó también si las fases fundían congruente-mente ó no.

2. ESTUDIO DEL SISTEMA



2.1 RESUMEN

En el sistema $\text{Cs}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{SiO}_2$ ya ha sido reportada una fase de composición $\text{Cs}_2\text{ZnSi}_5\text{O}_{12}$ con estructura cúbica de las polucitas (8), la cual fué sintetizada por cristalización de su vidrio a 990°C .

En esta investigación se ha continuado el estudio del sistema y se han encontrado dos nuevas fases con composición $\text{Cs}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_6$ (I) y $\text{Cs}_4\text{ZnSi}_3\text{O}_9$ (II), las cuales fueron obtenidas por reacción en el estado sólido a una temperatura de 1100°C para I y 900° para II.

Durante la síntesis hubo pérdida parcial de Cs_2O que ocurre a temperaturas $\geq 800^\circ\text{C}$. Para reducir a un mínimo la volatilización del óxido se utilizaron muestras grandes en crisoles con tapa y tiempos cortos de calentamiento.

Antes de obtener las fases puras se hizo un estudio de varias composiciones en este sistema. En cada uno de los patrones de *Rayos-X en Polvos* de las muestras preparadas se observaban líneas de reflexión constantes a temperaturas mayores de 900°C , evidencia de la presencia de nuevas fases.

De los resultados del tratamiento térmico de las composiciones, se pudo obtener un diagrama de fases parcial del sistema $\text{Cs}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ que se presenta en dos partes; una unión binaria $\text{SiO}_2-\text{Cs}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_6$ y una unión pseudobinaria " Cs_2SiO_3 " - " ZnSiO_3 ".

El estudio de los diagramas de fases es importante ya que presentan-

de una manera sistemática los cambios que ocurren en las mezclas - - cuando son calentadas o enfriadas y cuando se modifica su composi- - ción.

Se estableció un diagrama de fases parciales con una unión binaria - SiO_2 - $\text{Cs}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_6$ y con unión pseudobinaria " Cs_2SiO_3 " " ZnSiO_3 ", en - los que se indica el intervalo de temperatura en el cual las nuevas- fases son estables así como también sus puntos de fusión.

La forma del diagrama indica claramente que I funde congruentemente mientras que II sufre una reacción peritética, lo que indica que - su fusión es incongruente.

2.2 CONFIRMACION DE LA COMPOSICION DE DOS FASES NUEVAS EN EL SISTEMA $\text{Cs}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$.

Uno de los objetivos principales de los experimentos realizados era confirmar la composición de las nuevas fases en el sistema $\text{Cs}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$. Sin embargo, durante el estudio en este sistema se presentó el problema de la volatilización del Cs_2O a bajas temperaturas.

Se llevó un control del peso de las mezclas al inicio y al final del calentamiento, observándose que había una pérdida de peso mayor que la teórica esperada. Se procedió a calentarlas desde 300 hasta 850°C en intervalos de 50 grados y a diferentes tiempos, registrando la pérdida de peso después de cada calentamiento.

De los resultados obtenidos se encontró que el Cs_2O se volatilizaba a 800°C si las muestras eran expuestas a períodos largos de calentamiento (> 8 horas en la mayoría de los casos). Atendiendo a esto, en la síntesis de las nuevas fases se manejaron tiempos cortos de calentamiento, suficientes para completar la reacción y reducir la pérdida del óxido alcalino.

Antes de obtener las fases puras se prepararon alrededor de 18 muestras de diferentes composiciones y en cada una de ellas se podía observar la pérdida del Cs_2O y la presencia en sus patrones de Rayos-X de ZnO , pruebas de que el zinc no había reaccionado completamente.

En cada una de las muestras se observaban nuevas líneas de reflexión constantes a temperaturas mayores de 900°C, evidencia de la presencia de nuevas fases.

En la figura 2.1 se indican las composiciones que fueron preparadas. Los resultados de su estudio por *Difracción de Rayos-X* pueden observarse en la tabla 2.1.

En las composiciones 2 y 7 (I y II respectivamente) no se observa volatilización del Cs_2O ya que la pérdida de peso durante el calentamiento no fue mayor que la teórica esperada y la presencia de ZnO se observó solo a bajas temperaturas ($\approx 800^\circ$), esto se manifiesta por las líneas de reflexión características del ZnO que desaparecen a temperaturas más elevadas. Lo anterior indica que los reactivos reaccionaron completamente y que el equilibrio se alcanzó a temperaturas $> 900^\circ\text{C}$ (tabla 2.1), donde sus patrones de Rayos-X presentaban solo las líneas características de cada una de las fases. A continuación se describe una serie de experimentos que se realizó para confirmar las composiciones de las dos nuevas fases.

