

INFLUENCIA DE LAS SUSTITUCIONES ISOMORFICAS EN LOS FACTORES DE ESTRUCTURA DE HIDROXISALES DE Co-Cu; Cu-Zn; Zn-Mg y Mg-Cu.

S. López Andrés, O. García Martínez y A. Ruiz Amil

Instituto de Química Inorgánica "Elhuyar". C.S.I.C. Madrid.

En un trabajo anterior (1) se ha comprobado que cuando se hace una precipitación incompleta de mezcla de soluciones de adecuadas concentraciones de cloruros metálicos bivalentes con hidróxido sódico exento de carbonatos, se observa que se forman hidroxisales dobles en las que existe una sustitución isomórfica variando la estructura de acuerdo con el % de los cationes sustituidos.

O. García Martínez, J. Cano Ruiz y E. Gutiérrez Ríos (2) han encontrado que en la serie Co-Cu se sustituyen isomórficamente un catión a otro, desde el 100% de Co al 100% de Cu. En el caso del Cu-Zn, desde el 100% de Cu en disolución hasta el 30% hay una sustitución isomórfica completa de Cu por Zn, desde el 30% de Cu en disolución y hasta el 5% de este catión se obtienen mezclas de fases cristalinas, y desde el 5% de Cu y hasta el 100% de Zn en disolución se obtiene como fase cristalina única el hidroxiclورو 4/1 de Zn, sin que se efectúe sustitución de Cu por Zn.

En el caso de la serie Zn-Mg encontramos que desde el 100% de Zn en disolución y hasta el 30% se obtiene una sola fase cristalina, la 4/1 de Zn efectuándose en estos márgenes una sustitución de Mg por Zn, desde el 30% de Zn en disolución y hasta el 100% de Mg en disolución se encuentran mezclas de hidroxiclورو 4/1 de Zn y de hidróxido de Mg. En la serie Mg-Cu se da una idéntica situación que en el caso anteriormente citado, haciendo la salvedad de que la estructura que se obtiene es la correspondiente al hidroxiclورو de Cu y la sustitución que se verifica es la de Mg por Cu.

Partiendo de los parámetros de la celdilla unidad, que nos proporciona los trabajos de Wolff (3) (4), Nowacki (5) y Brasseur (6) se han calculado los factores de estructura teóricos de las hidroxisales indicadas, así como la de sus mezclas con las distintas sustituciones isomórficas.

Teniendo en cuenta que las hidroxisales tienen estructura laminar similar al esqueleto de los silicatos, se han calculado las curvas de factores de estructura mediante una serie de Fourier unidimensional a lo largo del eje Z(7), según la expresión:

$$F_Z = \sum_S N_S f_S(r^*) \exp(2\pi i r_Z r^*) = \sum_S N_S f_S(r^*) (\cos 2\pi r_Z r^* + i \sin 2\pi r_Z r^*)$$

donde F_Z es el factor de estructura de la capa, siendo:

$$F_Z^2 = R^2 + I^2$$

$$R = \sum_S N_S f_S(r^*) \cos 2\pi r_Z r^*$$

$$I = \sum_S N_S f_S(r^*) \sin 2\pi r_Z r^*$$

donde f_S es el factor de dispersión atómica, N_S el número de átomos de cada elemento que interviene en la celdilla unidad, r_Z la coordenada según el eje Z de cada elemento que pertenece a dicha celdilla y r^* el espaciado recíproco.

Las curvas obtenidas a partir de estos cálculos nos sirven para identificar la cantidad de catión sustituido isomórficamente si se comparan con las curvas calculadas con los datos experimentales que nos proporcionan los difractogramas de Rayos-X. De esta comparación se puede deducir la fórmula empírica de las hidroxisales en estudio por un procedimiento únicamente estructural.

BIBLIOGRAFIA

1. A. Ruiz Amil, A. Ramírez y O. García Martínez. Anales de R.S.E.F.Q. LXV, 12, 1103 (1969)
2. O. García Martínez, J. Cano Ruiz y E. Gutiérrez Ríos. Anales de R.S.E.F.Q. Anal. Quím. 62 B, 51(1966)
3. P.M. Wolff. Acta Cryst. 6, 359 (1953)
4. P.M. Wolff et L. Walter Jévy. Acta Cryst. 6, 40 (1953)
5. W. Nowacki und J.N. Silverman Z.Krist. 115, 21 (1961)
6. H. Brasseur et J. Toussaint. Bull. Soc. Roy. Sci. Liege 11, 555 (1942)
7. A. Ruiz Amil, A. Ramírez García y D.M.C. MacEwan. Ana. Edat. XXVII, 7-8, 493 (1968)