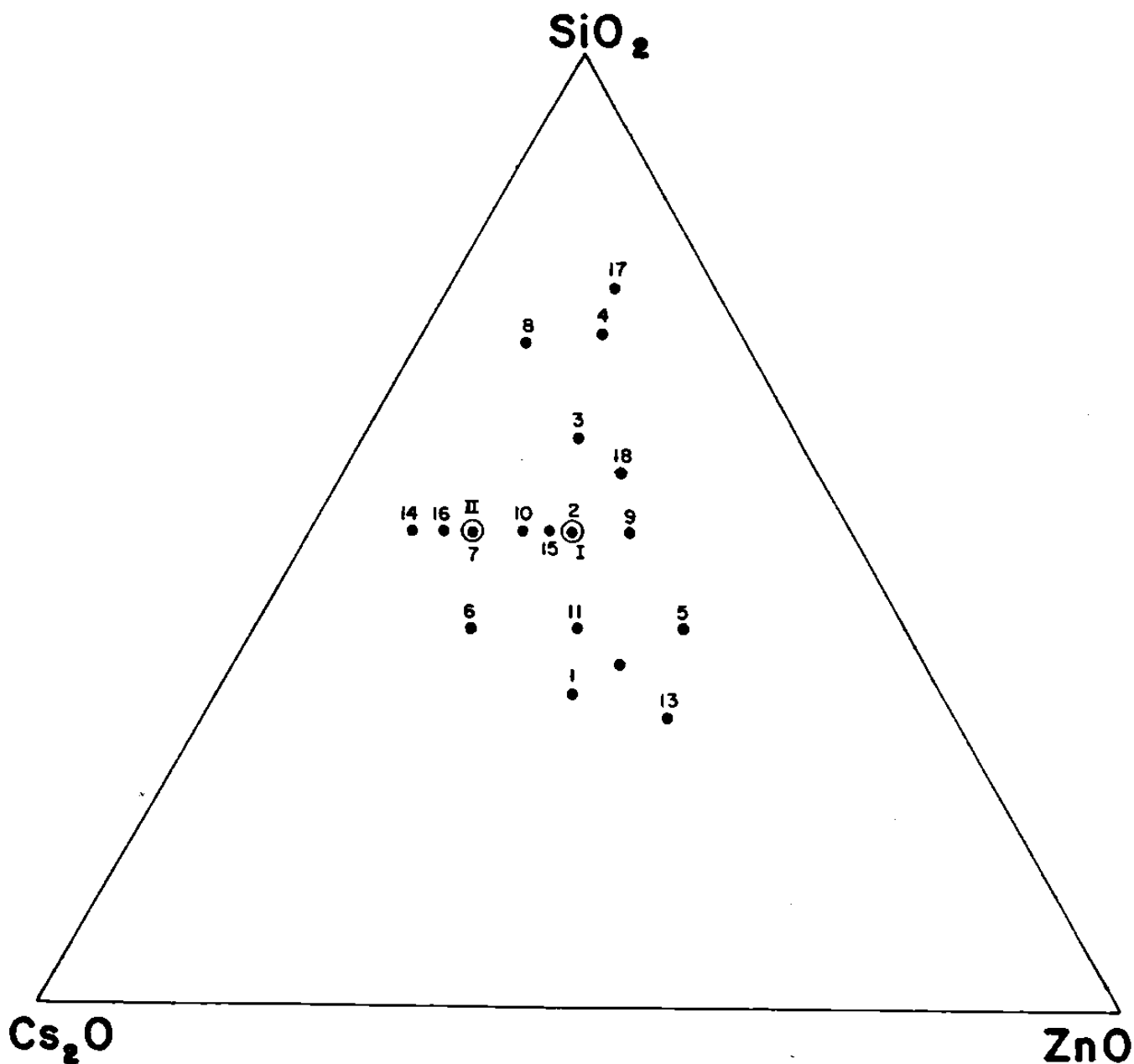


FIGURA No. 2.1

Composición N° 2

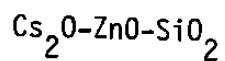
Nueva fase de familia I $\text{Cs}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_6$

Composición N° 7

Nueva fase de familia II $\text{Cs}_4\text{ZnSi}_3\text{O}_9$

TABLA 2.1

RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS A DIVERSAS TEMPERATURAS EN EL SISTEMA



Número	Composición $\text{CS}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ (% molar)	Temperatura °C	Tiempo Hr	Fases Presentes
1	33.3:33.3:33.3	750	8	II + ZnO
		800	0.5	II ^a
		850	0.5	II ^a
		900	0.5	II ^a
		1000	0.5	II + I + ZnO
		1100	0.5	I ^{b,c} + ZnO
		1150 (*)	0.5	Zn ₂ SiO ₄ ^c
		2	25:25:50	800
900	3			I' + ZnO
1000	6			I
1100	6			I
1200	12			I ^b , III
1300 (*)	0.5			vidrio
1300, 1100	12			I + III
1300, 1150	12			I + III
1300, 1165	12			I
3	20:20:60	900	6	I', ZnO, III
		1000	3	I + III
		1100	3	I + III

CONTINUACION TABLA #2.1

4	14.3:14.3:71.4			III
5	20:40:40	800	6	I + ZnO.
		900	3	I + ZnO
		1000	3	I + ZnO
6	40:20:40	700	12	II , I
		800	12	II , I ^a
		800	24	II , I ^a
		900	12	II , I ^a
7	33.3:16.7:50	800	6	II
		900	4	II
		950	0.5	II
		1000	0.5	II + I
		1050	0.5	II (trazas) + I
		1150 (*)	0.5	fundidos + I
8	20:10:70	800	24	I ^{a,b} III
		900	3	I ^{a,b} III
9	20:30:50	800	12	I ^a + ZnO
		900	12	I + ZnO + III
		1000	6	I + ZnO + III
		1100	6	I + ZnO + III

CONTINUACION TABLA 2.1

10	30:20:50	800	12	II + ZnO
		900	4	I + II
		1000	4	I + II
		1250(*)	0.5	ZnO
11	30:30:40	750	12	II ^a
		800	0.5	II ^a
		850	0.5	II ^a
		900	0.5	II ^a
		1000	0.5	II ^a
		1100 (*)	0.5	I + ZnO ^c
12	27.2:36.4:36.4	700	12	II + ZnO
		900	12	II ^b + ZnO
		1200 (*)	0.5	ZnO
13	25:41.66:33:33	700	12	II ^b + ZnO
		900	6	II ^b + ZnO
14	40:10:50	800	24	I ^{a,b} II ^{a,b}
		900	12	I ^{a,b}
15	28:22:50	800	6	I + II
		900	4	I + II
16	38:12:50	800	6	II ^{a,b}
		900	4	II ^{a,b,c}

CONTINUACION TABLA 2.1

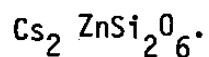
17	10:15:75	900	12	III + $Zn_2SiO_4 + SiO_2$
		950	12	III + $Zn_2SiO_4 + SiO_2$
18	18:26:56	900	12	I + III + ZnO
		950	12	I + III + ZnO

(*) Temperatura de fusión aproximada.

- a) Muestra amarilla, indicando la presencia de ZnO.
- b) Muestra con pérdida de Cs_2O por volatilización.
- c) Probable fusión parcial, presencia de líquido/vidrio; no se comprobó al microscopio.

- I $Cs_2ZnSi_2O_6$.
- I' Fase Metaestable.
- II $Cs_4ZnSi_3O_9$
- III $Cs_2ZnSi_5O_{12}$.

2.2a CONFIRMACION DE LA COMPOSICION DE LA FASE I



Inicialmente se preparó la composición 1, (Tabla 2.1, Figura 2.1), ya que por estudios anteriores se sospechaba pudiera existir una nueva fase con esa composición 1 (8).

Como se puede observar en la tabla 2.1 los productos a diferentes temperaturas siempre contenían ZnO y además se observa un color amarillo de la muestra después del calentamiento, evidencia de que el zinc no había reaccionado completamente.

en las composiciones 12 y 13 se registraron pérdidas de peso en las mezclas, superiores a lo esperado, después de los tratamientos a diversas temperaturas. Además presentaban color amarillo, prueba de la presencia de ZnO libre.

Como el óxido de zinc no reaccionaba totalmente y había pérdida de Cs_2O se consideró preparar las composiciones 2, 3 y 8 ricas en SiO_2 y manteniendo al mínimo la cantidad de ZnO. Las tres composiciones presentaron patrones de Rayos-X similares pero diferentes a las composiciones anteriores como se puede apreciar en la tabla 2.1.

Se detectaron en las composiciones 3 y 8 pérdidas de peso y el color amarillo característico del ZnO (Tabla 2.1). Sus patrones de Rayos-X revelaban, además de la nueva fase, la presencia de $\text{Cs}_2\text{ZnSi}_5\text{O}_{12}$ (III).

El comportamiento de la composición 2 fué muy diferente ya que no hubo pérdida de peso mayor que la esperada y el color amarillo aparecía solo a bajas temperaturas (800-900°C). A más altas temperaturas se logró sintetizar la fase pura ($\text{Cs}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_6$).

Se prepararon las composiciones 9, 10, 15 y 18; se observó que a todas las temperaturas a las que se hicieron reaccionar por estado sólido, sus patrones de Rayos-X revelaban siempre la presencia de la fase nueva mezclada con otras fases, como se puede observar en la Tabla 2.1. Esta información adicional nos ayuda a concluir finalmente que la composición de la nueva fase es $\text{Cs}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_6$ a la cual se le ha llamado fase 1 para distinguirla de la otra fase nueva en el sistema $\text{Cs}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$.

2.2b CONFIRMACION DE LA COMPOSICION DE LA FASE II $Cs_4ZnSi_3O_9$.

Los resultados de *Difracción de Rayos-X* de las composiciones 1, 6, 10, 11 y 15 sugieren la presencia de otra nueva fase.

Las composiciones de mayor interés fueron 10 y 15, ya que las líneas de reflexión que presentaban correspondían únicamente a las dos nuevas fases (I y II), Tabla 2.1, Figura 2.1.

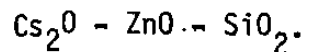
Para determinar la composición de esta segunda fase (II), se prepararon nuevas mezclas con las relaciones molares de $Cs_2O-ZnO-SiO_2$ que se indican en la Tabla 2.1 y que corresponden a las composiciones indicadas como 7, 14 y 16.

Los resultados de *Rayos-X* para las muestras 14 y 16 nos revelan, a todas las temperaturas de reacción, mezclas de fases incluyendo ZnO libre.

En el caso de la composición 7, no se observó la presencia de otras fases así como tampoco hubo pérdida de peso mayor que la esperada. Tabla 2.1, Figura 2.1.

Con los resultados anteriormente mencionados se pudo confirmar la composición de esta nueva fase, $Cs_4ZnSi_3O_9$ (II).

2.3 ESTUDIO DEL DIAGRAMA DE FASES EN EL SISTEMA

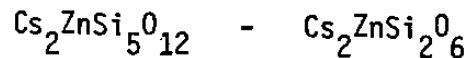


De acuerdo a los resultados obtenidos por *Difracción de Rayos X en Polvos* se ha podido establecer de manera parcial un diagrama de fases representado por una unión binaria $\text{SiO}_2 - \text{Cs}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_6$ y una unión pseudobinaria " Cs_2SiO_3 " - " ZnSiO_3 ".

En este diagrama se indican los puntos de fusión de las nuevas fases así como también la fusión congruente e incongruente de I y II respectivamente.

2.3a UNION BINARIA. $\text{SiO}_2 - \text{Cs}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_6$.

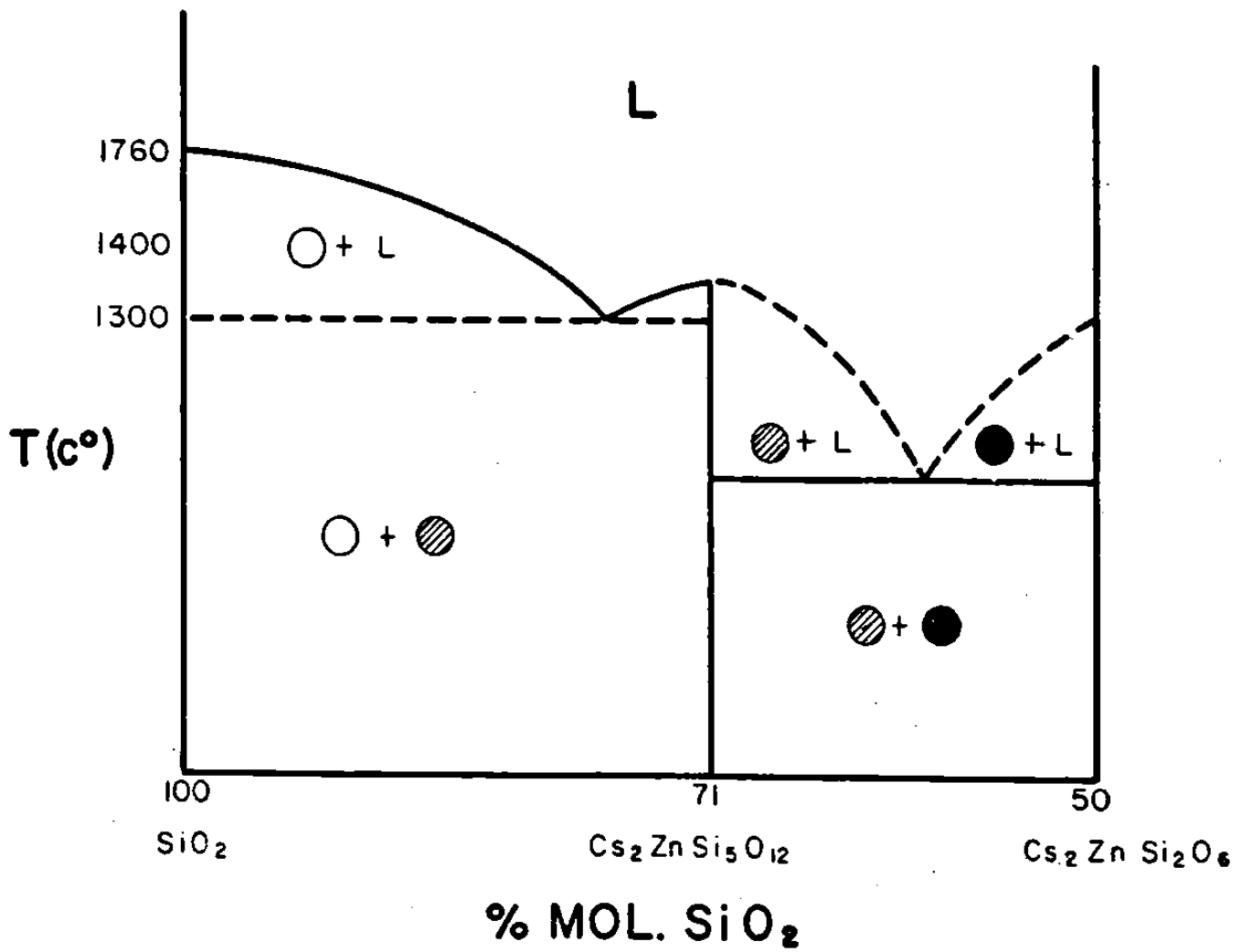
El diagrama de la figura 2.2 muestra esta unión binaria. La parte izquierda del diagrama de la figura ya ha sido reportado (10). La parte de la derecha se presenta como un diagrama de eutéctico simple formado por el sistema binario:



Este último corresponde a una de las fases nuevas encontradas en el sistema $\text{Cs}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$.

Cabe hacer notar que el punto eutéctico no se determinó exactamente por lo que esta parte del diagrama se presenta con línea punteada.

Los resultados de la tabla 2.1 dan una indicación clara de la estructura del diagrama de fases. De acuerdo a esto las composiciones que caen dentro de la unión $\text{Cs}_2\text{ZnSi}_5\text{O}_{12}$ (III) - $\text{Cs}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_6$ (I) al ser calentadas arriba de la temperatura eutéctica deberán dar una mezcla de líquido + III o líquido + I, si las composiciones están a la izquierda o a la derecha del punto eutéctico.



F I G U R A No. 2.2

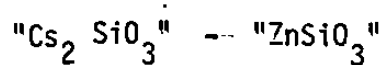
- —→ SiO₂
- —→ Cs₂ZnSi₂O₆
- ◐ —→ Cs₂ZnSi₅O₁₂

DIAGRAMA DE FASES PARCIAL EN EL SISTEMA

**Cs₂O - ZnO - SiO₂
UNION BINARIA**

En el diagrama se indica que si se calienta la fase I a una temperatura de 1300°C pasa a formar un líquido de la misma composición, por lo tanto, I funde congruentemente a $1300 \pm 20^\circ\text{C}$.

2.3b UNION SEUDO-BINARIA



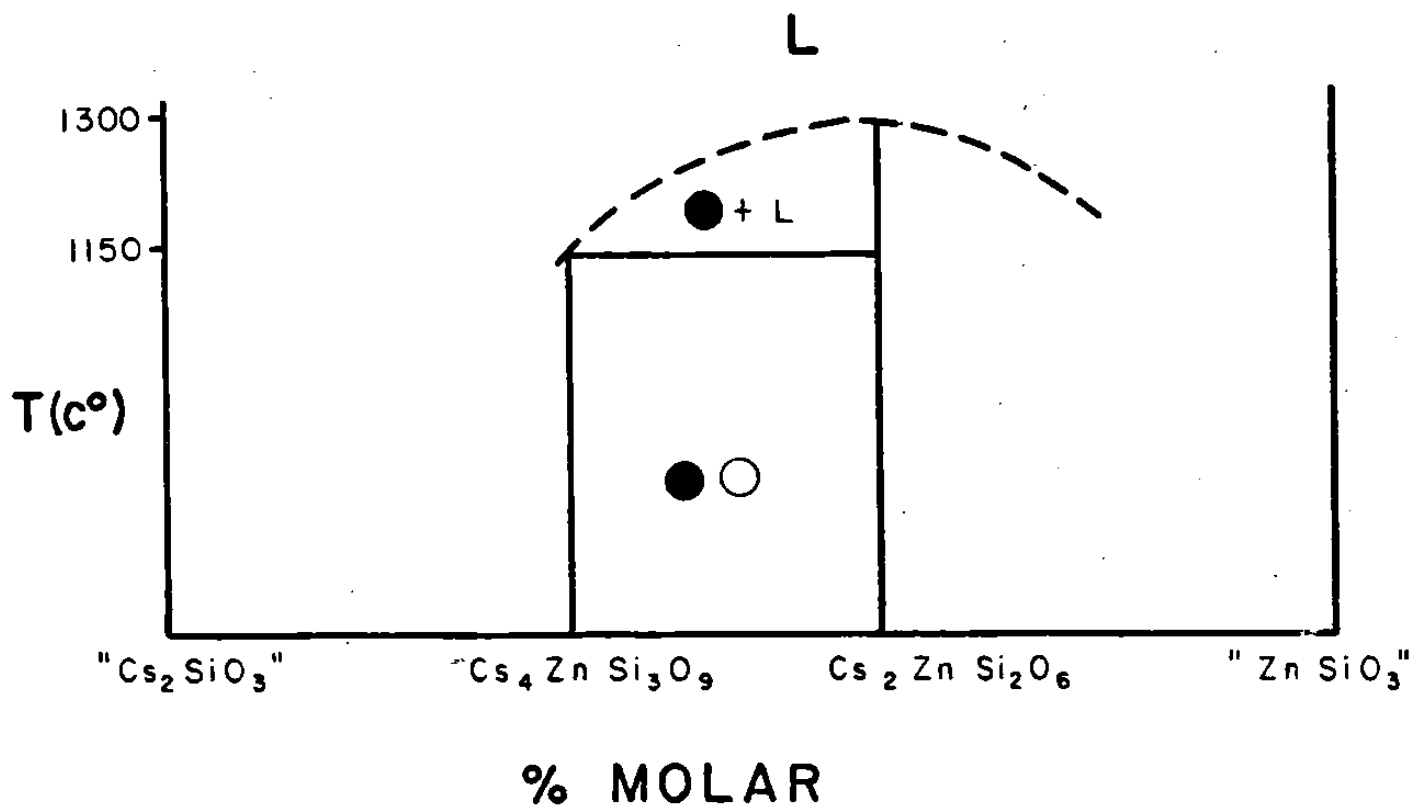
La figura 2.3 presenta esta parte del diagrama en donde la parte central es binaria y esta formada por el sistema:



ambas, fases nuevas sintetizadas a raíz de la presente investigación:

En el diagrama se puede observar la temperatura máxima de estabilidad de la fase II.

Arriba de 1150°C ocurre una reacción peritética en donde II se descompone para dar I y líquido. Esto indica que II funde incongruentemente a 1150 ± 20°C.



F I G U R A No. 2.3

- —→ $Cs_2 Zn Si_2 O_6$
- —→ $Cs_4 Zn Si_3 O_9$

DIAGRAMA DE FASES PARCIAL EN EL SISTEMA

$Cs_2 O - ZnO - SiO_2$
UNION SEUDOBINARIA

2.4 TRIANGULOS DE COMPATIBILIDAD.

Dentro del sistema $\text{Cs}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$ fueron determinados triángulos de compatibilidad a las temperaturas de sub-sólidos.

El trabajo experimental se realizó en un intervalo de temperatura aproximado entre $900-1100^\circ\text{C}$ (Tabla 2.2) dependiendo de la composición.

Se logró cubrir solo una parte del sistema $\text{Cs}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$ (Figura - 4) determinandose seis líneas de estabilidad.

Las líneas de estabilidad resultan de la compatibilidad de las siguientes fases:

a)	$\text{Cs}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_6$	-	$\text{Cs}_2\text{ZnSi}_5\text{O}_{12}$
b)	$\text{Cs}_2\text{ZnSi}_5\text{O}_{12}$	-	ZnO
c)	$\text{Cs}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_6$	-	ZnO
d)	$\text{Cs}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_6$	-	$\text{Cs}_4\text{ZnSi}_3\text{O}_9$
e)	$\text{Cs}_4\text{ZnSi}_3\text{O}_9$	-	ZnO
f)	$\text{Cs}_4\text{ZnSi}_3\text{O}_9$	-	$\text{Cs}_2\text{ZnSi}_5\text{O}_{12}$

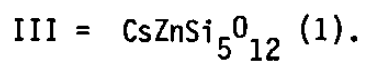
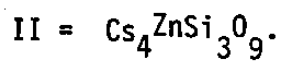
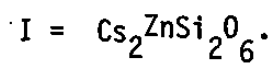
La compatibilidad de las fases anteriores se observó durante el estudio de varias composiciones estratégicamente localizadas (Figura- 2.4).

TABLA 2.2

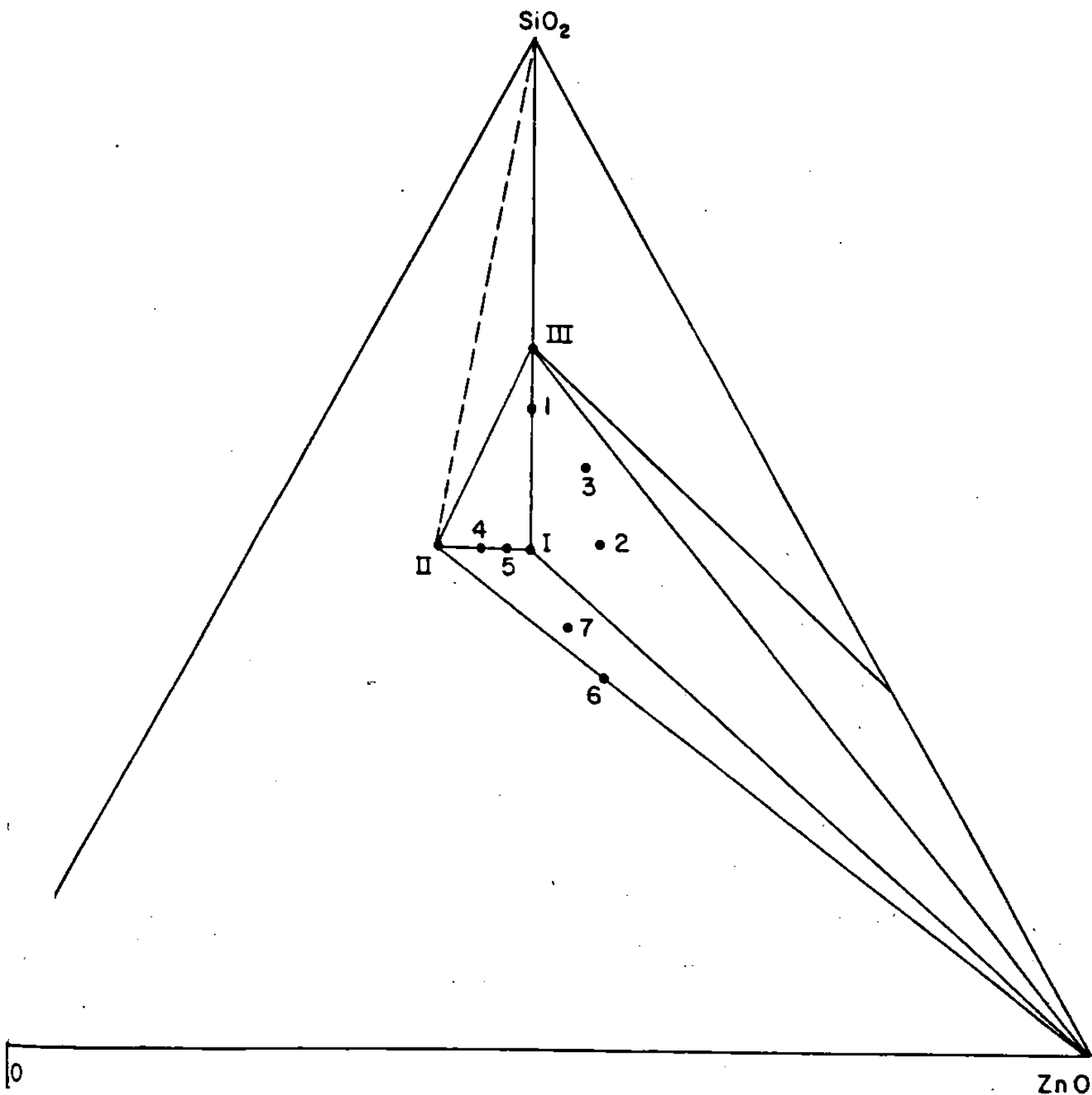
Número	Composición Cs ₂ O:ZnO:SiO ₂ (% molar)	Temperatura °C	Tiempo Hr.	Fases Presentes
1	20:20:60	800	24	I' + ZnO
		900	3	I' + ZnO
		1000	6	I + III
		1100	6	I + III
2	20:30:50	800	12	I' + ZnO
		900	12	I + III + ZnO
		1000	12	I + III + ZnO
		1100	6	I + III + ZnO
3	17:30:53	v-900	12	I
		v-900	12	I + III + ZnO
		v-1000	12	I + III + ZnO
4	30:20:50	800	12	II + ZnO
		800	24	II + I
		900	4	I + II
5	27.5:22.5:50	800	6	I + II
		850	3	I + II
		900	6	I + II

CONTINUACION TABLA 2.2

6	27.2:36.4:36.4	700	12	IIb + ZnO
		900	12	IIb + ZnO
			3	ZnO
7	26:34:40	800	12	II + ZnO
		900	12	II + I + ZnO
		1000	3	II + ZnO + I
			6	I + ZnO



I' = Fase Metaestable



F I G U R A No. 2.4

- I. $\text{Cs}_2 \text{ZnSi}_2 \text{O}_6$
- II. $\text{Cs}_4 \text{ZnSi}_3 \text{O}_9$
- III. $\text{Cs}_2 \text{ZnSi}_5 \text{O}_{12}$

**TRIANGULOS DE COMPATIBILIDAD
PARA EL SISTEMA.
 $\text{Cs}_2 \text{O} - \text{ZnO} - \text{SiO}_2$**

Así, las fases $\text{Cs}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_6$, $\text{Cs}_2\text{ZnSi}_5\text{O}_{12}$ forman una línea de estabilidad según los resultados de la composición 1 ya que en su patrón de polvos están presentes estas dos fases en un intervalo de temperatura de 1000-1100°C como puede observarse en la Tabla 2.2

El estudio de las composiciones 4 y 5 ayudó a determinar la línea de estabilidad formada por las fases $\text{Cs}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_6$ - $\text{Cs}_4\text{ZnSi}_3\text{O}_9$.

El resto de las líneas son así determinadas por las fases presentes en cada una de las composiciones correspondientes de acuerdo a los resultados presentados en la Tabla 2.2.

Las composiciones 2 y 3 revelan en su patrón de Rayos-X la presencia de 3 fases que pueden existir conjuntamente en un intervalo de temperatura de 900-1100°C. Las fases son $\text{Cs}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_6$, $\text{Cs}_2\text{ZnSi}_5\text{O}_{12}$ y ZnO que corresponden a los vértices de un triángulo de compatibilidad como se indica en la Figura 2.4.

Las fases $\text{Cs}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_6$, $\text{Cs}_4\text{ZnSi}_3\text{O}_9$ y ZnO forman otro triángulo de compatibilidad (Figura 2.4) ya que las 3 pueden estar presentes y ser estables a las temperaturas de sub-sólidos en las composiciones que caen dentro del triángulo, como sucede con la 7. Los resultados pueden observarse en la Tabla 2.2

2.5 CRISTALOGRAFIA DE $\text{Cs}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_6$.

Las reflexiones observadas en los patrones de *Rayos X en Polvos* obtenidos para $\text{Cs}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_6$ indican que esta fase no corresponde a un sistema cristalino cúbico y por *microscopía óptica* fue confirmado lo anterior.

Para realizar el estudio cristalográfico se procedió a hacer crecer - cristales de la fase por recristalización de su vidrio a una temperatura más baja que su punto de fusión. Se logró esto satisfactoriamente obteniéndose cristales de más de 100 μ .

Por *Difracción de Rayos X en Cristal Unico* utilizando una cámara de rotación se logró determinar su celda unitaria la cual resultó ser ortorrómbica. Posteriormente se determinaron los parámetros de su celda por el método de estandar interno, mezclando la fase con KCl, - - - (a= 6.2931 Å).

Los valores así calculados son:

$$a= 5.4604 \text{ \AA} , \quad b= 9.3688 \text{ \AA} , \quad c= 9.0221 \text{ \AA} \quad \text{y} \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Hasta ahora no se ha determinado el sistema cristalino al que pertenece la fase II.

3. ESTUDIO DE OTROS SISTEMAS

3.1 SUSTITUCION EN SISTEMAS HOMOLOGOS.

Después de confirmar que las composiciones de dos nuevas fases en el sistema $\text{Cs}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$, son $\text{Cs}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_6$ y $\text{Cs}_4\text{ZnSi}_3\text{O}_9$, fueron estudiados otros sistemas con similares relaciones de radios efectivos de los dos óxidos. El cesio fué sustituido por rubidio y el zinc por: Mg, Co, Ni, Ca, Cu. De estas posibles combinaciones se sintetizaron 5 nuevas fases más con fórmula general $\text{A}_2\text{MSi}_2\text{O}_6$ (I) y $\text{A}_4\text{MSi}_3\text{O}_9$ (II) :-
 $\text{A} = \text{Cs}, \text{Rb}$ y $\text{M} = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Co}$.

Hasta ahora no se han podido sintetizar fases con el resto de los cationes divalentes de mayor tamaño como el calcio; en el caso de níquel su sustitución no fué posible probablemente porque este ión prefiera sitios octaédricos, lo mismo pudiera suceder con el cobre aunque para aseverar tal cosa, son necesarios conocimientos más profundos de su estructura y no solamente de su celda unitaria. Este estudio se está realizando actualmente en la Universidad de Aberdeen, Escocia.

Las nuevas fases se prepararon ya sea por su reacción en estado sólido en proporciones estequiométricas de A_2CO_3 , y MO y SiO_2 o cristalización de sus correspondientes vidrios con la misma composición o por ambos métodos.

La identificación y caracterización de los productos de reacción se hizo por *Difracción de Rayos X en Polvos*.

Se hicieron crecer cristales de la fase $\text{Cs}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_6$ por recristalización de su vidrio a una temperatura más baja de su punto de fusión.

Por *Difracción de Rayos X de Cristal Unico* se determinó que su celda unitaria es ortorrómbica. Para cada una de las nuevas fases de la familia I se determinó los parámetros de sus celdas por el método de estandar interno utilizando KCl, $a = 6.2931 \text{ \AA}$

Hasta ahora no se ha determinado el sistema cristalino de la familia II. Se encontró que todas las fases de la familia I funden congruentemente en un intervalo de temperatura de $1100\text{-}1400^\circ\text{C}$. La fase $\text{Cs}_4\text{ZnSi}_3\text{O}_9$ funde incongruentemente.

Las nuevas fases tanto de la familia I como de la II son termodinámicamente estables pero algo sensibles a la atmósfera, especialmente las fases de la familia II ya que son muy higroscópicas, después de su síntesis deben conservarse en un desecador y a vacío.

Las condiciones de síntesis para cada una de las fases nuevas así como sus puntos de fusión se resumen en la tabla 3 y en el Apéndice.

TABLA No. 3.1
PROPIEDADES DE LAS FASES NUEVAS

Fase:	Condiciones de Síntesis T. (°C)	Tipo de celda	Parámetro de la Celda Unitaria.	P.F. (°C)
$Cs_2ZnSi_2O_6$	i) Reacción en Estado Sólido 1100°C, 6 horas. ii) Recristalización del vidrio a -- 1165°C, 15 horas.	Ortorrómica	a= 5.4604 Å b= 9.3688 Å c= 9.0220 Å	1300 ± 20
$Cs_2MgSi_2O_6$	Recristalización del vidrio a 1380°C, 0.5 horas.	Ortorrómica		1400 ± 20
$Cs_2CoSi_2O_6$	Reacción en Estado Sólido 900°C, 24 horas.	Ortorrómica		1250 ± 20
$Rb_2ZnSi_2O_6$	Reacción en Estado Sólido 950°C, 12 horas.	Ortorrómica		1150 ± 20
$Rb_2CoSi_2O_6$	Reacción en Estado Sólido 1070°C, 0.5 horas	Ortorrómica		1100 ± 20
$Cs_4ZnSi_3O_9$	Reacción en Estado Sólido 900°C, 4 horas.			1050 ± 20
$Cs_4CoSi_3O_9$	Reacción en Estado Sólido 800°C, 15 horas.			

C O N C L U S I O N E S

De acuerdo a la investigación que se realizó en el sistema $\text{Cs}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ se logró sintetizar y caracterizar un grupo de fases formando dos familias de fórmula general $\text{A}_2\text{MSi}_2\text{O}_6$ (I) y $\text{A}_4\text{MSi}_3\text{O}_9$ (II) (A= Cs, Rb y M= Zn, Mg, Co).

Las siete nuevas fases son termodinámicamente estables. Son algo sensibles a la atmósfera en mayor o menor grado, esto se pone de manifiesto por su higroscopicidad y cambio de color al ser expuestas al aire. Las precauciones que deben tomarse durante y después de su síntesis se indican en el Apéndice.

Del estudio del diagrama de fases parcial del sistema $\text{Cs}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ se llega a concluir que las fases $\text{Cs}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_6$ (I) y $\text{Cs}_4\text{ZnSi}_3\text{O}_9$ (II) son estables, así como también que (I) funde congruente, y que por el contrario, (II) sufre una reacción peritética lo que indica que su fusión es incongruente.

Como se puede observar, las familias I y II están formadas por óxidos que tienen similares relaciones de radios efectivos.

Hasta ahora no se han podido sintetizar fases con el resto de los cationes divalentes como el calcio, níquel, cobre.

En el caso del calcio, su relativo gran tamaño impide que pueda fácilmente sustituir en el cristal a cationes relativamente pequeños como

el Mg, Zn y Co, ya que la estructura adoptada por un compuesto particular depende en gran parte del tamaño de los iones.

Por el contrario, en el caso del níquel y del cobre es posible que prefieran ocupar sitios octaédricos dentro del cristal y no tetraédricos como se supone en el caso del Zn, Mg y Co.

El estudio cristalográfico realizado sobre $\text{Cs}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_6$ (I) permitió determinar que es ortorrómbico.

No fué posible hacer el estudio cristalográfico sobre $\text{Cs}_2\text{ZnSi}_3\text{O}_9$ -- (II) en el tiempo en que se realizó la presente investigación, dejándose para un trabajo posterior determinar el sistema cristalino al que pertenece su celda unitaria así como sus parámetros correspondientes.

A P E N D I C E

$\text{Cs}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_6$: Fue preparada por reacción en estado sólido de - - - -
 Cs_2CO_3 , ZnO y SiO_2 a una temperatura de 1100°C . por 6 horas.

También se obtuvo por recristalización del vidrio calentado por 15 --
horas a 1165°C . A su vez a la misma temperatura se logró hacer cre--
cer cristales suficientemente grandes para estudiar su estructura por
Difracción de Rayos-X en Cristal Unico.

Por esta técnica se determinó que su celda unitaria es ortorrómbica y
sus parámetros son $a = 5.4604 \text{ \AA}$, $b = 9.3688 \text{ \AA}$, $c = 9.0221 \text{ \AA}$, - - --
P.F. = $1300 \pm 20^\circ\text{C}$; funde congruentemente.

$\text{Cs}_2\text{MgSi}_2\text{O}_6$: La fase se preparó por reacción en estado sólido a par--
tir de Cs_2CO_3 , MgO y SiO_2 en proporciones adecuadas, calentando la --
mezcla a 1100°C por 12 horas; fué difícil obtenerla pura por este mé-
todo ya que su patrón de Rayos X revelaba líneas adicionales no iden-
tificadas.

La fase pura se obtuvo recristalizando el vidrio de su misma composi-
ción a 1380°C por 0.5 hr. Su celda unitaria es ortorrómbica; sus pa-
rámetros aún no se determinan. Funde congruentemente a $1400 \pm 20^\circ\text{C}$.

$\text{Cs}_2\text{CoSi}_2\text{O}_6$: Esta fase fué preparada mediante reacción en estado sólido
a 900°C por 48 horas. La cinética de reacción es lenta como se --

puede observar en el tiempo que tardó para llegar al equilibrio.

Es algo sensible a la atmósfera por lo que es necesario darle un calentamiento previo a 900°C por 15 minutos antes de su análisis por --

Difracción de Rayos-X.

Los parámetros de su celda, que es ortorrómbica, aún no han sido determinados. Se observó que funde congruentemente a $1250 \pm 20^\circ\text{C}$.

$\text{Rb}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_6$: Se preparó por reacción en estado sólido de Rb_2CO_3 , ZnO y SiO_2 , mezclando en proporciones adecuadas. La muestra se calentó a 950°C durante 12 horas, al cabo de las cuales se observó la fase pura. Es higroscópica, por lo que debe ser secada a 950°C por 15 o 20 minutos antes de ser analizada por *Difracción de Rayos-X*. Funde a $1150 \pm 20^\circ\text{C}$ y su fusión es congruente.

$\text{Rb}_2\text{CoSi}_2\text{O}_6$: Se preparó por reacción en estado sólido a 1070°C por -- 0.5 hrs. Se deben tomar precauciones en su manejo antes y después de su síntesis ya que es sensible a la atmósfera. Funde congruentemente a $1100 \pm 20^\circ\text{C}$.

$\text{Cs}_4\text{ZnSi}_3\text{O}_9$: La fase pura se obtuvo por reacción en estado sólido a 900°C por 4 horas.

Es altamente higroscópica; durante su síntesis se expuso lo menos posible a la atmósfera, conservándola en un desecador y a vacío. No fué posible formar su vidrio correspondiente. Hasta ahora no se ha determinado a que sistema cristalino corresponde. Su punto de fusión es $-1050 \pm 20^\circ\text{C}$ y se observó que funde incongruentemente.

$\text{Cs}_4\text{CoSi}_3\text{O}_9$: Se sintetizó por reacción en estado sólido de sus óxidos correspondientes a 800°C por 15 horas, tomándose las precauciones necesarias durante y después de su preparación ya que es muy higroscópico. No se determinó su punto de fusión y aún no se sabe a que sistema cristalino pertenece.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- 1.- J.E. Huheey. "Inorganic Chemistry" Harper and Son Publishers. New York, 1983.
- 2.- W. T. Huang. "Petrology" Ed. UTEHA 1968. Vol. 1 P.P 83,84.
- 3.- A.R. West. "Solid State Chemistry and its Applications" John - Wiley and Sons Ltd. 1984. Vol. 1 P.P 120, 121, 122.
- 4.- W.A. Deer, R.A. Howie and J. Zussman. "Rock Forming Minerals" , Vol. 4 p.p 276, 338, 351. Ed. John Wiley and Sons, Ltd. 1982.
- 5.- R.G. Wyckoff, "Crystal Structures" Vol. 4, P400, New York - - Wiley 1968.
- 6.- R.A. Howie and A.R. West, Nature, Lond. 259, 473, 1976.
- 7.- R.A. Howie and A. R. West., Acta Cryst. 833, 381-385. 1977.
- 8.- L.M. Torres and A.R. West, Z. Kristallogr., 173, 1-7. 1986.
- 9.- L.M. Torres-Martínez, J.A. Gard, A.R. West. J. Solid State Chem. 51, 100-103. 1984
- 10.- L.M. Torres, J.A. Gard, R.A. Howie, A.R. West. J. Solid State - Chem. 53 , 354-459 1984.

11.- W.H. Taylor, Z. Kristallogr. 95, 1 1963.

12.- Von St. V. Naray-Szabo, Z. Kristallogr. 98, 277 . 1938.

13.- R.E. Newham. Amer, Miner, 52 1515 1967.

14.- H. Strunz, Z. Kristallogr. 95, 1 1963.

15.- H. Strunz, Z. Kristallogr. 95, 1-18 1936.

